ВІСТНИК національного технічного університету "хпі"

Сбірник наукових праць Серія «Хімія, хімічна технологія та екологія»

32'2012

Видання засновано Національним технічним університетом «ХПІ»

у 2001 році

Держвидання Свідоцтво Держкомітету з інформаційної політики України КВ № 5256 від 2 липня 2001 року

КООРДИНАЦІЙНА РАДА

Голова Л.Л. Товажнянський, д-р техн. наук, проф.

Секретар координаційної ради

К.А. Горбунов, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф. Є.І Сокіл, чл.-кор. НАН України, д-р техн. наук, проф. Е.Е. Олександров, д-р техн. наук, проф. А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф. М.Д. Годлевський, д-р техн. наук, проф. А.І. Грабченко, д-р техн. наук, проф. В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф. В.Д. Дмітрієнко, д-р техн. наук, проф. І.Ф. Домнін, д-р техн. наук, проф. В.В. Єпіфанов, канд. техн. наук проф. Ю.І. Зайцев, канд. техн. наук, проф. П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф. В,Б. Клепіков, д-р техн. наук, проф. С.І. Кондрашев, д-р техн. наук, проф. В.М. Кошельник, д-р техн. наук, проф. В.І. Кравченко, д-р техн. наук, проф. Г.В. Лісачук, д-р техн. наук, проф. В.С. Лупіков, д-р техн. наук, проф. О.К. Морачковський, д-р техн. наук, проф. В.І. Ніколаєнко, канд. іст. 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. Тимофсев, д-р техн. наук, проф. Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

році РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ Відповідальний редактор М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.

Відповідальний секретар Г.М. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф. Б.І. Байрачний, д-р техн. наук, проф. Л.Л. Брагіна, д-р техн. наук, проф. Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф. Г.І. Гринь, д-р техн. наук, проф. І.М. Демідов, д-р техн. наук, проф. А.М. Каратсев, д-р хим. наук, проф. М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф. О.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.О. Слобідський, д-р техн. наук, проф. Р.Д. Ситнік, д-р техн. наук, проф. Л.Л. Товажнянський, д-р техн.наук, проф. В.І. Тошинський, д-р техн. наук, проф. В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ

61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ» Кафедра кераміки Тел. (057) 707-60-51 e-mail: <u>szelentcov@kpi.kharkov.ua</u> <u>szelentcov@mail.ru</u>

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". Збірник наукових праць. Серія: "Хімія, хімічна технологія та екологія". – Х.: НТУ "ХПІ". – 2012. – № 32. – 191 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 № <u>6</u> від <u>25.05. 2012 р.</u>

ISSN 2079-0821

© Національний технічний університет «ХПІ», 2012

УДК 621.357

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ", *Е.Б. МИШИНА*, аспирант, НТУ "ХПИ"

СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ

В статті розглядається осадження металів на титан та методи активації його поверхні. Наведено теоретичне обґрунтування наводнення поверхні титанових сплавів, а також практичні дані при проведенні випробувань на розрив та вигин. Проаналізовано вплив наводнення на механічні властивості титану.

В статье рассматривается осаждение металлов на титан и методы активации его поверхности. Приведено теоретическое обоснование наводороживания поверхности титановых сплавов, а также практические данные при проведении испытаний на разрыв и излом. Проанализировано влияние наводороживания на механические свойства титана.

The article deals with deposition of metals on titanium and activation methods of surface. The theoretical justification hydrogenation of titanium surface alloys was made an analysis, as well as practical information for conducting tensile tests and fracture. The hydrogenation effects on the mechanical properties of titanium was examined.

Электрохимическое осаждение металлов на титан широко используется в технике с целью придания изделиям из титановых сплавов функциональных свойств (повышение проводимости, износостойкости, твердости и др.). Формирование покрытий на титане осложняется пассивным состоянием поверхности и необходимостью ее активации, сопровождающейся выделением водорода. Взаимодействие титана с водородом зависит от температуры и структуры сплава [1, 2].

На рис. 1 а показан фрагмент диаграммы состояния титан-водород, который свидетельствует о незначительных объемах поглощения водорода титаном при комнатных температурах.

На рис. 1 б показана растворимость водорода в титане, которая при температуре до 50 °C не превышает $0.7 \cdot 10^{-2}$ % (атом.).

Исходя из диаграммы состояния титан-водород и уравнения:

$$\lg C = 6.8 - 1.9 \cdot 10^3 / T,$$

где С·10⁻⁴ – концентрация водорода, % (вес.); Т – абсолютная температура, К. при низких температурах (20 – 50 °С) количество водорода в α -Ті фазе соста-

вляет 0,72·10⁻² % (атом).

В данной работе изучено влияние водорода, выделяющегося при осаждении никеля на титан из хлоридного электролита. Электролизу подвергались электроды площадью 4 см², плотностью тока 5 $A/дm^2$ при температуре 20 – 25 °C. Выход по току водорода составляет 80 %.



растворимость водорода в α-титане (б)

Водород в титане находится в частично ионизированном состоянии. Неионизированные атомы образуют с титаном твердые растворы внедрения. Кристаллическая решетка α -титана имеет два типа пустот: тетрагональные и октаэдрические. Т.к. радиус атома водорода равен 0,041 нм, то они могут размещаться только в октаэдрических пустотах с радиусом 0,062 нм. При никелировании титана в начальной стадии поверхность катода покрывается молекулами водорода, который диффундирует в октаэдрические пустоты кристаллической решетки титана. Исходя из размера атома водорода 0,041 нм и покрытия им всей поверхности катода, в первый момент времени поверхность катода поглощает 1,64·10⁻⁸ см³ водорода, вес которого 1,46·10⁻¹² г.

В процессе электролиза образец покрывается слоем никеля, что препятствует дальнейшему поглощению и диффузии водорода вглубь образца. T.e. в реальных условиях электролиза количество водорода, поглощенное титаном, на 5 – 6 порядков меньше по сравнению с выделившимся водородом.

Таким образом, можно предположить, что поглощение водорода не окажет существенного влияния на изменение физико-механических свойств титана. Для подтверждения этих расчетов было проведено изучение механических свойств методом пластической деформации на разрыв и изгиб [3].

На поверхности титана после обработки и разрыва отсутствуют структурные изменения, характерные образованию гидридов. Структура металла, наблюдаемая при увеличении в 300 раз, для образцов, обработанных в растворах с выделением водорода, не отличается от исходной поверхности.

В таблице приведены данные механических испытаний электродов из титана марки BT-1 на разрыв и влияния наводороживания на эти свойства.

Как видно из таблицы, предел прочности необработанного образца и образцов, подвергавшихся наводороживанию в процессе электролиза, имеют очень близкие значения.

Таблица

N⁰	Материал электрода	Толщина	Испытания на разрыв			Испытания на излом,
		покрытия,	Предел	Относительное	Сила	количество
		МКМ	прочности	удлинение	разрыва	изгибов до
			σ, кгс/мм ²	δ, %	Р, кгс	излома
1	Ti	-	32,5	40	230	3
2	Ті навод.	-	33,7	35	235	2
3	Ti-Ni	4	33,2	38	235	3
4	Ti-Ni-Cu	4	39,4	38	278	3

Механические свойства покрытий титана

Относительное удлинение образцов не изменяется и составляет примерно 40 %. Сила разрыва незначительно возрастает с увеличением толщины покрытия на титане. Таким образом, количество поглощенного водорода не вызывает охрупчивания металла или существенного снижения прочностных характеристик.

Испытания Ті электродов на излом также указывают на несущественные изменения механических свойств титана при никелировании.

При проведении этих испытаний образцы дополнительно подвергались травлению в H₃PO₄ при температуре 120 °C.

Количество изгибов до излома необработанного титана равно 3.

Обработка в H₃PO₄ не оказывает влияния на механические свойства, о чем свидетельствует аналогичное количество изгибов.

При наводораживании поверхности титановых образцов количество изгибов незначительно уменьшается и равно 2.

Такое же количество изгибов получено и при испытании образцов, на которые в процессе электролиза осаждался никель и медь.

Полученные данные свидетельствуют о том, что количество водорода, которое может поглощаться титаном, составляет небольшие величины, а водород, выделяющийся при никелировании, адсорбируется поверхностью, и возможно, его адсорбция вглубь кристаллической решетки не происходит.

Поэтому на основании проведенных расчетов и экспериментов при осаждении никеля толщиной до 5 мкм водород не оказывает существенного влияния на механическую прочность титановых сплавов.

Список литературы: 1. Макквиллэн А.Д. Титан / А.Д. Макквиллэн, М.К. Макквиллэн; [пер. с англ. С.Г. Глазунова]. – М.: Металлургиздат, 1993. – 461 с. 2. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника / Ф.Ф. Ажогин. – М.: Металлургия, 1987. – 735 с. 3. Якименко Г.Я. Техническая электрохимия: учебник в 3 ч. / Г.Я. Якименко, В.М. Артеменко; под ред. Б.И. Байрачного. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – Часть 3: Гальванические производства. – 272 с.

Поступила в редколлегию 18.05.12

УДК 666.762

Т.Б. ГОНТАР, асистент, УІПА, Харків, *С.М. ВИЛКОВ*, канд. техн. наук, приват-проф., УІПА, Харків, *О.Б. СКОРОДУМОВА*, докт. техн. наук, проф., УІПА, Харків, *Я.М. ГОНЧАРЕНКО*, канд. техн. наук, УІПА, Харків

РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕМОНТУ ТЕПЛОВИХ АГРЕГАТІВ

У роботі досліджено вплив хлоридів та фторидів лужних та лужноземельних металів на процес згоряння екзотермічної суміші, що використовується для гарячого ремонту вогнетривких футерівок теплових агрегатів. Розроблено оптимальний склад екзотермічної суміші. Встановлено вплив типу зв'язуючого на ступінь згоряння алюмінію В работе исследовано влияние хлоридов и фторидов щелочных и щелочноземельных металлов на процесс сгорания экзотермической смеси, используемой для горячего ремонта огнеупорных футеровок тепловых агрегатов. Разработан оптимальный состав экзотермической смеси. Установлено влияние типа связующего на степень сгорания металлического алюминия

The influence of alkali and alkaline earth metals chlorides and fluorides on the combustion process of the exothermic mixture used to hot refractory repair of refractory lining has been studied. The optimal phase composition of exothermic mixture has been developed. It is established the effect of binding type on the degree of aluminum combustion.

Вступ.

Ефективність роботи високотемпературних промислових агрегатів у значній мірі залежить від якісного проведення профілактичних і проміжних ремонтів. Використання нових методів гарячого ремонту футерівок теплових агрегатів є найбільш актуальним.

Одним з перспективніших методів гарячого ремонту є високотемпературний синтез, що самопоширюється (СВС), оснований на екзотермічній взаємодії двох або декількох компонентів при згорянні в середовищі окиснювача.

Організація цього процесу здійснюється локальним або об'ємним нагріванням до температур, відповідних до порогу ініціювання реакцій окиснення-відновлення в зоні синтезу.

Температура ініціювання СВС-процесу залежить від фізико-хімічної природи екзотермічної суміші [1].

Оксидна плівка, що утворюється на поверхні частинок алюмінію, ускладнює процес горіння алюмінію.

Відомо [2 – 4], що для спаювання алюмінію та сплавів на його основі використовують як флюси фториди та хлориди лужних та лужноземельних металів.

Тому дослідження впливу різних флюсів на процес видалення оксидної плівки є актуальними.

Метою даної роботи є дослідження впливу різних компонентів, що флюсують, на ступінь згоряння алюмінію в екзотермічних гранульованих сумішах.

Матеріали та методики досліджень.

Для досліджень використовували гранульовані екзотермічні суміші на основі бою периклазохромітової цегли (ГОСТ 10888-93) та алюмінієвої пудри (ГОСТ 5494-95).

Як зв'язуюче використовували рідке скло або клей ПВА.

7

У якості флюсів використовували фториди й хлориди лужних і лужноземельних металів.

Гранули екзотермічної суміші виготовляли з порошку бою периклазохромитової цегли та зв'язуючого (рідкого скла або клею ПВА), після чого їх плакували алюмінієвою пудрою. У зв'язуюче вводили флюсуючі добавки.

Екзотермічні суміші піддавали згорянню у струмені кисню, після чого визначали кількість остаточного алюмінію.

Експериментальна частина.

При введенні добавок лужних та лужноземельних металів в склад екзотермічної суміші в однаковій кількості спостерігалося змінення вмісту остаточного алюмінію в покритті після згоряння суміші.

Залежність вмісту остаточного алюмінію від типу добавки, що флюсує, наведено у таблиці 1.

Таблиця 1

№ п/п	Вид добавки	Вміст остаточного алюмінію, мас. %
1	без добавки	2,97
2	NaF	2,43
3	KF	1,08
4	CaF ₂	1,53
5	CaC1 ₂	1,87
6	MgCl ₂	2,07
7	LiCl	1,98
8	NaCl	2,43
9	KCl	1,89

Вплив добавок в екзотермічній суміші на ступінь згоряння алюмінію

Встановлено, що найбільший вплив на ступінь згоряння алюмінію має фтористий калій, який забезпечує мінімальну кількість остаточного алюмінію в отриманому покритті (рисунок).

Зменшення добавки фториду калію з 5 до 1 мас.% призводе до підвищення кількості остаточного алюмінію (приблизно на 0,72 %), але забезпечує зріст вогнетривкості покриття.

Визначали вплив типу зв'язуючого на ступінь згоряння екзотермічної суміші (табл. 2).



Кількість КF, мас.%

Рис. – Вплив кількості добавки KF на ступінь згоряння остаточного алюмінію

Таблиця 2

№ п/п	Вид зв'язуючого	Кількість КГ, мас. %	Вміст остаточного алюмінію, %		
1	Клей ПВА	-	3,51		
2	Клей ПВА	1	2,03		
3	Рідке скло	-	2,79		
4	Рідке скло	1	1,8		

Вплив різних зв'язуючих на повноту згоряння алюмінію

Встановлено, що використання рідкого скла забезпечує більш ефективне згоряння порошку алюмінію в струмені кисню.

Додаткове використання добавки фториду калію додатково знижує вміст остаточного алюмінію в покритті до 1,8 %.

Таким чином, в результаті проведених досліджень встановлено, що повноту згоряння алюмінію в гранульованій екзотермічній суміші можна збільшити шляхом уведення добавок фторидів і хлоридів лужних і лужноземельних металів.

Найбільш ефективний вплив на повноту згоряння алюмінію надає фтористий калій у комбінації з рідким склом як зв'язуючим гранул екзотермічної суміші. Список литературы: 1. Мержанов А.Г. Твердопламенное горение / А.Г. Мержанов. – Черноголовка: ИСМАН, 2000. – 224 с. 2. Локенбах А.К Окисление высокодисперсных порошков алюминия в неизотермических условиях / А.К Локенбах, В.В. Строд, Л.К. Лепинь // Известия академии наук Латвийской ССР. – 1988. – № 3. – С. 310 – 314. 3. Кудрявцев В.М. Исследование закономерностей горения алюминия / В.М. Кудрявцев // Известия ВУЗов. – 1976. – № 1. – С. 111 – 114. 4. Гуревич М.А. О влиянии пленки окисла на характеристики воспламенения алюминия / М.А Гуревич, Е.С Озеров, А.А Юринов // Физика горения и взрыва. – 1978. – № 4. – С. 50 – 55.

Надійшла до редколегії 15.05.2012

УДК 621.357.7

А.А. МАЙЗЕЛИС, аспирант, НТУ «ХПИ», *Л.В. ТРУБНИКОВА*, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., НТУ «ХПИ», *В.М. СОРОЧИНСКИЙ*, ученик, ХЧ УВК «Вересень», Харьков

ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА НИКЕЛЕ В ПИРОФОСФАТНО-АММОНИЙНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ

Представлені результати дослідження електродних процесів, що відбуваються на Pt и Ni в слаболужному пірофосфатно-амонійному електроліті. Доведено, що швидкість виділення нікелю при збільшенні pH електроліту зростає, а первинне розчинення нікелю в слаболужних розчинах відбувається з утворенням сполук, що пасивують поверхню електроду.

Представлены результаты исследования электродных процессов, происходящих на Pt и Ni в слабощелочном пирофосфатно-аммонийном электролите. Показано, что скорость выделения никеля при увеличении pH электролита увеличивается, а первичное растворение никеля в слабощелочных растворах осуществляется с образованием соединений, пассивирующих электрод.

The results of investigation of electrode processes occurring on the Pt and Ni in the weak alkaline pyrophosphate-ammonium electrolyte are presented. The rate of nickel deposition increases with the increasing of the electrolyte pH. The initial dissolution of nickel in weak alkaline solutions occures by the formation of compounds that leads to the passivation of the electrode.

Вступление. При электролизе щелочных растворов в процессах переработки техногенных отходов и синтеза ряда веществ в качестве нерастворимых анодов используют никелевые электроды [1]. Присутствие в электролите лигандов, образующих комплексы с ионами никеля, может повлиять как на ход целевых анодных реакций, так и на растворимость никелевого анода. Катодный процесс на никелевом электроде в присутствии лигандов является предметом внимания исследователей при осаждении покрытий сплавами и различных нано- и микроламинатов [2, 3].

Методика эксперимента. Исследования проводили в комплексном пирофосфатно-аммонийном электролите состава, моль/дм³: Ni²⁺ – 0,25; $P_2O_7^{4-} - 0,3$; NH₄⁺(NH₃) – 0,875. Циклические вольтамперные зависимости (ЦВА) получали на Pt и Ni электродах со скоростью развертки потенциала 50 мB/с, начиная сканирование потенциалов от стационарного потенциала в катодном направлении, с использованием потенциостата ПИ-50.1. Потенциалы приведены по отношении к насыщенному хлорсеребряному электроду.

Результаты исследований. На платиновом электроде (рис. 1) катодная ветвь циклических вольтамперограмм имеет гистерезис, связанный с изменением свойств подложки для выделения водорода.



Рис. 1. Влияние рН раствора на ЦВА на платине

Вследствие изменения направления сканирования потенциалов при менее отрицательных потенциалах, водород выделяется на платине и при прямом, и при обратном ходе зависимости, не вызывая заметного гистерезиса катодной ветви. В случае более отрицательных потенциалов, выделение водорода происходит при прямом ходе на поверхности платины, а при обратном – совместно с выделением никеля на электроде, покрытом никелем, что существенно расширяет петлю гистерезиса. Наконец, приближение катодной границы сканирования к –1,2 В сопровождается более быстрым перекрыванием поверхности платины слоем никеля, благодаря чему уже в катодном направлении водород выделяется на поверхности никеля, уменьшая гистерезис катодной ветви. Поскольку подкисление раствора способствует облегчению выделения водорода (рис. 1 *a*), а его подщелачивание – выделению никеля (рис. 1 δ), зона гистерезиса при подщелачивании уменьшается. В анодной области потенциалов после катодной границы сканирования, находящейся в области выделения водорода, появляется только пик окисления адсорбированного водорода. Второй анодный пик, расположенный при более положительных потенциалах, появляется после катодной границы сканирования потенциалов в область выделения никеля. В более щелочном электролите, в соответствии с выводами по катодной ветви, на анодном участке ЦВА высота пика окисления водорода снижается, а растворения нике-ля – растет.

При переходе к никелевому электроду (рис. 2, *a*) в катодной области ЦВА-зависимостей, полученных в электролите, имеющем pH 9,2, наблюдаются также 2 группы катодных ветвей, формирующихся на поверхности никеля, окисленной в разной степени.



Рис. 2. ЦВА на никеле

В увеличенном масштабе (рис. 2 б) видно, что соединения никеля, окисленные в первом анодном пике, при изменении направления сканирования потенциалов с анодного на катодное сразу же после этого пика, восстанавливаются до металлического никеля. При увеличении анодной границы сканирования потенциалов наблюдается вторичная пассивация поверхности никелевого электрода и образование оксидов никеля более высокой степени окисления, которые восстанавливаются не до металлического никеля, а совместное выделение никеля с водородом на такой поверхности облегчается по сравнению с предыдущим случаем.

На циклических зависимостях, полученных при различных значениях рН электролита (рис. 3), наблюдаются 2 площадки предельного тока выделения никеля вследствие разряда различных соединений. Высота первой площадки увеличивается при увеличении катодной границы сканирования потенциалов, т.е. зависит от количества никеля, осажденного на поверхности электрода и окисленного при последующем сканировании в анодном направлении, что, по-видимому, связано с образованием адсорбированных соединений (вставки). Высота второй площадки предельного тока воспроизводится при изменении анодной границы сканирования потенциалов, незначительно изменяется с величиной рН.



Рис. 3. Влияние рН раствора на ЦВА на никеле

Увеличение высоты анодных пиков растворения никеля (вставки рис. 3) могут свидетельствовать как об увеличении количества никеля, осаждаемого из электролита, имеющего более высокие значения pH растворов, так и о более высокой допустимой анодной плотности тока первичного растворения никеля при подщелачивании электролита.

Выводы.

ЦВА на платине в пирофосфатно-аммонийном растворе выявили, что скорость выделения никеля при увеличении рН электролита увеличивается, а первичное растворение никеля в слабощелочных растворах осуществляется с образованием пассивирующих электрод соединений.

Список литературы: 1. Алабышев А.Ф. Прикладная электрохимия / [А.Ф. Алабышев, П.М. Вячеславов, А.А. Гальнбек и др.]; под ред. Н.П. Федотьева. – Л.: Химия. – 1974. – 536 с. 2. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / [Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. **3.** *Майзелис А.А.* Электрохимическое формирование медно-никелевых наноламинатов в аммонийно-пирофосфатном растворе / А.А. Майзелис, Б.И. Байрачный, Л.В. Трубникова // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4(2). – С. 42 – 44.

Поступила в редколлегию 02.04.12

УДК 621.357.7

Л.В. ТРУБНІКОВА, 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»

КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЦИНК-НІКЕЛЬ, ОСАДЖЕНИХ З АМОНІЙНО-ГЛІЦИНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ

Представлені результати дослідження корозійної стійкості покриттів сплавом Zn-Ni, отриманих з амонійно-гліцинатного електроліту. Більш від'ємні за потенціал заліза стаціонарні потенціали свіжоосаджених покриттів сплавом цинк-нікель у розчині хлориду натрію свідчить про анодний захист сталевих деталей від корозії, а пасивування поверхні сплаву при зберіганні сприяє підвищенню його корозійної стійкості.

Представлены результаты исследования коррозионной стойкости покрытий сплавом Zn-Ni, осажденных из аммонийно-глицинатного электролита. Более отрицательные, по сравнению с железом, стационарные потенциалы свежеосажденных покрытий в растворе хлорида натрия свидетельствуют об анодной защите стальных деталей от коррозии, а пассивирование поверхности сплава при хранении способствует повышению его коррозионной стойкости.

The results of the corrosion resistance investigation of the Zn-Ni alloy coating, which was deposited from ammonium glycinate electrolyte are presented. The fact, that the stationary potentials of freshly coating in sodium chloride solution are more negative than iron, indicate that the anodic protection of steel parts from corrosion. Passivation of the alloy surface over time contributes to its corrosion resistance.

Вступ. Покриття сплавом Zn-Ni мають антикорозійні властивостi, що відрізняються як від цинкових покриттів, які захищають сталеві деталі анодно, так і від нікелевих, які є більш корозійно стійкими, ніж цинкові [1, 2]. Корозійна стійкість покрить сплавом Zn-Ni залежить від елементного і фазового їх складу, а також від структури. Склад і структура покриття визначаються умовами їх електроосадження, в першу чергу, типом електроліту і параметрами електролізу при його використанні.

Методика експерименту. Покриття сплавом Zn-Ni осаджували при piзних потенциалах з комплексних амонійно-гліцинатних розчинах [3], склад яких наведений у таблиці. Вольтамперограми анодного розчинення покриттів отримували з використанням потенціостату ПІ-50.1 в амонійно-гліцинатному розчині в присутності хлорид-іонів. Корозійну стійкість покриттів визначали поляризаційним методом в 3 %-му розчині хлориду натрію. Значення потенціалів наведено за водневою шкалою.

Таблиця

Склад розчинів					
Номер	Склад розчину, міль/дм ³				
розчину	Zn^{2+}	Ni ²⁺	NH^{4+} (NH_3)	Гліцин	
1	0,006	0,054	0,18	0,18	
2	0,01	0,05	0,18	0,18	
3	0,02	0,04	0,18	0,18	

Результати досліджень. Покриття сплавом цинк-нікель осаджували з електроліту № 3 (табл. 1) на платиновий електрод при різних потенціалах, що відповідають області граничного струму виділення цинку.

Вольтамперограми розчинення у амонійно-гліцинатному розчині для зняття покриттів свідчать, що покриття істотно відрізняються за фазовим складом і при збільшенні поляризації збагачуються нікелем, який розчиняється при більш позитивних значеннях потенціалів (рис. 1).

В процесі анодного розчинення покриттів у розчині хлориду натрію розчинення деяких фаз здійснюється одночасно: при менш позитивних потенціалах розчиняються усі фази, які збагачені цинком, а при більш позитивних – фази, що збагачені нікелем. Сплав, отриманий при потенціалі – 1,1 В у більш кислому електроліті, має одну фазу, збагачену цинком, у більш лужному – дві (рис. 2).

Цікаво відзначити, що корозійні діаграми у розчині хлориду натрію зразків зі свіжоосадженим покриттям сплавом значно відрізняються від корозійних діаграм, отриманих на зразках після їх зберігання в лабораторії впродовж 2-ох діб (рис. 3 *a*). Внаслідок окиснення покриття стаціонарний потенціал зміщується в позитивний бік. Анодна гілка корозійної діаграми свідчить про відсутність фази, більш збагаченої за цинком, а струм корозії зменшується.



Потенціали осадження покриттів, В: *I* – (–1,05); *2* – (–1,1); *3* – (–1,15).





Рис. 2. Поляризаційні залежності в 3 %-му розчині NaCl на сплаві



Потенціал осадження покриття сплавом, В: *a*, 2 б – (–1,1); 3 б – (–1,15). Покриття сплавом: 1*a* – свіжо осаджене; 2 *a*, б – після зберігання. Рис. 3. Корозійні діаграми цинку (1 б), сплаву (*a*, 2 б, 3 б) і нікелю (4 б)

в 3 %-му розчині NaCl

Стаціонарні потенціали Zn-Ni сплавів в розчині хлориду натрію і струми їх корозії займають проміжне положення між величинами, що відповідають цинку і нікелю (рис. 3 δ).

Стаціонарні потенціали покриттів сплавами в розчині хлориду натрію з часом стають позитивнішими через збіднення поверхневого шару більш від'ємним металом – цинком (рис. 4), тобто корозійна стійкість покриттів сплавом з часом зростає.



1, 4-7, 8, 9-3; 2-2; 3-1. pH: 1-2-8,7; 4-7-9,8; 8, 9-7,4.

Рис. 4. Зміна стаціонарних потенціалів сплавів в 3 %-му розчині NaCl

Висновки.

Встановлено, що стаціонарний потенціал свіжоосаджених покриттів сплавом цинк-нікель у розчині хлориду натрію більш від'ємний у порівнянні з потенціалом заліза, що свідчить про анодний захист сталевих деталей від корозії даним покриттям. Корозійні діаграми, отримані на зразках після їх зберігання впродовж 2-ох діб значно відрізняються від корозійних діаграм зі свіжоосадженим покриттям сплавом. Внаслідок окиснення покриття стаціонарний потенціал зміщується в позитивний бік. Анодна гілка корозійної діаграми свідчить про відсутність фази, більш збагаченої за цинком, а струм корозії зменшується. Пасивування поверхні Zn-Ni сплаву при його зберіганні сприяє підвищенню корозійної стійкості покриття.

Список литературы: 1. Ажогин Ф.Ф. Гальванотехника: справ. изд. / [Ф.Ф. Ажогин, М.А. Беленький, И.Е. Галь и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 736 с. 2. Лошкарев Ю.М. Электролитическое цинкование: монография / Ю.М. Лошкарев, В.С. Коваленко. – Днепропетровск: ДДУ, 1994. – 224 с. **3**. *Ілляшенко Ю.В.* Кінетика сумісного виділення цинку і нікелю з розбавлених розчинів / Ю.В. Ілляшенко, Л.В. Трубнікова, В.М. Артеменко // Вісник НТУ "ХПІ". – 2008. – № 33. – С. 27 – 30.

Надійшла до редколегії 02.04.12

УДК 686.2:66

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

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЛОТОВОГО УРОВНЕМЕРА

Вдосконалений лот рівнемір складається з корпусу, в центрі якого закріплений направляючий стержень, а із зовнішнього боку шарнір опорного пристрою трубчастої втулки, встановленої на направляючому стержні з можливістю вільного переміщення.

Усовершенствованный лот уровнемер состоит из корпуса, в центре которого закреплен направляющий стержень, а с внешней стороны шарнир опорного устройства трубчатой втулки, установленной на направляющем стержне с возможностью свободного перемещения.

The improved plumb line of measures a level consists of corps which a guide-bar is fastened in a center, and from exteriority hinge of supporting device of tubular hob, set on a guide-bar with possibility of the free moving.

Известен лотовый уровнемер, содержащий лот, привод, перемещающийся под действием сигнала устройства для натяжения троса, барабан, соединенный с приводом, электрическую схему, обеспечивающую слежение за натяжением троса и. измерительный прибор [1].

Недостатком данного уровнемера является несовершенство конструкции лота, изготовленного в виде полусферы с плоским дном, что, вопервых, не исключает скольжения лота по поверхности сыпучего материала, так как сыпучие материалы имеют угол естественного уклона, и движение лота совместно с материалом, что приводит к отклонению траса, на конце которого закреплен лот, от вертикального положения, не исключает засыпания лота контролируемым материалом, резким изменением натяжения троса в момент достижения лотом поверхности сыпучего материала и резким изменением нагрузки на трос и барабан в процессе реверса двигателя при отрыве лота от поверхности материала, наличие инерции в системе слежения, так как некоторое время двигатель продолжает опускать трос и лот вниз после соприкосновения лота с поверхностью сыпучего материала, провисания троса после соприкосновения лота с поверхностью сыпучего материала и, в результате наличия перечисленных недостатков, к возникновению дополнительной погрешности измерения.

Наиболее близким по технической сути и достигаемому результату, является лотовый уровнемер, который содержит лот, закрепленный на конце гибкой связи и состоящий из порожнего цилиндрического корпуса, закрытого сверху и снизу крышками с центральными круглыми отверстиями, штока, установленного в отверстиях в верхней и в нижней крышках с возможностью перемещения внутри цилиндрического корпуса, груза, закрепленного на штоке в его нижней части, что находится в цилиндрическом корпусе опорного устройства в виде трех пластин из пружинной стали, закрепленных одним концом к низу штока с помощью шарнира, устройство, что фиксирует натяжение гибкой связи, шкив-барабан, соединенный с реверсивным двигателем, преобразователь и измерительный прибор.

Недостатком данного лотового уровнемера является сложность конструкции лота, возможность отклонения троса от вертикали в момент полной ориентации (корпуса лота) на поверхности сыпучего материала, затруднительность сборки и ревизии лота, возможность «заклинивания» конструктивных элементов лота при их резком отклонении от вертикального положения.

Заданием предлагаемой полезной модели является упрощение конструкции лота, минимизация отклонения троса от вертикального положения в момент полной ориентации, исключение возможности заклинивания элементов лота, повышение работоспособности уровнемера и уменьшение погрешности измерения.

Указанное задание за счет того, что у известного лотового уровнемера, который содержит лот, закрепленный на коне гибкой связи, устройство, которое фиксирует натяжение гибкой связи, шкив-барабан, соединенный с реверсивным двигателем, преобразователь и измерительный прибор лот состоит из пустого цилиндрического корпуса, закрытого сверху и снизу крышками с центральными круглыми отверстиями, штока, установленного в отверстиях в верхней и в нижней крышках с возможностью вертикального перемещения внутри цилиндрического корпуса, груза, закрепленного на штоке в его нижний части, что находится в цилиндрическом корпусе, опорного устройства в виде трех пластин из пружинной стали, закрепленных одним концом к низу штока с помощью шарнира, вследствие чего имеют место сложность конструкции лота, возможность отклонения гибкой связи – троса от вертикали в момент полной ориентации корпуса лота на поверхности сыпучего материала, затруднительность сборки и ревизии лота, возможность «заклинивания» конструктивных элементов лота при их резком отклонении от вертикального положения, а в соответствии с предлагаемой полезной моделью лот состоит из корпуса, выполненного в виде стакана, на днище которого и соосно с ним с внутренней стороны закреплен в вертикальном положении направляющий стержень, а с внешней стороны шарнир опорного устройства, трубчатой втулки, свободно перемещающейся по направляющему стержню, верхний конец которой жестко соединен с тросом (с гибкой связью), груза закрепленного на трубчатой втулке и стопорных болтов, закрепленных в верхней части корпуса на равном расстоянии друг от друга на одной горизонтали, что позволяет максимально упростить сборку лота, его ревизию и настройку, уменьшить габариты и вес лота, использовать в конструкции лотового уровнемера двигатель с меньшей мощностью, повысить точность контроля и уровня сыпучих материалов.

Схема предлагаемого уровнемера приведена на рисунке (фиг. 1 и фиг. 2) показан вид лота сверху (по АА).

Предлагаемый лотовый уровнемер содержит контактный элемент – лот, состоящий из корпуса 1 в виде стакана, на днище 2 которого и соосно с ним с внутренней стороны закреплен в вертикальном положении направляющий стержень 3, а с внешней стороны - опорное устройство, состоящее из шарнира 4 и опорных пластин 5, груз 6, закрепленный на трубчатой втулке 7, внутри которой установлен направляющий стержень 3, а верхний конец которой жестко соединен с тросом (гибкой связью) 8, стопорные болты 9, индикатор 10 натяжения троса, преобразователь 11, реверсивный двигатель 12, шкив 13, установленный на валу двигателя, выходной преобразователь 14 и измерительный прибор 15.

При этом днище 2 корпуса 1 лота выполнено из металла, толщина которого больше толщины стенок корпуса и выбрана так, чтобы ее вес составлял примерно 50 % веса корпуса лота, направляющий стержень установлен в центре днища 2 корпуса, трос 8, направляющий стержень 3 и трубчатая втулка установлены соосно, зазор между внутренней стенкой трубчатой втулки и направляющей стенкой составляет примерно 1 мм. Длина направляющего стержня 3 и трубчатой втулки 7 выбрана так, чтобы при полном перемещении груза 6 внутри корпуса 1 часть направляющего стержня 3 находилась внутри трубчатой втулки 7.



Рис. – Схема уровнемера

Работа предлагаемого лотового уровнемера осуществляется следующим образом. До включения уровнемера в работу (пока напряжение не подается на клеммы реверсивного двигателя) лот (1-9) находится в крайнем верхнем положении, на трос 8 действует вес всех составных элементов лота, груз 6 опирается на стопорные болты 9, индикатор 10 воспринимает максимальное натяжение троса. После включения уровнемера в работу (после подачи напряжения на клеммы двигателя 12) вал двигателя начинает вращать шкив 13 по часовой стрелке и опускать лот вниз, до тех пор пока опорные пластины 5, закрепленные на шарнире 4 не достигнут поверхности сыпучего материа-

ла. В этот момент груз 6 начинает перемещаться вниз от стопорных болтов, что приводит к резкому изменению натяжения троса 8, так как вес груза составляет до 50 % веса лота. Резкое изменение натяжения троса воспринимает индикатор натяжения 10, его механический сигнал поступает на вход блока управления 11, который изменяет фазу в управляющей обмотке реверсивного двигателя 12. Шкив 13 начинает вращаться против часовой стрелки поднимая груз вверх до стопорных болтов 9, а затем и весь лот.

Схема измерения может иметь два режима, которые задаются блоком управления 11.

В соответствии с первым режимом лот поднимается до верхней крайней отметки, которая расположена ниже индикатора 10 натяжения троса, после чего двигатель останавливается. Повторный запуск двигателя может осуществляться вручную или через определенный промежуток времени автоматически таймером, расположенным в блоке управления.

В соответствии со вторым режимом при движении вверх лот поднимается на незначительное расстояние от сыпучего материала (например, 10 см), и затем по команде блока управления начинает опускаться вниз. Данный режим позволяет практически непрерывно следить за изменением уровня материала в объекте. Независимо от режимов работы уровнемера момент ослабления троса, вызванный движением груза 6 вниз внутри корпуса 1 (или в момент изменения направления движения, когда лот начинает подниматься вверх, фиксируется выходным преобразователем 14, сигнал которого воспринимается измерительным прибором 15 со шкалой, проградуированной в единицах измерения уровня.

Предлагаемый лотовый уровнемер имеет следующие преимущества перед существующим:

1. Минимизация габаритов (высота лота на 70 % меньше высоты лота прототипа).

2.Существенно упрощается конструкция лота, особенно с позиций сборки, ревизии, настройки.

3. Уменьшение заглубления пластин в сыпучий материал (на мелкозернистых материалах) так как "при первичном" соприкосновении опорных пластин с сыпучим материалом на поверхность материала действует только вес корпуса, который меньше веса груза.

4. Наблюдается уменьшение отклонения троса от вертикального положения, что объясняется, во-первых, "удерживающей" силой груза, вес которого соизмерим с весом корпуса, инерцией движения груза в вертикальном направлении, а высота корпуса лота предлагаемого уровнемера меньше высоты корпуса прототипа на 60 – 70 %.

5. Уменьшение общего веса лота и, что позволяет уменьшить мощность используемого реверсивного двигателя, применять приборный, например, двигатель типа РД.

Список литературы: 1. Шкатов Е.Ф. Основы автоматизации технологических процессов химических производств: учебник для техникумов // Е.Ф. Шкатов, В.В. Шувалов. – М.: Химия, 1988. – 304 с. 2. Пат. на корисну модель 49000 Україна, МПК (2009) G01F 23/14. Лотовий рівнемір / Дубовець О.М., Григорова О.М., Алексєєва І.В.; заявник та патентоутримувач Українська інженернопедагогічна академія. – № u200911309; заявл. 06.11.09; опубл. 12.04.10, Бюл. № 7.

Поступила в редколлегию 26.04.12

УДК 666.31

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, проф., ХНАГХ, Харьков, *А.А. БАРАНОВА*, канд. техн. наук, ст. препадов., ХНАГХ, Харьков, *К.А. БАРАНОВ*, ассистент, УИПА, Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИОННОГО СОСТАВА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО, ПОЛУЧЕННОГО ПО ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ

У статті наведено, розроблений авторами оригінальний підхід вивчення розподілення температур у частках гіпсу, одержаного за двохстадійною технологією, з метою обґрунтування максимального виходу α-форми гіпсового в'яжучого.

В статье приведен, разработанный авторами оригинальный подход изучения распределения температур в частицах гипса, полученного по двухстадийной технологии, с целью обоснования максимального выхода α-формы гипсового вяжущего.

The article shows, the authors developed an original approach of studying the temperature distribution of the particles in the plaster, resulting in a two-stage technology, in order to support the maximum yield of α -form of gypsum binder

Из всех видов гипсовых вяжущих материалов наибольший интерес вызывает α-форма строительного гипса, так как он при достаточно высокой прочности относится к низкотемпературным и наименее энергозатратным видам вяжущих [1 - 3]. Нами разработана оригинальная технология получения высококачественного гипса α -формы с реализацией двух этапов теплообработки гипсового сырья [4]. На первом этапе тепловой обработки в реакторе, который имеет форму усеченного конуса, горячий воздушный поток вносит с широкого конца частицы измельченного гипса и выносит их из реактора через узкое отверстие. Вследствие сужения выходного отверстия реактора создается давление, необходимое для того, чтобы вода из гипса выделялась в жидкокапельном состоянии. На этом этапе частицы обожженного гипса имеют смешанный химический состав и неравномерное распределение температуры по их глубине, что объясняется особенностью технологии обжига, т.к. время пребывания частиц в реакторе в условии высокой температуры и давления составляет секунды. К тому же температура теплоносителя всегда выше, чем температура обжига гипса для реализации процесса нагревания частиц сырья в результате теплопроводности [5].

Таким образом, образуется многофазная структура обожженного гипса, модель которой приведена на рис. 1.



Рис. 1. Модель многофазной структуры частицы гипса после обжига в реакторе

Как показано на рис. 1, на поверхности частицы радиусом R образуется слой безводного гипса (растворимого сульфата кальция) толщиной от R до R_2 , затем слой полуводного гипса от R_2 до R_1 , а в центральная часть зерна представлена исходным двуводным гипсом радиусом R_1 .

Задачей тепловой обработки гипсового сырья является создание условий образования полуводного гипса по всему объему частицы. Для этого молекулы воды, которые выделяются при дегидратации в результате диффузии из центральной зоны, должны попасть в наружный слой, чтобы в нем произошла реакция образования полуводного гипса. Это возможно в случае перераспределения температуры в частице, для чего в технологической схеме и пре-

дусмотрена камера томления, которая выполняет функцию второго реактора. Для оптимизации процесса тепловой обработки в камере томления были проведены исследования по выравниванию химического состава гипса в зависимости от времени обработки и фракционного состава обожженного материала. Результаты изменения модификационного состава различных фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1

Модификационный состав фракций гипса при различном времени пребывания в камере томления

Диаметр частиц гипса, мм	Время пребывания в камере томления т, мин.	CaSO ₄ ·0,5H ₂ O, % по массе	CaSO _{4 раств.} , % по массе	CaSO ₄ · 2H ₂ O, % по массе	CaSO _{4 нераств.} + примеси, % по массе	Всего %
	0	79,4	14,5	4,8	1,3	100
	5	87,7	8,3	2,8	1,2	100
0.04	10	90,3	6,3	2,1	1,3	100
0-0,4	15	91,8	5,4	1,8	1,0	100
	20	92,4	4,9	1,6	1,1	100
	25	92,0	5,3	1,8	0,9	100
	0	68,9	22,4	7,5	1,2	100
	5	75,1	17,8	5,9	1,2	100
01 06	10	80,1	14,2	4,7	1,0	100
0,4 - 0,0	15	85,5	10,2	3,4	0,9	100
	20	90,3	6,4	2,1	1,2	100
	25	90,3	6,6	2,2	0,9	100
	0	57,6	30,9	10,3	1,2	100
	5	65,3	25,0	8,3	1,4	100
06 08	10	74,8	18,1	6,0	1,1	100
0,0 - 0,8	15	82,0	12,7	4,2	1,1	100
	20	90,6	6,2	2,1	1,2	100
	25	91,0	6,2	2,1	0,8	100
	0	24,8	55,7	18,6	0,9	100
	5	37,5	46,2	15,4	0,9	100
0.9 1	10	56,4	32,0	10,7	1,0	100
0,8 - 1	15	74,7	18,0	6,0	1,3	100
	20	88,6	7,9	2,6	0,9	100
	25	88,5	8,0	2,7	0,9	100

Гипс на выходе из камеры томления подвергался рассеву на четыре фракции. Первая фракция – частицы диаметром менее 0,4 мм; вторая фракция – частицы диаметром 0,4 – 0,6 мм; третья фракция – частицы диаметром 0,6 – 0,8 мм; четвертая фракция – частицы диаметром 0,8 – 1,0 мм.

На рис. 2 – 5 представлено изменение модификационного состава отдельных фракций в зависимости от времени пребывания в камере томления.

Наиболее значительные изменения модификационного состава наблюдаются в крупных частицах (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость модификационного состава гипса от времени пребывания частиц диаметром 0,8 – 1 мм в камере томления:

1 - CaSO₄·0,5H₂O; 2 - CaSO_{4 раств.}; 3 - CaSO₄·2H₂O; 4 - CaSO_{4 нераств.} + примеси

Количество CaSO₄·0,5H₂O в крупных частицах изменяется от 24,8 % до 88,5 % за счет гидратации растворимого ангидрита и уменьшение его в пределах от 55,7 % до 8 %. Уменьшение двуводного гипса в результате его дегидратации и перехода его в полуводный гипс изменяется от 18,6 % до 2,6 %.

Изменения модификационного состава в частицах 0,6 - 0,8 мм показаны на рис. 3. В соответствии рис. 3 количество CaSO₄·0,5H₂O в частицах диаметром 0,6 - 0,8 мм изменяется от 57,6 % до 91,0 %. Уменьшение растворимого ангидрита наблюдается в пределах от 30,9 % до 6,2 %. Уменьшение двуводного гипса в результате его дегидратации и перехода его в полуводный гипс изменяется от 10,3 % до 2,1 %.

На рис. 4 наблюдаются более быстрое преобразование исходного модификационного состава частиц гипса диаметром 0,4 – 0,6 мм за счет особенности способа обжига, т.е. различного времени пребывания частиц гипса в конусообразном реакторе.





 $1 - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O; 2 - CaSO_4$ раств.; $3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O; 4 - CaSO_4$ нераств. + примеси



Рис. 4. Зависимость модификационного состава гипса от времени пребывания частиц диаметром 0,4 – 0,6 мм в камере томления:

 $1 - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O; 2 - CaSO_4$ раств.; $3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O; 4 - CaSO_4$ нераств. + примеси

Время пребывания частиц маленького размера в реакторе обжига составляет сотые доли секунды. За счет малой теплопроводности гипса, большого температурного градиента и давления после термообработки в реакторе количество CaSO₄·0,5H₂O составляет 79,4 %. После пребывания таких частиц в камере томления количество $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O$ приблизительно соответствует 92 %.

В соответствии с данными табл. 1 и рис. 2 – 5 после обжига частиц гипса в конусообразном реакторе количество молекул CaSO₄·0,5H₂O составляет 58 %. При пребывании в камере томления мелких частиц диаметром 0 – 0,6 мм химический состав усредняется быстрее, достаточно 12 минут для получения 88 % CaSO₄·0,5H₂O. Для более крупных частиц время теплообработки в камере томления составляет 20 – 25 минут. Количество полуводного гипса изменяется от 68,9 % до 90,3 %.

Усредненный модификационный состав обожженного гипса по двухстадийной технологии представлен в табл. 2.

Таблица 2

Модификационный состав гипса				
Химический состав пробы вяжущего после обжига	Содержание, %			
CaSO ₄ ·0,5H ₂ O	90			
CaSO _{4 раств.}	7			
CaSO ₄ ·2H ₂ O	2			
CaSO _{4 нераств.} + примеси	1			
Всего	100			

Молификационный состав гипса

Активные модификации: CaSO₄·0,5H₂O и CaSO_{4 раств.}, их сумма составляет 97 %; негидратированные: CaSO₄·2H₂O и CaSO_{4 нераств.} + примеси, их сумма составляет 3 %, что подтверждает высокое качество полученного вяжущего.

Относительно малые изменения модификационного состава наблюдаются в мелких частицах гипса диаметром 0 – 0,4 мм (рис. 5.).

Итак для получения качественного продукта в виде гипса α-формы необходимо проводить процесс обжига так, чтобы частички гипса по всему объему состояли из молекул $CaSO_4 \cdot 0.5H_2O_2$.

Данные, полученные с помощью физико-механических методов исследования, подтверждают, что при применении двухстадийной технологии обработки гипса образуется α-форма гипсового вяжущего, которое отвечает тенденциям производства и применения строительных материалов на основе сульфата кальция.



Рис. 5. Зависимость модификационного состава гипса от времени пребывания частиц диаметром 0 – 0, 4 мм в камере томления:

 $1 - CaSO_4 \cdot 0,5H_2O; 2 - CaSO_4$ раств.; $3 - CaSO_4 \cdot 2H_2O; 4 - CaSO_4$ нераств. +примеси

Список литературы: 1. Ферронская А.В. Гипс: эколого-экономические аспекты его применения в строительстве / А.В. Ферронская // Строительные материалы. – 1999. – № 4. – С. 13 – 15. 2. Балдин В.П. Совершенствование производства гипсовых вяжущих материалов / В.П. Балдин, А.Е. Грушевский, С.А. Погорелов // ВНИИЭСМ. – 1989. – Вып. 2. – (Серия 8 «Промышленность стеновых материалов и местных вяжущих». – 96 с. 3. Гордашевский П.Ф. Производство гипсовых вяжущих из гипсосодержащих отходов / П.Ф. Гордашевский, А.В. Долгарев. – М: Стройиздат, 1983. – 360 с. 4. Патент № 31289 Україна, МПК СО4В 11/00. Спосіб випалу гіпсу у завислому стані при підвищеному тиску / О.В. Кондращенко, А.А. Баранова, В.І. Бабушкін, А.М. Баранов; заявники та патентовласники О.В. Кондращенко, А.А. Баранова, В.І. Бабушкін, А.М. Баранов; заявл. 02.02.06; опубл. 10.04.08, Бюл. № 7. 5. Кондращенко Е.В. Исследование перераспределения температуры внутри частиц обожженного гипса в камере томления / Е.В. Кондращенко, А.Н. Баранов, А.А. Баранова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 13. – С. 24 – 30.

Поступила в редколлегию 28.03.12

УДК 621.357

М.Д. САХНЕНКО, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», *О.І. ІЛЬЇНСЬКИЙ*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», *С.І. ЛЯБУК*, канд. техн. наук, доцент, НТУ «ХПІ», *О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА*, канд. техн. наук, наук. співроб., НТУ «ХПІ», *Г.О. ДАНИЛЕНКО*, магістр, НТУ «ХПІ»

ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЇ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ МІДІ ТА ЇЇ МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

Наведено результати дослідження електросинтезу композиційних плівок на основі міді з кислого електроліту з варійованим вмістом дисперсної фази. Для усунення агрегації частинок проводили обробку суспензій з використанням диспергатора. Встановлено, що включення ультрадисперсної фази в мідну матрицю сприяє формуванню плівок, механічні характеристики яких значно перевищують показники мідної фольги, отриманої за аналогічних режимів.

Приведены результаты исследования електросинтеза композиционных пленок на основе меди из кислого электролита с варьированным содержанием дисперсной фазы. Для устранения агрегации частиц провозили обработку суспензий с использованием диспергатора. Определено, что включение ультрадисперсной фазы в медную матрицу способствует формированию пленок, механические характеристики которых значительно превышают показатели для медной фольги, полученной при аналогичных режимах.

The investigations results of composite foiling cooper films with ultrasmall aluminium oxide powder particles various consentration in asid electrolyte were present. The prelimitary syspense processing was carry out for amalgamation prevent. The ultrasmall aluminium oxide powder particles including further to films forming with mechanical properties considerable exceed such values for cooper foil exceeded by analogy regime.

Особливий інтерес до композиційних матеріалів і покриттів з'явився в останні десятиліття у зв'язку з ростом вимог до рівня експлуатаційних властивостей матеріалів, що працюють в умовах агресивних середовищ, тертя й зношування. Усе більш активно досліджуються композиційні електрохімічні покриття (КЕП), модифіковані ультрадисперсними частинками, включення яких у металеву матрицю дозволяє отримувати матеріали, що перевершують за функціональними властивостями існуючі аналоги [1].

Електрокінетичні явища широко використовують в техніці й наукових дослідженнях. Одна з найважливіших областей їх застосування – нанесення покриттів на різні поверхні електрофоретичним методом. Отже розробка

ефективних і економічних способів одержання КЕП, вивчення процесів електроосадження, дослідження впливу мікроструктури на властивості плівок є однією з актуальних проблем сучасної електрометалургії водних розчинів і матеріалознавства.

Як об'єкт досліджень обрано композиційні плівки на основі міді. Згідно з літературними даними [2, 3], позитивні результати співосадження міді з дисперсними частками спостерігають в розчинах сульфату міді. Для усунення агрегації проводили подрібнення ультрадисперсної речовини з використанням диспергатора УЗД-22/44 при частоті 22 кГц. Час обробки – 15 хв.

Фольговані плівки отримували електрофоретичним методом з суспензії на основі сульфату міді концентрацією 220 г/л з варійованим вмістом частинок корунду розміром ≤ 1 мкм на зразках з промислової полірованої нержавіючої сталі марки X18H10T.

Можливість утворення покриттів заданого складу залежить від багатьох умов, та визначальними є взаємодія між частинками, складовими електроліту, поверхнею зростаючого осаду. Для спрямованого отримання КЕП необхідно враховувати заряди частинок і поверхні катода, їх взаємну адгезію, змочуваність частинок електролітом і можливі хімічні реакції між останніми. Проявлення цих властивостей визначається природою електроліту (іонний склад, pH, наявність поповерхнево-активних речовин та ін.), умовами електролізу (густина струму, градієнт потенціалу, температура, швидкість руху суспензії тощо), а також природою металу і частинок.

У дисперсних системах подвійний електричний шар виникає на поверхні частинок. При накладенні зовнішньої різниці потенціалів на седиментаційно стійку дисперсну систему частинки одержують певний заряд і переміщуються до відповідного електрода. Відомо [2], що в подвійному електричному шарі на поверхні оксидів у контакті з розчинами роль потенціал визначальних залежно від кислотності середовища виконують гідроксид- або гідроксонійіони. У результаті переважної адсорбції одного із іонів (H⁺ або OH⁻) поверхня оксиду набуває відповідного заряду, причому знак заряду поверхні в тій або іншій області pH визначається кислотно-основними властивостями оксидів. Особливо помітно позначається вплив pH середовища на знак і величину заряду поверхні амфотерних оксидів, зокрема, поверхня оксиду алюмінію в кислому середовищі має позитивний заряд.

Механізм електроосадження металу в присутності другої фази полягає в тому, що при перемішуванні електроліту, а також за рахунок електрофорети-

чних явищ частинки другої фази попадають на катод, налипають на нього або затримуються за рахунок електростатичного тяжіння. Частинки заростають металом, що осаджується, і закріплюються в покритті.

Для порівняння впливу розміру частинок корунду на механічні властивості мідної фольги методом гальванопластики отримані композитні плівки з базового електроліту з концентрацією корунду 50 – 200 г/л. Визначено, що збільшення концентрації дисперсної фази сприяє зростанню товщини фольги та її мікротвердості (рис. 1). Водночає це призводить до збільшення шорхуватості поверхні внаслідок зростання розмірів зерна та частинок (5 – 7 мкм) (рис. 2а). Фольга має дефекти на поверхні, значну поруватість і є нерівномірною за товщиною.



Рис. 1. Залежність товщини (а) та мікротвердості (б) композитних плівок від концентрації дисперсної фази в електроліті





Рис. 2. Поверхня композитних плівок, електросинтезованих з електроліту з концентрацією дисперсної фази 100 г/л без обробки на диспергаторі (а) та після обробки на диспергаторі (б).

Фоторгафії отримано при збільшенні 1200 разів з використанням мікроскопу МИМ 7.

При подрібненні дисперсної фази з використанням диспергатора з суспензії з концентрацією корунду 50 г/л отримано плівки для яких спостерігають величини мікротвердості тотожні значенням, отриманим для плівок синтезованим з електроліту з концентрацією оксиду алюмінію 200 г/л без попереднього диспергування (рис. 3б). В той же час товщина таких плівок майже втричі менша (рис. 3а), вони є дрібнозернистими, а розмір частинок складає 1 – 2 мкм (рис. 2а).



Рис. 3. Залежність товщини (а) та мікротвердості (б) композитних плівок від концентрації дисперсної фази в електроліті після обробки на диспергаторі

В порівнянні з мідною фольгою, синтезовані з суспензій із вмістом дисперсної фази 100 г/л плівки більш ніж в 2 рази перевищують її за показниками мікротвердості. Ще одним результатом включення частинок корунду у мідний осад є зростання межі текучості та відносної глибини релаксації напруг майже втричі в порівнянні з мідною плівкою.

Висновки.

Отримано композитні плівки на основі міді з рівномірним розподілом твердої фази по товщині. Встановлено, що використання диспергатора сприяє підвищенню значення критеріїв, за якими оцінювали механічні властивості синтезованих плівок: мікротвердість, пластичність, межа текучості, відносна глибина релаксації напруг в порівнянні з плівками електролітичної міді, отриманої за аналогічних режимів.

Список літератури. 1. *Rajković1 V.* Properties of Cu-Al₂O₃ powder and compact composites of various starting particle size obtained by highenergy milling / [V. *Rajković1*, D. *Božić1*, M. *Popović*, M. Jovanović] // Metalurgija-Journal of Metallurgy. – 2009. – Vol. 15(1). – P. 45 – 52. 2. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы / Р.С. Сайфуллин. – М.: Химия, 1972. – 167 с. 3. Садаков Г.А. Гальванопластика / Г.А. Садаков. – М.: Машиностроение, 1987. – 288 с.

Надійшла до редколегії 10.05.12

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

ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ, ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ КО ВТОРИЧНОМУ СЫРЬЮ

Досліджено кластеризацію проб за елементним вмістом металів у "теплостійкому наповнювачі «Премікс»" (ТНП), ввезеному з Угорщини у 1995–2005 рр. ТНП є сипкою сумішшю дрібнодисперсних твердих речовин, задекларованою як мінеральні речовини для виготовлення гальмових колодок. Знайдено статистично достовірні розподілення проб ТНП на 3–5 кластерів, що свідчать про різні джерела походження, марки сталей та сплавів, кольорових металів, відходів механічної обробки, які є компонентами ТНП. У виробничих експериментах доведено придатність ТНП для виготовлення гальмових колодок автомобілей Daewoo "Lanos". Визначено, що ТНП задовольняє вимогам законодавства України до вторинної сировини.

Исследована кластеризация проб по элементам металлов в "теплостойком наполнителе «Премикс»" (ТНП), ввезенном из Венгрии в 1995–2005 гг. ТНП является сыпучей смесью мелкодисперсных твердых веществ, которая задекларирована как минеральные вещества для изготовления тормозных колодок. Найдены статистически достоверные распределения проб ТНП на 3–5 кластеров, свидетельствующих о различных источниках происхождения, марках сталей и сплавов, цветных металлов, отходов механической обработки, являющихся компонентами ТНП. Производственными экспериментами доказана пригодность ТНП для изготовления тормозных колодок автомобилей Daewoo "Lanos". Определено, что ТНП удовлетворяет требованиям законодательства Украины ко вторичному сырью.

Investigated the clustering of samples on the metal elements, included in particles of "thermo resisted filling substance under the name «Premix»" (TFP), which imported from Hungary in 1995–2005. TFP is a dry mixture of finely divided solids, which is declared in importer's documents as mineral substances for the manufacture of brake blocks. Found statistically significant distribution of TFP samples into 3–5 clusters of different origin, marks of steels and alloys, non-ferrous metals, wastes from operations of mechanical treatment, which are TFP components. By direct production experiments proved the suitability of TFP for the manufacture of brake blocks for car Daewoo "Lanos". On the base of importer's documents determined that the TFP satisfies the requirements of Ukrainian legislation for to be recognised as the secondary raw material. Общая задача исследования и ее актуальность. Общая задача заключается в технико-экологическом исследовании смеси, известной под наименованием "Минеральные вещества для использования в технологиях изготовления систем торможения (теплостойкий наполнитель "Премикс")", далее упоминается как ТНП, ввезенной в 1995 – 2005 г. на территорию Закарпатской области из Венгрии в количестве более 4 тыс. т. Общая задача исследования указана в [1]. В данной работе описывается часть указанного комплекса исследований, связанная с сочетаниями металлов в пробах и применением ТНП для заявленных целей.

Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы, нерешенные части общей проблемы. Соответствующая информация приведена в [1 – 4]. Там же описан объект и предыдущие работы по изучению физических, органолептических, дисперсных, морфометрических, химических характеристик ТНП. Сделан вывод о принадлежности значительной части массы ТНП к отходам процессов механической обработки (шлифования) и производства изделий из фенопластов.

Цель и задачи исследования. К основным целям данной работы относятся:

1) изучение возможности выделения дополнительно к указанным в [4] решающим признакам (группы *Fa01*) некоторых материальных признаков ТНП, позволяющих более полно характеризовать принадлежность ТНП к промышленным отходам, сопоставление этих признаков с информацией документальных источников;

2) обоснование возможности отнесения ТНП ко вторичному сырью.

Для достижения цели решаются следующие задачи:

1) на основе данных химических исследований оценить возможность выделения диагностических признаков принадлежности металлических частиц (*F02*) к сталям и сплавам (дополнительные признаки *Fa01a*), используемым в машиностроении и др. производствах (*Fa01*);

2) то же самое для принадлежности к цветным сплавам (дополнительные признаки *Fa01b*);

3) показать возможность использования ТНП как материала (вторичного сырья) для цели, заявленной в документации поставщика;

4) выяснить соответствие ТНП установленным критериям для вторичного сырья.

В качестве рабочей гипотезы принимается справедливость информации

о ТНП, приведенной в (технологической) документации производителя, в договорной документации конечного потребителя на поставку ТНП и в товаросопроводительной документации поставщика.

Объект и предмет исследования. Предположительно достоверные (и подлежащие верификации в данном комплексе исследований) описания происхождения ТНП и его производственного назначения содержатся в источниках, указанных в [1 – 2]. Пробы ТНП отбирались в местах временного хранения. Территориальная привязка, маркировка и основные характеристики исследованных проб ТНП описаны в [1]. Объектами данной части общего комплекса исследований являются макро– и микрочастицы ТНП, предметами исследований – характеристики их цвета, формы и вещественной природы, материаловедческие показатели фактической пригодности ТНП для экспериментальных технологических процессов, а также выполнимость установленных требований ко вторичному сырью.

О принадлежности частиц ТНП к сталям и сплавам черных металлов (признак *Fa01a*). Путем магнитной сепарации и микроскопических исследований было установлено, что в ТНП металлы присутствуют в виде стружек, опилок, частиц различной формы, измельченных волокон круглого сечения, ленточных включений. Указанные частицы имеют белый, красный, желтый, черный, темно–серый цвет, а также цвета побежалости. При оценке принадлежности этих частиц ТНП некоторым материалам (сталям и сплавам черных металлов) с помощью данных из [2] о валовом содержании элементарных металлов в пробах ТНП учитывается следующее:

1) решение такой «обратной задачи» всегда обладает ограниченной достоверностью, связанной с невозможностью прямого исследования кристаллической структуры материала частиц;

2) возникают дополнительные неопределенности, связанные с множественностью источников (различных исходных компонентов) возможных поступлений сталей и сплавов в ТНП, а также входящих в них химических элементов. Например, источником Fe может быть как стальное волокно, так и оксид железа, Cr может находиться как в составе сталей (сплавов), так и в шлифовальных пастах, содержание Ti связано с присутствием отходов обработки изделий, содержащих легирующий титан, из технического титана, либо абразивов из карбида титана, см. табл. 2 в [2];

3) в пробах ТНП возможно присутствие смеси различных марок сталей и/или сплавов как отходов механической обработки;
4) отсутствие связи между площадками сберегания и составом ТНП по конкретным маркам сталей и сплавов;

5) аналитические определения химических показателей состава [3], характеризующие принадлежность металлических частиц конкретным маркам сталей и сплавов, не являются достаточно полными по набору элементов и не обеспечивают оценку состава возможных сталей и/или сплавов;

6) структура ТНП не позволяет применить адекватные методы анализа для определения состава.

Для достижения поставленной цели исследовалась однородность проб по содержанию элементов черных металлов.

Результаты в виде дендрограммы для набора относительных содержаний (в %) элементов сталей и сплавов (Fe, Cr, Mn, Ti) приведены на рис. 1.



Рис. 1. Древовидная кластеризация (соединение) проб ТНП в пространстве компонентов черных металлов (Fe, Cr, Mn, Ti) (правило слияния – не взвешенное парно–групповое среднее, мера расстояния – эвклидова): ось абсцисс – номера проб, ось ординат – шкала дерева – нормированное расстояние между.

При технологически значимых порогах различия кластеров 50 и 30 % неопределенность отнесения пробы ТНП кластерам на основании распределений проб из рис. 1 характеризуется данными, приведенными в табл. 1. Полученные результаты дают основания для применения строгой статистиче-

ской процедуры кластеризации с поиском 3-х и 5-и кластеров в пространстве (Fe, Cr, Mn, Ti) с эвклидовой метрикой.

Таблица 1

Характеристики неопределенности содержания марок сталей и/или сплавов черных металлов в пробах ТНП

Показатели	Порог	Порог различимости (<i>Tl</i> , %) кластеров в пространстве элемен-							
распределения проб		тов Fe, Cr, Mn, Ti							
по кластерам		50				30			
Номер кластера	1	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $						<i>C</i> = 5	
Количество проб,	8	8 13 21 4 4 13 5						16	
образующих кластер									
(при <i>N</i> = 42)									
$H_{max}(C,N)$, биты		1,585 2,322							
<i>H</i> (<i>Tl</i> , <i>N</i>), биты	1,47	9 (93 % .	H_{max})		2,06	6 (89 %	H_{max})		

Обозначения: $H_{max}(Tl,N)$ – максимальная энтропия при равномерных распределениях проб ТНП для заданного количества кластеров *C*; H(Tl,N) – энтропия фактических распределениях проб ТНП, найденных для порога различимости *Tl* в пространстве (Fe, Cr, Mn, Ti).

Кластеризация выполнялась на основании критерия минимизации внутрикластерной с одновременной максимизацией межкластерной вариации (изменчивости). Результаты представлены на рис. 2, 3 и в табл. 2, 3.

Качество выполненной кластеризации по критерию вариации оценено следующим образом:

1) хорошее для компонентов Cr и Fe, межкластерные различия статистически значимы;

2) неудовлетворительное для Mn и Ti, межкластерные различия статистически незначимы.

Полученные результаты свидетельствуют о следующем.

Векторы измеренного содержания черных металлов достоверно различаются лишь по Fe и Cr, которые варьируют независимо друг от друга (как компоненты ТНП) для железо– и хромсодержащих проб.

При C = 3 и C = 5 для центров кластеров (кластерных средних компонентов) отношения содержаний Cr/Fe в возрастающем порядке имеют соответственно значения 7,6, 19,1, 43,6 и 7,6, 17,3, 28,1, 40,7, 53,6 %.

На основании изложенных причин полученные различия не могут быть источниками суждений о конкретных марках сталей и/или сплавов, приводимых в технических источниках информации [5].



Рис. 2. Характеристики 3-х кластеров в пространстве (Fe, Cr, Mn, Ti), выделенных при Tl = 50 %:

ось абсцисс – металлы; ось ординат – средние значения для кластеров, %.



Рис. 3. Характеристики 5-и кластеров в пространстве (Fe, Cr, Mn, Ti), выделенных при *Tl* = 30 %: ось абсписс – металлы: ось орлинат – средние значения для кластеров. %.

Следовательно, попытка оценки марок сталей и/или сплавов, основываясь на выполненных химических исследованиях, является неудовлетворительной, а ее результаты в рамках имеющихся данных не могут быть улучшены.

Таблица 2

Распределения проб ТНП по кластерам в пространстве металлов	
(Fe, Cr, Mn, Ti), найденные для порогов различимости Tl, %	

Кол-во	Номер	Номера проб, принадлежащих кластеру	Всего
кластеров	кластера		проб
С = 3 при	1	1.7,2.1,2.5,3.1,3.2,3.4,4.4,4.5,6.1,7.1,7.3,8.1,8.2	13
Tl = 50	2	1.6,2.6,2.8,3.3,3.5,4.1,5.1,5.2,7.2,7.5	10
	3	1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.8,2.2,2.3,2.4,2.7,3.6,4.2,4.3,4.6,5.3,	19
		6.2,6.3,7.4,7.6	
	H(50,42)	1,537 бита (97 % <i>H_{max}</i>)	42
С = 5 при	1	1.6,2.6,3.3,7.5	4
Tl = 30	2	2.2,2.8,3.6,4.6,5.2,6.3	6
	3	1.7,2.1,2.5,3.1,3.2,3.4,4.4,4.5,6.1,7.1,7.3,8.1,8.2	13
	4	3.5,4.1,5.1,7.2	4
	5	1.1,1.2,1.3,1.4,1.5,1.8,2.3,2.4,2.7,4.2,4.3,5.3,6.2,7.4,7.6	15
	H(30,42)	2,101 бита (90 % <i>H_{max}</i>)	42

Таблица 3

Характеристики центров кластеров в пространстве металлов (Fe, Cr, Mn, Ti), найденные для порогов различимости *Tl*, %

Кол-во	Номер	Средние для компонентов кластера, %						
кластеров	кластера	Cr	Mn	Ti	Fe	проб		
С = 3 при	1	6,927	0,616	1,430	91,027	13		
Tl = 50	2	29,790	0,553	1,376	68,280	10		
	3	15,782	0,510	0,940	82,768	19		
С = 5 при	1	28,443	0,564	1,128	69,865	4		
Tl = 30	2	21,602	0,435	1,045	76,917	6		
	3	6,927	0,616	1,430	91,027	13		
	4	34,134	0,574	1,594	63,698	4		
	5	14,522	0,538	0,964	83,976	15		

О принадлежности частиц ТНП к цветным металлам и сплавам (признак *Fa01b*). При описанном в [3] исследовании содержания металлов впробах ТНП определялись элементы Cu, Pb, Zn. О наличии Pb и Zn как об отдельных технологических компонентах ТНП, так и в виде химических (элементов) составляющих последних, ни в документации производителя, ни в документации поставщика не указывается [2].

Это означает, что из среднего содержания в одной пробе ТНП всех определенных элементарных металлов 159,125 г/кг 8 % массы не отражены в товаросопроводительной документации. Логика и процедуры статистического исследования данных о содержании цветных металлов в пробах ТНП полностью аналогичны изложенному выше. Результаты предварительной кластеризации в пространстве (Cu, Pb, Zn) приведены на рис. 4. Кластеризация для порогов различия 50 и 30 % и неопределенность принадлежности пробы ТНП кластерам на основании рис. 4 характеризуется данными, приведенными в табл. 4.



Рис. 4. Древовидная кластеризация (соединение) проб ТНП в пространстве компонентов цветных металлов (Cu, Pb, Zn) (правило слияния – не взвешенное парно–групповое среднее, мера расстояния – эвклидова): ось абсцисс – номера проб, ось ординат – шкала дерева – нормированное расстояние между кластерами, %).

После такого предварительного исследования имеются основания для применения строгой процедуры статистической кластеризации с поиском 3-х и 5-и кластеров в пространстве (Cu, Pb, Zn).

Результаты представлены на рис. 5, 6 и в табл. 5, 6.

Качество выполненной кластеризации по критерию вариации оценивается следующим образом:

1) хорошее для компонентов Cu и Zn, различия между кластерами стати-

стически значимы;

2) для Pb – удовлетворительное в случае C = 3 (p<0,05) и неудовлетворительное в случае C = 5, различия между кластерами статистически незначимы.

При C = 3 и при C = 5 для центров кластеров (кластерных средних компонентов) отношения содержаний Cu/Zn в возрастающем порядке имеют соответственно значения 37,6, 85,4, 243,9 и 23,9, 53,7, 95,2, 203,6, 388,6 %.

Таблица 4

в пробах ТНП								
Показатели	П	орог раз	личимос	ти (<i>Tl</i> , %	6) класто	еров в пр	остранс	тве
распределения проб			ЭЛ	ементо	в Cu, Pb,	Zn		
по кластерам		50				30		
Номер кластера	1	$\begin{array}{c c c c c c c c c c c c c c c c c c c $						<i>C</i> = 5
Количество проб, об-	16	3	23	4	12	3	12	11
разующих клас-тер (N								
= 42)								
<i>H_{max}(C,N</i>), биты		1,585 2,322						
<i>H</i> (<i>Tl</i> , <i>N</i>), биты	1,27	8 (81 %)	H_{max})		2,13	34 (92 %	H_{max})	

Характеристики неопределенности содержания наборов цветных металлов в пробах ТНП

Обозначения: такие же, как в табл. 1.

С точки зрения наличия в пробах ТНП металлических материалов следует отметить широкий диапазон содержания исследованных элементов: Cu – 20 – 80, Pb – 0,5 – 2,6, Zn – 20 – 80 %. Это свидетельствует о значимом присутствии в ТНП как технически чистых (однородных) цветных металлов, так и сплавов. Микроскопические наблюдения металлических частиц желто го, красного и белого цвета служат дополнительным подтверждением. Наиболее трудно объяснить присутствие в ТНП свинца, который обладает антифрикционными свойствами. В документации производителя и поставщика ТНП [2] свинец и свинецсодержащие компоненты отсутствуют.

Анализируя данные из табл. 6 с целью определения возможной принадлежности кластеров цветных металлов конкретным материалам, можно сделать следующие обоснованные предположения.

В случае отходов медноцинковых сплавов (латуней) на основании содержания цинка (Zn) кластеры Cl(5,n) характеризуются следующими фазами Cu – Zn: Cl(5,1) – ε (CuZn₃), Cl(5,2) – α , Cl(5,3) – β , β ` (CuZn), Cl(5,4) – α , Cl(5,5) – γ (Cu₅Zn₈).



Рис. 5. Характеристики 3–х кластеров в пространстве (Cu, Pb, Zn), выделенных при *Tl* = 50 %: ось абсцисс – металлы; ось ординат – средние значения для кластеров, %.



Рис. 6. Характеристики 5–и кластеров в пространстве (Cu, Pb, Zn), выделенных при Tl = 30 %:

ось абсцисс – металлы; ось ординат – средние значения для кластеров, %.

Таблица 5

Распределения проб ТНП по кластерам в пространстве металлов (Cu, Pb, Zn), найденные для порогов различимости *Tl*, %

Кол-во	Номер	Номера проб, принадлежащих кластеру	Всего
кластеров	кластера		проб
<i>C</i> = 3 при	1	1.1,1.4,1.5,1.6,1.8,2.5,3.1,3.5,4.1,4.3,4.6,5.1,6.3	13
Tl = 50	2	1.2,1.3,2.2,2.3,2.4,2.6,2.7,2.8,3.2,3.6,7.2,7.3,7.5	13
	3	1.7,2.1,3.3,3.4,4.2,4.4,4.5,5.2,5.3,6.1,6.2,7.1,7.4,7.6,8.1,8.2	16
	H(50,42)	1,552 бита (98 % <i>H_{max}</i>)	42
<i>C</i> = 5 при	1	1.1,2.5,3.1,3.5,5.1	5
Tl = 30	2	2.1,4.4,4.5,5.2,7.1	5
	3	1.3,2.2,2.3,2.4,2.6,2.7,3.6,7.2,7.5	9
	4	1.7,3.3,3.4,4.2,5.3,6.1,6.2,7.4,7.6,8.1,8.2	11
	5	1.2,1.4,1.5,1.6,1.8,2.8,3.2,4.1,4.3,4.6,6.3,7.3	12
	H(30,42)	2,230 бита (96 % <i>H_{max}</i>)	42

Таблица 6

Характеристики центров кластеров в пространстве металлов (Cu, Pb, Zn), найденные для порогов различимости *Tl*, %

Кол-во	Номер	Средние	Всего		
кластеров	кластера	Cu	Pb	Zn	проб
<i>C</i> = 3 при	<i>Cl</i> (3,1)	27,114	0,864	72,021	13
Tl = 50 %	<i>Cl</i> (3,2)	44,997	2,320	52,683	13
	<i>Cl</i> (3,3)	70,316	0,852	28,832	16
С = 5 при	<i>Cl</i> (5,1)	19,159	0,703	80,138	5
Tl = 30 %	<i>Cl</i> (5,2)	78,109	1,790	20,101	5
	<i>Cl</i> (5,3)	47,532	2,559	49,909	9
	<i>Cl</i> (5,4)	66,774	0,425	32,801	11
	<i>Cl</i> (5,5)	34,489	1,237	64,274	12

В соответствии с [6] практическое применение имеют латуни, содержащие до 50 % Zn. Наличие достаточно значительного содержания Pb > 0,1 % трудно объяснить, этот факт не согласуется с предположением о единственности латуней как цветных сплавов в составе THП.

Сырьевая пригодность ТНП. Наиболее убедительным способом доказательного определения сырьевой пригодности материалов является их прямое использование для изготовления требуемого вида продукции.

В контексте верификации сведений о ТНП наиболее важным является производство тормозных колодок (накладок). В данной работе выполнялось подтверждение возможности использования ТНП как компонента материала

для автомобильных тормозных колодок в условиях реального производства.

Производственный эксперимент проводился на предприятии ООО фирмы «БЕСТ», г. Днепропетровск. Колодки изготавливались в соответствии с ТУ У 34.3-19438437-004-2003.

Указанное предприятие использует в производстве вещество «связующее фенольное порошкообразное СФ-011Л, ТУ 6-05-1370-90 с измен. 1, 2», поставляемое "ОАО Уралхимпласт", г. Нижний Тагил, Свердловской области. Фенолоформальдегидная новолачная смола СФ–011 предназначена для получения связующих в производстве абразивных изделий и песчаносмоляных оболочковых форм.

Смола имеет температуру каплепадения по Уббелоде 116 – 125 °С, вязкость 50 %-ного раствора в этиловом спирте при 20 °С 45 – 95 сП (в ацетоне), содержание бромирующихся веществ в пересчете на фенол \leq 5,0 %. На основе СФ-011 изготавливается связующее ПК-104 (ГОСТ 13507-68): тонко измельченная смесь смолы и 7,4 –8 % уротропина.

Основное назначение СПФ-011Л, принадлежащего группе новолачных смол, – применение в производстве литейных оболочковых форм и стержней.

Для изготовления экспериментальных образцов тормозных колодок предприятию передавалось 5 кг смеси ТНП.

Смешивались равные массовые части 17 натуральных проб ТНП, комбинировавшиеся в смеси следующим образом:

1) пробы из наибольшей массы ТНП, накопленной на площадках (2.1+2.2+2.3+2.4+2.5+2.6+2.7+2.8);

2) пробы из наиболее мелких частиц (6.1+6.2+6.3);

3) пробы из железнодорожного состава (7.1+7.2+7.3+7.4+7.5+7.6).

На основании непродолжительных технологических экспериментов (под руководством главного технолога, к.т.н. Сорокина Е.Л.) 25.01.2008 г. изготовлено 8 экз. экспериментальных образцов тормозных колодок для дисковых тормозов автомобиля Daewoo "Lanos" (два комплекта из 4-х колодок каждый, в полиэтиленовой упаковке, маса комплекта 980 – 982 г. Характеристики ТНП удовлетворяли требованиям входного контроля сырья предприятия. Каждая колодка содержит в среднем 49 г ТНП. Колодки прошли внутренний контроль качества продукции.

Экспериментально установленная массовая доля ТНП в формовочной смеси изготовленных колодок составляет 20 %.

На рис. 7 приведены фотоснимки полученных колодок.



Рис. 7 Тормозные колодки для легковых автомобилей DAEWOO "Lanos", изготовленные ООО фирма «БЕСТ», с включением ТНП в количестве 20 % массы формовочной смеси:

а) рабочая поверхность; б) торцевая поверхность; в) тыльная сторона.

Результаты эксперимента позволяют уверенно утверждать о возможности изготовления из ТНП тормозных колодок указанного назначения и подтверждают его пригодность для заявленных целей.

Принадлежность ТНП ко вторичному сырью. Экспериментально установленная пригодность ТНП для изготовления тормозных колодок ещё не доказывает его принадлежности ко вторичному сырью. Юридические признаки указаны в Законе Украины "Про отходы": существование в Украине соответствующих технологий и производственно-технологических и/или экономических предпосылок для утилизации и переработки. Венгерский производитель рассматривает ТНП как сырье для изготовления тормозных накладок [4]. Это подтвержается решением Инспекции по охране окружающей среды района Верхней Тиссы Венгерской Республики № 6279-5/2002 от 11.12.2002. В Украине существует технология производства композиционных тормозных колодок с сетчато–проволочным каркасом для железнодорожных грузовых вагонов, принадлежащая ОАО «Трибо» (г. Белая Церковь) и согласованная ГУ вагонного хозяйства «Укрзалізниці» [7].

Возможность реализации существующей технологии и/или экономической целесообразности указанной деятельности подтверждают:

1) договорные отношения от 2000 г. между ОАО «Трибо» и ООО «Елтех» (Венгрия) на закупку «теплостойкого наполнителя «Премикс-2» по цене 20 долларов США за одну брутто-тонну в количестве 1000 т на общую сумму 20000 долларов США;

2) аналогичные договорные отношения в 2002 г. о закупке «наполнителя «Премикс» по той же цене в количестве 500 т; 3) информация ОАО «Трибо» о полном использовании наполнителя «Премикс» и об отсутствии его остат-ков на 13.07.2005.

Дополнительными доказательствами служат:

1) поставка 30 т ТНП через ЧП «Озон» и успешное использование предприятием ЧП «Зборовский» (г. Запорожье);

2) поставка и использование 160 т ТНП Ивано–Франковским шиноремонтным заводом при изготовлении шин для внутризаводского транспорта.

Следовательно ТНП с полным правом может быть отнесен ко вторичному сырью.

Выводы и перспективы дальнейших исследований.

1. Черные металлы присутствуют в ТНП в виде стружек, опилок, частиц различной формы, измельченных волокон круглого сечения, ленточных волокон. Статистическая обработка данных химических исследований содер-

жания Fe, Cr, Mn, Ti в пробах ТНП свидетельствует о разделении всей массы ТНП на 3 – 5 кластеров, достоверно различающихся лишь по отношению Cr/Fe (изменяется в интервале 7,6 – 53,6 %). Полученные характеристики кластеров не могут быть источниками суждений о конкретных марках сталей и/или сплавов, приводимых в технической информации.

2. Цветные металлы присутствуют в ТНП в виде стружек, опилок и ленточных волокон. Аналогичная обработка данных о содержании Cu, Pb, Zn в пробах ТНП свидетельствует о разделении всей массы ТНП на 3 – 5 кластеров, достоверно различающихся лишь по отношению Cu/Zn (изменяется в интервале 23,9 – 388,6 %) и не коррелирующих с кластерами черных металлов. Диапазоны содержания: Cu – 20 – 80, Pb – 0,5 – 2,6, Zn – 20 – 80 %, свидетельствуют о значимом присутствии в ТНП как технически чистых цветных металлов, так и сплавов на их основе, в частности латуней. В документации ТНП наличие свинца и свинецсодержащих компонентов не указано.

3. Экспериментально доказана материаловедческая пригодность ТНП к использованию в технологически значимых количествах для заявленной в документации поставщика цели: изготовления тормозных колодок автомобилей Daewoo "Lanos".

4. Документация, происхождение и практика использования ТНП удовлетворяет необходимым и достаточным требованиям законодательства Украины для отнесения этого вида производственных отходов ко вторичному сырью. В дальнейшем необходимо определить экологическую опасность ТНП.

Список литературы: 1. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – физические и дисперсные характеристики / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2009. – № 46. – С. 88 – 99. 2. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – химический состав и свойства / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 22. – С. 154 – 168. 3. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – содержание металлов / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2010. – № 52. – С. 102 – 116. 4. Уберман В.И. Теплостойкий наполнитель «Премикс» – специфические включения и признаки / [В.И. Уберман, А.Е. Васюков, Л.А. Полосухина и *др.*] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2011. – № 27. – С. 23 – 38. **5.** Шишков М.М. США. Марочник сталей и сплавов ведущих промышленных стран мира: справочник / М.М. Шишков, А.М. Шишков. - Донецк: ООО «Юго-Восток», 2002. - 234 с. 6. Материалы в машиностроении. Выбор и применение: справочник в 5 т. / под общ. ред. И.В. Кудрявцева. – М.: Машиностроение, 1967. – Т. 1: Цветные металлы и сплавы. – 1967. – 304 с. 7. Производство композиционных тормозных колодок с сетчато-проволочным каркасом для железнодорожных грузовых вагонов. Технологический регламент: ТР 65-010-2004. – Белая Церковь: ОАО "ТРИБО", 2004. – 37 с. – (Нормативный документ предприятия).

Е.В. МАЗУР, зав. сектором, УкрНИИМЖ НААН, Харьков

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ МАСЛИЧНОГО МАТЕРИАЛА

У статті надані результати дослідження впливу технологічних аспектів (температури, вологості, тиску та конструктивних особливостей гранулюю чого пристрою) на створення капілярнопористої структури олійного матеріалу в процесі пресування.

В статье представлены результаты исследований влияния технологических аспектов (температуры, влажности, давления и конструктивных особенностей гранулирующего устройства) на создание капиллярно-пористой структуры масличного материала в процессе прессования.

In the article the results of researches of influence of technological aspects (temperature, humidity, pressure and structural features of granulating device) are presented on creation of capilary-poromeric structure of oil-bearing material in the process of pressing.

При жесткой рыночной конкуренции маслоэкстракционные заводы стремятся минимизировать потери масла и растворителя со шротом. В современных условиях прессование как способ извлечения масла из семян чаще является предварительной операцией перед экстракцией.

Целью процесса экстракции является максимальное извлечение масла, оставшегося в порах жмыха после механического отжима.

Структура порового пространства материала оказывает решающее влияние на такие функциональные свойства твердых пористых тел, как адсорбционная способность, диффузионная проницаемость, фильтрующие свойства и т.д. Знание параметров пористой структуры необходимо для анализа процессов массопереноса.

Эффективность процесса экстракции в целом определяет диффузионный путь – молекулярная диффузия изнутри частицы материала к ее поверхности.

Следовательно, необходимо обеспечить хорошее проникновение растворителя между частицами и внутрь каждой частицы материала и обратную диффузию растворенного масла во внешний раствор.

Для этих целей следует стремиться к созданию оптимальной внешней и внутренней структуры материала, придавая ему структурно-механические свойства [1].

Структура экстрагируемых частиц (количество, характер и размер пор) существенно влияет на скорость и полноту извлечения масла.

Для получения высокопористого материала применяется процесс экструдирования при совмещении с процессом экспанзии.

Подготовленное масличное сырье (сыпучий материал) через загрузочное отверстие поступает к шнеку пресса, который перемещает его вдоль корпуса.

Продукт внутри рабочей камеры движется по сложной траектории, при этом увеличивается степень сжатия.

При всестороннем сжатии под действием прилагаемого давления наблюдается два тесно связанных между собой процесса:

- отделение жидкой части – масла;

- соединение (сплавление) твердых частиц материала с образованием жмыха.

Соединение отдельных частиц масличного материала в гранулу жмыха происходит следующим образом: в начальный период прессования отдельные частицы сближаются благодаря уменьшению промежутков между ними, затем вступают в непосредственное соприкосновение и давят друг на друга.

Это приводит к деформации отдельных частиц и их соединению в местах разрыва масляных пленок.

Наступает период, когда масличный материал ведет себя не как сыпучее, а как целое пластичное тело.

Образовавшаяся масса перемещается шнеком к матрице и при определенном давлении выпрессовывается через ее отверстия.

Величина давления в значительной мере обусловлена сопротивлением отверстий матрицы и структурно-механическими свойствами масличного материала.

После выхода продукта из отверстий матрицы в результате резкого перепада температуры и давления (между зоной высокого давления и зоной атмосферного давления) происходит мгновенное испарение влаги, аккумулированная продуктом энергия высвобождается со скоростью примерно равной скорости взрыва, что приводит к образованию пористой структуры [2].

Доказано, что расширение продукта на выходе из отверстий матрицы непосредственно является следствием физических свойств воды [3].

При таких термических условиях (температура в экструдере может достигать 200 $^{\circ}$ C) и под большим давлением вода находится в жидкой фазе.

Когда пластифицированный жмых выходит из фильер и достигает атмо-

сферного давления, вода из состояния перегретой жидкости мгновенно превращается в пар, выделяя значительное количество энергии.

Под действием давления пара происходит преобразование структуры жмыха: разрыв клеточной ткани, образование пор и развитой удельной поверхности.

В качестве основных факторов, влияющих на образование капиллярнопористой структуры жмыха, были выбраны следующие: влажность масличного материала, его температура перед матрицей, давление перед фильерой, конструкция отверстий гранулирующего устройства. Для оперативного контроля и изменения параметров были установлены следующие датчики:

- 3 датчика температуры на загрузке материала в экструдер, на выходе жмыха из фильеры и на выходе масла;

- датчик давления в последней камере перед фильерой;

- импульсный датчик определения частоты вращения шнековых валов.

Изменение скорости вращения шнековых валов осуществлялась с помощью тиристорного преобразователя частоты.

Для определения степени испарения влаги при перепаде давления на выходе жмыха из пресса было изготовлено приспособление в виде патрона, который вкручивается в одно из отверстий фильеры. Далее по стандартной методике определяется влажность жмыха, поступившего в патрон и влажность жмыха, выходящего через фильеру.

По разности результатов определялось количество испаренной влаги при переходе ее через фильеру, которая пошла на образование капиллярно-пористой структуры гранулированного жмыха.

Качество капиллярно-пористой структуры гранулированного жмыха определялось следующими показателями: диаметр гранул, удельная поверхность, открытая пористость, общая пористость, кажущаяся плотность, проницаемость.

Для исследования влияния параметров экструзии на пористость жмыха проводились эксперименты на пресс-экструдере ЭПЧ-75.

Базовым параметром при проведении эксперементов принималась влажность ядра, поступающего в пресс и ее изменение в ходе прессования за счет влияния давления и температуры внутри пресса, изменение конфигурации отверстий фильеры.

При этом давление регулировалось от 89 бар до 226 бар, за счет изменения скорости вращения шнекового вала.

Температура колебалась от 95 до 132 °С, за счет установки обогреваемых секций.

Для определения влияния конструкции отверстий гранулирующего устройства были изготовлены четыре вида фильер рисунок.



Рис. – Конструкции отверстий гранулирующего устройства

В первых двух опытах определялись параметры жмыха при постоянной температуре, во вторых двух опытах параметры жмыха определялись при постоянном давлении.

Все опыты проводились на фильере рисунок (а).

Результаты этих опытов приведены в табл. 1.

Таблица 1

капиллярно-пористой структуры жмыха								
Наименорание показателей	№ опыта							
Паименование показателей	1	2	3	4				
Влажность ядра начальная, %	8,12	8,12	8,12	8,12				
Влажность мезги перед фильерой, %	7,68	7,52	7,6	6,18				
Влажность жмыха, %	6,22	5,10	5,40	5,24				
Давление, бар	89	226	158	158				
Температура, °С	95	95	115	132				
Диаметр гранул, мм	6,7	8,05	7,95	7,1				
Кажущаяся плотность, г/см ³	1,119	0,798	0,810	0,873				
Открытая пористость, %	19,63	36,29	34,86	29,08				
Общая пористость, %	58,36	71,81	70,72	63,75				
Проницаемость, см ²	0,022	0,206	0,159	0,101				
Удельная поверхность, м ² /г	94,9	214,2	113,7	105,4				

Влияние технологических параметров на показатели

За основу для определения конструктивных особенностей фильеры были определены параметры ведения технологического процесса прессования.

Они были в пределах проводимых испытаний в опыте 2 табл. 1.

Таблица 2

Филлера	Диаметр	Открытая	Общая	Масличность
Фильсра	гранул, мм	пористость, %	пористость, %	жмыха, %
a	7,1	29,18	63,7	18,37
б	8,9	39,71	76,82	22,12
В	7,5	34,12	69,24	19,04
Г	9,1	35,58	70,7	19,68

Влияние конструктивных особенностей гранулирующих насадок на показатели капиллярно-пористой структуры жмыха

Выводы.

Представленные в таблице 1 данные свидетельствуют о том, что давления 158 ÷ 226 бар и температуры 95 ÷ 115 °C вполне достаточно для того, чтобы влага, находящаяся в жмыхе, при выходе ее через фильеру мгновенно испарялась, что приводит к разрыву клеточной структуры жмыха и образованию высокопористой гранулы жмыха.

При повышении температуры происходит частичная денатурация белка, снижая его пластичность, большая часть влаги испаряется внутри шнекового тракта, снижаясь на 1,94 %, а оставшейся влаги 0,94 %, которая превращается в пар при переходе через фильеру не достаточно для взрыва клеточной структуры и образованию высокопористой гранулы жмыха.

При определении влияния конструкции отверстий гранулирующего устройства наихудшая пористость гранул наблюдается на фильере рисунок (а).

Это происходит из-за длинного пути прохождения гранул через фильеру – 15 мм.

При этом отсутствует эффект экспансии (взрыва) клеточной структуры жмыха за счет вскипания влаги при перепаде давлений, что приводит к получению более плотных гранул с меньшей пористостью.

Однако при выходе жмыха из пресса фильера создает повышенное сопротивление, увеличивая давление внутри пресса, что приводит к дополнительному съему масла.

Наилучшей пористостью обладают гранулы прошедшие через фильеру рисунок (б).

Здесь наблюдается интенсивный взрыв жмыха за счет мгновенного испарения влаги находящейся внутри материала в момент резкого перепада температуры и давления (между зоной высокого давления и зоной атмосферного давления).

Это явление наблюдается из-за того, что длина пути прохождения через отверстия фильеры составляет всего 3 мм, но при этом резко увеличивается масличность жмыха, которое может быть снижено за счет уменьшения количества отверстий в фильере, что приведет к дополнительному сопротивлению жмыха на выходе из пресса, т.е. увеличению давления внутри пресса.

Конструкции фильер изображенных на рисунке (в и г) не дают полного эффекта взрыва из-за малой разности диаметров отверстий на входе и выходе из матриц.

Список литературы: 1. Копейковский В.М. Технология производства растительных масел / В.М. Копейковский, С.И. Данильчук, Г.И. Гарбузова. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1982. – 416 с. 2. Остриков А.Н. Экструзия в пищевой технологии / А.Н. Остриков, О.В. Абрамов, А.С. Рудометкин. – С.-Пб.: ГИОРД, 2004. – 288 с. 3. Grebaut J. Cuisson – extrusion des produits cerealiers // Jndustries des cereales. – 1984. – № 28. – Р. 7 – 12.

Поступила в редколлегию 23.04.12

УДК 666.972

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, проф., ХНАГХ, Харьков, *В.И. КОНДРАЩЕНКО*, докт. техн. наук, проф., МГУПС, Москва, *В.Д. КУДРЯВЦЕВА*, канд. техн. наук, доц., МГУПС, Москва, *Д.А. ГРЕБЕННИКОВ*, аспирант, МГУПС, Москва, *А.В. СЕМАК*, аспирант, МГУПС, Москва

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РАСТВОРНЫХ И БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ

В статті надано способи визначення пластичної міцності цементних систем різного ступеня рухливості та компонентами різного ступеня крупності. Наведені схеми розробленого для цього устаткування з описом принципу дії, основними технічними характеристиками та областю їх застосування

В статье приведены способы определения пластической прочности цементных систем разной степени подвижности и компонентами разной степени крупности. Показаны схемы разработанных приборов с описанием их принципа действия, основных технических характеристик и областью их применения In article ways of definition of plastic durability of cement systems of different degree of mobility and components of different degree of fineness are resulted. Schemes of the developed devices with the description of their principle of action, the basic technical characteristics and area of their application are shown.

Для бетонных смесей важной характеристикой является показатель удобоукладываемости. Однако в ряде случаев не менее важным показателем является и пластическая прочность, например, для определения момента распалубки отформованных изделий, что на практике поможет существенно скоординировать временные интервалы при проведении бетонных работ [1], или по реологическим кривым может быть выполнен анализ структуры композитных систем [2] и др.

В настоящее время удобоукладываемость бетонной смеси определяют с использованием стандартного конуса для подвижных смесей и технического вискозиметра – для жестких смесей, согласно ГОСТ 10181.1.

Для определения пластической прочности дисперсных систем под руководством П.А. Ребиндера в МГУ был разработан конический пластометр, отличающийся простотой и удобством проведения экспериментов. Способ основан на определении нагрузки, необходимой для погружения металлического конуса с заданным углом при вершине в исследуемую массу на (фиксируемую или изменяющуюся) глубину. Преимущества применения этого способа для изучения пластической прочности дисперсных систем подтверждена проведением обширных экспериментальных исследований на тонкодисперных материалах, в частности, при изучении пластической прочности глин, цементных систем и др. Схема устройства такого пластометра приведена на рис. 1.

Согласно рис. 1, устройство включает платформу 1, на которой смонтированы опорные стойки 2, регулировочные винты 4 и вертикально подвижный (винтовой) предметный столик 3, соединённые друг с другом горизонтальной опорной плитой 6, шарнирно установленное в стойках сборное коромысло 8, с одной стороны которого имеется лимб 9 и подвешена передвижная каретка 11 с чашей для гирь 10, а с другой стороны расположен блок противовесов 12, а также конический индентор 5 с механизмом его привода 14 и противовесом индентора 15, и установленный на горизонтальной опорной площадке 18 индикатор 19.

Однако по данным некоторых исследователей [3, 4], величина пластической прочности, определяемая с помощью конического пластометра, соответствует истинному значению лишь в случае исследования достаточно подвижных дисперсных систем [5].



Рис. 1. Схема конического рычажного пластометра МГУ

При исследовании же жестких смесей имеет место деформация смятия, которая приводит к закономерному завышению значений пластической прочности.

Также к недостаткам этого устройства можно отнести погрешность производимых замеров из-за сопротивления, оказываемого пружиной индикатора часового типа и отсутствия возможности вертикального внедрения индентора в испытуемый материал из-за несовершенства механизма привода индентора.

С целью повышения точности измерений при определении пластической прочности цементных и растворных смесей была проведена модернизация пластометра МГУ, которая может быть использована для испытания пластических свойств упруговязкопластичных материалов.

В разработанной конструкции пластометра (рис. 2) имеются следующие отличия [6]:

механизм привода 22 индентора 23 выполнен в виде смонтированного на опорной плите 6 корпуса 24 с размещённым внутри него вертикально под вижным полым валиком 25;



Рис. 2. Усовершенствованный пластометр: 1 – платформа; 2 – лабораторный столик; 3 – установочный винт; 4 – передвижной предметный столик; 5 – стойка; 6 – опорная плита; 7 – болт; 8 – площадка; 9 – гайка; 10 – винт; 11– сборное коромысло; 12 – лимб; 13 – передвижная каретка; 14 – чашка для гирь; 15-19 – блок противовесов; 20 – стопорной винт; 21 – индикатор; 22 – механизм привода; 23 – индентор; 24 – корпус; 25 – полый валик; 26 – нижняя ось; 27 – верхняя ось; 28 – подшипник; 29 – пружина; 30 – регулирующий винт; 31 – сепаратор; 32 – шпилька; 33 – нижний конец валика; 34 – верхний конец валика; 35 – компенсатор; 36 – разгрузочная пружина; 37 – установочный винт.

• в полом валике 25 смонтированы нижняя 26 и верхняя 27 оси с подшипниками 28 с возможностью их перемещения по коромыслу 11; • нижняя ось 26 закреплена неподвижно;

• верхняя ось 27 снабжена пружиной 29 и регулирующим винтом 30;

• конический индентор 23 закреплён на нижнем конце 35 полого валика 25;

• на нижней плоскости 34 горизонтальной опорной плиты 6 смонтирован компенсатор 35 усилия пружины индикатора 21 в виде разгрузочной пружины 36.

Такая модернизация пластометра МГУ позволила повысить надежность и точность измерений как для пластичных, так и для жестких смесей.

Однако оба этих прибора имеют область применения для цементных систем, ограниченную в основном определением пластической прочности цементного теста и цементно-песчаных растворов и не предназначены для определений пластической прочности мелкозернистых бетонов с фракцией зерен 5 мм, а тем более бетонных смесей с использованием крупного заполнителяВ связи с тем, что возникла необходимость определения одновременно двух показателей бетонной смеси, а именно, пластической прочности и удобоукладываемости (подвижности и жесткости) смесей, была предложена новая конструкция пластометра (пластомера) [7].

Расширение возможностей пластометра была достигнута следующими изменениями конструкции (рис. 3).

Прибор включает цилиндрический корпус 1 с крышкой 2 и опорной площадкой 3, стенки 4 корпуса перфорированы 5, а по его оси смонтирован с возможностью свободного вертикального перемещения шток 6 с поршнем 7 на его рабочем конце, причем на другом его конце закреплено кольцо 8 для приведение прибора в рабочее положение. При этом шток 6 снабжен шкалой 9. Принцип действия прибора заключается в следующем: прибор устанавливают опорной площадкой 3 на испытываемую свежеуложенную бетонную (растворную) смесь. С помощью кольца 8 поршень 7 поднимают до упора его в крышку 2 цилиндрического корпуса 1. Отпускают кольцо и поршень из максимально верхнего положения (рис. 3в) за счет свободного вертикального перемещения штока падает на бетонную смесь, погружаясь в нее на некоторую величину Δ . Следует отметить, что стенок корпуса выполнены перфорированными, что уменьшает сопротивление воздуха при движении поршня и повышает точность получаемых результатов.

Величину Δ определяют по шкале и затем рассчитывают пластическую прочность P_{nn} растворной или бетонной смеси.



Рис. 3. Прибор для проведения испытаний по патенту РФ № 80239: а – вид в разрезе; б – вид сбоку; в – положение поршня вверху; г – положение поршня внизу (описание позиций на рисунке приведено в тексте).

В основу определения пластической прочности положено равенство потенциальной энергии штока 6 с поршнем 7 работе пластической деформации смеси [8]:

$$W_{\pi} = m g H = A_{\pi\pi} = \Delta S P_{\pi\pi,}$$
(1)

где W_n – потенциальная энергия поршня; m – масса поршня; H – расстояние от центра тяжести до поверхности смеси (высота); $A_{nn.}$ – работа, совершаемая поршнем; Δ – величина погружения поршня в бетонную (растворную) смесь; $P_{nn.}$ – пластическая прочность бетонной (растворной) смеси; S – площадь поршня.

Зная из экспериментальных данных величину ∆, находим P_{пл.} – пластическую прочность бетонной смеси по формуле:

$$P_{\Pi\Pi} = mgH/(\Delta S).$$
 (2)

Построив зависимость пластической прочности P_{nn} и показателя удобоукладываемости смеси (осадки конуса ОК или жесткости Ж) от величины погружения поршня Δ в бетонную (растворную) смесь в соответствии со схемой, приведенной на рис. 4, производят переход от показателя пластической прочности смеси к показателю ее удобоукладываемости и наоборот.



Рис. 4. Зависимость пластической прочности P_{пл.} и показателя удобоукладываемости (ОК или Ж) смеси от величины Δ погружения в нее поршня

Разработка прибора и методики определения одновременно двух показателей на одном устройстве – удобоукладываемости и пластической прочности смесей, позволяет сократить количество испытаний и повысить их достоверность.

Список литературы: 1. Бирюков А.И. Интенсификация изготовления изделий из керамзитобетона методом горячего формования / А.И. Бирюков. – Х.: Вища школа, 1977. – 56 с. 2. Соколова Ю.А. Методика анализа структуры композитов по реологическим кривым / Ю.А. Соколова // Вестник центрального отделения РААСН. – 2007. – Вып. 6. – С. 175 – 178. 3. Кудрявцева В.Д. Влияние температуры и состава растворных смесей на величину пластической прочности / В.Д. Кудрявцева // Строительное материаловедение – теория и практика: Всерос. науч.-техн. конф., 22-24 нояб. 2006 г.: сб. труд. – М.: СИП РИА, 2006. – С. 220 – 222. 4. Махкамова М.А. Исследование пластической прочности мелкозернистых бетонных смесей в процессе твердения / М.А. Махкамова // Сб. трудов НИИЖБ. – 1978. – Вып. 35. – С. 123 – 128. 5. Методические рекомендации по опреде-

лению пластической прочности и влажности ячеистого бетона / под ред. *Б.А Качура.* – Х.: МПСМ УССР, 1983. – 78 с. **6.** Пат. 62242 Российская Федерация, МПК G01N 9/00. Пластомер / Авторы и патентообладатели Кондращенко В.И., Гузенко С.В., Гребенников Д.А., Кудрявцева В.Д. – № 2006144305/22; заявл. 14.12.06; опубл. 27.03.07, Бюл. № 9. **7.** Пат. 80239 Российская Федерация, МПК G01N 9/00. Прибор для определения вязкопластических свойств бетонной и растворной цементно-песчаной смеси / Кондращенко В.И., Гребенников Д.А., Гузенко С.В., Кудрявцева В.Д., Чан Тхи Тху Ха; заявитель и патентообладатель Кондращенко В.И. – № 2008126432; заявл. 01.07.08; опубл. 27.01.09, Бюл. № 3. **8.** Пат. 2370749 Российская Федерация, МПК G01N 3/28. Способ определения вязкопластических свойств бетонной смеси / Кондращенко В.И., Гузенко С.В., Чан Тхи Тху Ха, заявитель и патентообладатель Кондращенко В.И., Гребенников Д.А., Гузенко В.И., Гребенников Д.А., 501.07.08; опубл. 27.01.09, Бюл. № 3. **8.** Пат. 2370749 Российская Федерация, МПК G01N 3/28. Способ определения вязкопластических свойств бетонной и растворной смеси / Кондращенко В.И., Гребенников Д.А., 501.07.08; опубл. 27.01.09, Бюл. № 3. **8.** Пат. 2370749 Российская Федерация, МПК G01N 3/28. Способ определения вязкопластических свойств бетонной и растворной цементопесчаной смеси / Кондращенко В.И., Гребенников Д.А., 501.07.08; опубл. 20.10.09, Бюл. № 2008126430; заявл. 01.07.08; опубл. 20.10.09, Бюл. № 29.

Поступила в редколлегию 09.04.12

УДК 621.315.62:666.3

В.И. СТРЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук, ст. препод., УИПА, Славянск, *Ю.Н. ШУМИЛОВ*, докт. техн. наук, проф., НИИВН, Славянск

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОЛЯТОРОВ. К ВОПРОСУ О ПРОЧНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Проведений аналіз літературних даних про взаємовплив складу маси, технологічних параметрів, структури (текстури) сформованих заготівок і міцнісних характеристик високовольтних фарфорових ізоляторів. Як об'єкт досліджень вибрана глиноземвмістка маса і технологічні операції отримання заготівок для стрижньових ізоляторів. Планується розробити технологічні параметри виробництва ізоляторів підвищеної міцності.

Проведен анализ литературных данных о взаимовлиянии состава массы, технологических параметров, структуры (текстуры) сформированных заготовок и прочностных характеристик высоковольтных фарфоровых изоляторов. В качестве объекта исследований выбрана глиноземсодержащая масса и технологические операции получения заготовок для стержневых изоляторов. Планируется разработать технологические параметры производства изоляторов повышенной прочности.

The analysis of literary data is conducted about influence of composition of mass, technological parameters, structure (texture) of the formed purveyances and durabil descriptions of high-voltage porcelain insulators. As an object of researches aluminacontained mass and technological operations of receipt of purveyances is chosen for the cored insulators. It is planned to develop the technological parameters of production of extra-strong insulators. Существующая технология производства линейных и аппаратных высоковольтных изоляторов из фарфора сложилась еще в 50-х годах прошлого столетия и до сегодняшнего дня значительных изменений не претерпела.

В то же время исследования, проводимые в области создания новых модифицированных составов фарфора и в целом керамических материалов, дали существенные результаты в развитии конструкционной керамики, использованию ее в тех областях техники, где ранее это считалось невозможным.

При этом значительно изменилась технология получения керамического материала и способы, а также технологическое оборудование для производства изделий из него.

Однако, далеко не все достижения науки о фарфоре сегодня нашли реализацию непосредственно в производстве.

Так, например, разработка глиноземсодержащих составов масс технического фарфора дала возможность производить изоляторы с более высоким уровнем прочностных характеристик [1 – 3].

В тоже время достоинства такого материала, полученные при испытании стандартных образцов, резко снижаются непосредственно в изделиях, что свидетельствует о несовершенстве применяемой технологии производства.

В связи с этим целесообразным представляется перенос акцента исследований в сферу изучения технологических аспектов производства.

Объектом исследования в данной работе выбран состав фарфоровой массы, а также процесс получения и переработки ее на технологическом оборудовании в заготовки для стержневых высоковольтных изоляторов класса 35 кВ. При этом основной задачей исследований явилось изучение влияния технологических параметров измельчения исходных компонентов массы и процесса переработки ее на вакуум-прессе в заготовки для изоляторов на стабильность прочностных характеристик обожженных фарфоровых изделий.

Практическое применение изделий из специальной керамики в значительной степени определяется прочностными характеристиками. Для высоковольтных фарфоровых изоляторов таковой является электрическая и механическая прочность. Носителями прочности могут выступать как различные минералы, чистые окислы и их смеси, так и технологические особенности получения материала в условиях конкретного производства [4]. Причины не позволяющие достичь желаемой прочности как раз и находятся в весьма сложном взаимном влиянии состава на технологию и наоборот.

Свойства всякого твердого тела во многом зависят от его структуры.

62

Фарфор представляет собой технический камень, по составу и структуре имеет близкое сходство с мелкозернистыми горными породами.

Структура этих материалов характеризуется неравномерным распределением составляющих компонентов и взаимным расположением между собой. Иногда в различных участках многокомпонентного материала наблюдается разная структура.

Сочетание неоднородных структурных участков характеризует текстуру данного тела и определяет неравномерность свойств в различных плоскостях.

Примерами разновидностей текстур [5], способствующих деформации, треску и в целом снижению прочности керамического черепка могут служить следующие разнородные структуры:

- образованные в результате неравномерного распределения компонентов в массе;

- возникшие вследствие различной ориентации плоских минеральных частиц в массе;

- полученные из сопрягающихся конструктивных деталей изделий с различной ориентацией частиц.

Безусловно, что неоднородные по составу участки в материале претерпевают различные усадочные явления в процессе сушки и обжига. Поэтому у границы раздела таких зон возникают механические напряжения, вызывающие деформацию или растрескивание.

Ориентированная структура характерна при расположении частиц составляющих компонентов с одноименной осью в одном направлении. Основным условием образования такой структуры является: анизоморфность составляющих частиц, наличие легкоподвижной среды и воздействие одностороннего давления [6]. Все эти условия присущи фарфоровой массе благодаря чешуйчатости и волокнистости глинообразующих минералов, удлиненной угловатой форме обломков кварца и полевого шпата. Твердые частицы, находясь в водной среде, легко поворачиваются под нагрузкой и располагаются длинной осью поперек направления одностороннего давления. В этом же направлении растягиваются частицы влаги и газа (воздуха), т.е. создается определенно выраженная текстура массы [7].

Величина и стабильность прочностных характеристик керамического черепка напрямую зависит от структуры и степени её однородности [8].

Максимальная однородность структуры соответствует хаотическому распределению компонентов в пространстве и взаимному сочетанию друг с

другом. Это состояние достигается перемешиванием шликера и промином рабочей массы [6]. В свою очередь способ промина массы также существенно изменяет ее структуру.

Промин катковыми мялками, например, задает направление расположения частиц длиной своей осью поперек направления давления катков и пода, поршневой пресс гарантирует продольное направление, т.е. частицы расположены перпендикулярно давлению стенок; для массы прошедшей уплотнение на шнековом вакуум-прессе свойственна структура в виде архимедовой спирали и концентрических колец. Такую структуру, вернее текстуру в массе наблюдаем чаще всего в производстве изоляторов и она в процессе сушки и обжига вызывает S-образные и слоистые трещины. Рассматривая технологический цикл получения фарфора обозначим постадийно «узкие» места с точки зрения достижения нужной прочности. Начальная операция измельчения исходных сырьевых материалов, как известно [9], способствует повышению прочностных показателей благодаря достижению заданного дисперсного состава и лучшей реакционной способности окислов.

Снижение размеров частиц материалов ведет так же к достижению более равномерного распределения минеральных составляющих, что также способствует стабилизации прочности. Однако, как при совместном, так и совместно-раздельном способе измельчения, процесс дробления и истирания идет тем эффективнее, чем меньше прочность кристаллической решетки минерала. Следовательно, в получаемой при мокром помоле фарфоровой массе не гарантировано достижение дисперсности того или иного минерала (окисла), которая должна обеспечить максимально полный эффект от его присутствия.

Известно, что дисперсность глинозема, как носителя прочности, должна быть не более 5 мкм (не менее 90 процентов всех частиц), а для кварца, как основного стеклообразующего минерала, размер зерен -20 + 40 мкм. При этом в производственном процессе контроль завершенности операции мокрого помола традиционно ведется по достижению нужного остатка на сите с сеткой № 0063 или № 0056, что абсолютно не показательно в свете вышеизложенного, хотя при совместном помоле достигается лучшая усредненность керамической суспензии.

Следующая за помолом операция по частичному обезвоживанию суспензии на фильтр-прессах действует на массу крайне отрицательно. В силу протекающих при этом гидромеханических процессов она становится весьма неоднородной по влажности, минералогическому и зерновому составу.

Далее при операции переработки массы в вакуум-прессах снова преследуется та же цель – достичь однородности структуры, удалить воздушные включения, уплотнить и сформировать заготовку заданного сечения, длины.

Однако, при этом наблюдается новый вариант разупорядочения – образуется пространственная текстура массы из свилей, скручивания и расслоения по плоскостям скольжения частиц материала. Детальному изучению физико-механичных процессов, протекающих в движущейся под действием шнекового вала массе и уплотняющейся в мундштуке вакуум-пресса посвящено немало работ [6 – 7].

Установлено, что в корпусе пресса масса уплотняется и движется сплошным потоком. Периферийные слои, находящиеся у корпуса пресса движутся быстрее и деформируются больше. В слоях массы, находящихся ближе к ступице винтового вала движение замедляется и деформация менее выражена. Масса в корпусе пресса кроме поступательного имеет и вращательное движение. Головка и мундштук является основными рабочими деталями ленточного пресса, исключить их невозможно, поэтому необходимым представляется проведение исследований соответствия между конструкцией пресса и характером движения фарфоровой массы. С такими дефектами масса в виде заготовок необходимого размера поступает либо на штамп-пресс или копировальный станок, либо на формовочный агрегат, где под воздействием внешней нагрузки её дефектность только частично устраняется, а чаще всего она еще больше усугубляется.

При изготовлении стержневых изоляторов заготовка, как правило, обрабатывается петлевыми резцами на обточном или копир-станке. Срезаемый с заготовки наружный слой массы содержит меньше расслоений и свилей, а в центральном стволе (теле заготовки) зачастую остается максимальная дефектность созданная шнеком и выпарной лопастью вакуум-пресса. Эти расслоения в текстуре заготовки служат концентраторами отрицательных напряжений, которые возникают затем при сушке и обжиге.

Дальнейшие переделы производства как бы фиксируют напряженное состояние, исправить структуру уже невозможно. Если к тому же при сушке и обжиге нарушаются параметры процесса, например, слишком резкий подъем температуры или недостаточная влажность сушильного агента в период про-

65

гревания массы, происходит образование микро- и макротрещин и, как следствие, недостижение нужной прочности изделия, треск, деформация.

В керамических изделиях трещины и деформация являются самыми распространенными пороками. Вопросы правильного распознавания причин растрескивания и деформации, а также установление способов их устранения составляют важнейшую задачу керамической технологии.

В ходе выполнения исследований и решения поставленной задачи следует изучить характер изменений в структуре потока массы по мере продвижения ее к выходному отверстию мундштука.

С учетом того, что формующая система различных вакуум-прессов в принципе идентична, подгонка массы под условия формования, равно как изменение формующей системы применительно к массе не гарантирует устранение дефектности структуры.

Необходимым представляется решение вопроса о том, как образовавшуюся структуру массы использовать с максимальной выгодой для получения качественных заготовок стержневых изоляторов.

Результатом планируемых исследований должен стать ответ на вопрос какую структуру нужно обеспечить массе в производстве стержневых изоляторов и какой вариант формующей системы позволит этого добиться.

Список литературы: 1. Разработка высоковольтного электротехнического фарфора с механической прочностью 75 МПа в изделиях / [Р.Г. Орлова и др.]; ВНИИЭК. – М., 1985. – (Отчет о НИР). – 42 с. – Деп. в ВНИИЭК. – № 02840010087. **2.** Медведовский Е.Я. Оптимизация свойств єлектроизоляционных высокоглиноземистых керамических материалов / Е.Я. Медведовский, Ф.Я. Харитонов // Стекло и керамика. – 1985. – № 8.– С. 24 – 25.3. А.с. 1581712 СССР, МКИ³ СО4В 35/20. Шихта для изготовления керамического материала / Харитонов Ф.Я., Масленникова Г.Н., Соколина Э.А., Макаров В.А. (СССР). – № 4603033/23-33; заявл. 04.10.88; опубл. 30.07.90, Бюл. № 28. 4. Dannheim H. Einfluß der Herstelltungparameter auf die Strenung von Festigkeitswerten bei technischem Porzellan / H. Dannheim, H.J. Oel, P. Rivera // CFI: Ber. DKG. - 1991. - Vol. 68, № 3. - С. 66 - 71. 5. Ахъян А.М. Причины деформации фарфоровых изделий / А.М. Ахъян // Стекло и керамика. – 1959. - № 1. – С.21 – 26.6. Ахъян А.М. S-образные трещины в фарфоровых высоковольтных изоляторах / А.М. Ахъян. – М.: Госэнергоиздат, 1956. – 92 с. 7. Ничипоренко С.П. О формовании керамических масс в ленточных прессах / С.П. Ничипоренко, М.Д. Абрамович, М.С. Комская. – К.: Наукова думка, 1971. – 75 с. 8. Martens Th. Zur Beeinflussung von Gefüge und Festigkeit von Tonerdeporzellan. Teil 1. Literaturüberblick / Th. Martens, H.W. Hennicke // Keram. Z. - 1990. - Vol. 42, № 8. - С. 569 - 572. 9. Августиник А.И. Керамика / А.И. Августиник. - [2-е изд., перераб.]. – Л.: Стройиздат, 1975. – 592 с.

Поступила в редколлегию 07.05.12

В.И. СТРЕЛЬНИКОВ, канд. техн. наук, ст. препод., УИПА, Славянск *Ю.Н. ШУМИЛОВ*, докт.техн. наук, проф., НИИВН, Славянск

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОЛЯТОРОВ. АНАЛИЗ ЗЕРНОВОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МАСС

У статті викладені результати дослідження технологічних параметрів фарфорової маси на стадії підготовки сировини і мокрого помелу в кульовому млині. Результати свідчать про недостатню міру подрібнення окремих компонентів. Намічені шляхи поліпшення технології підготовки сировини.

В статье изложены результаты исследования технологических параметров фарфоровой массы на стадии подготовки сырья и мокрого помола в шаровой мельнице. Результаты свидетельствуют о недостаточной степени измельчения отдельных компонентов. Намечены пути улучшения технологии подготовки сырья.

In the article the results of research of technological parameters of porcelain mass are expounded on the stage of preparation of raw material and water-ground in a ball mill. Results testify to the insufficient degree of growing of separate components shallow. The ways of improvement of technology of preparation of raw material are set.

Процесс производства электротехнического фарфора как и любого другого керамического материала начинается с подготовки исходных сырьевых компонентов: сортировки, измельчения, просеивания, дозирования.

Каждый компонент фарфоровой массы проходит свои стадии подготовки и на определенном этапе технологические потоки материалов сходятся для осуществления совместного мокрого помола в шаровой мельнице.

Параметрами производства вполне однозначно регламентируется необходимая степень измельчения каждого в отдельности компонента на стадии подготовки.

Так, например, пегматит и полевой шпат должны быть предварительно измельчены до размера зерен не более 3 мм (допускается 1 - 2 % зерен до 5 мм). В то же время кварцевый песок, как правило, имеет максимальный размер частиц до 2,5 мм и не требует дробления, он проходит только ситовую очистку от посторонних примесей.

Использование высококачественных сортов глины и каолина позволяет ограничиться их измельчением на глинорезках (стругачах).

Глинозем имеет максимальный размер частиц (сферолитов) до 0,1 мм и поэтому поступает сразу на тонкий помол после соответствующей дозировки.

Все это свидетельствует о том, что требуемая перед загрузкой в шаровые мельницы дисперсность сырья известна и прогнозируема.

Этап совместного мокрого помола шихтовых компонентов массы контролируется заданным временем помола и проверкой конечной дисперсности по остатку на сите. Но это только констатирует факт достижения заданной степени измельчения сырьевой смеси. Размер образовавшихся частиц каждого компонента остается в определенной степени загадкой.

Имея различную твердость кристаллов и, соответственно, размалываемость, частицы сырья за одно и то же время помола измельчаются поразному.

На данном этапе исследований отслеживалась кинетика дробления каждого из сырьевых компонентов при их совместном помоле.

Фарфоровую массу ГЛ-1 получали следующим образом.

С первой завеской в шаровую мельницу мокрого помола загружали полевошпатовый концентрат, глинозем и 3 % каолина, готовность суспензии контролировали по остатку на сите № 004 равному 6 – 6,2 %.

Затем засыпали остальной каолин, глину и измельчали совместно до остатка 3,5 – 3,7 % на том же сите.

Шихтовый состав исследуемых масс представлен в табл. 1, а гранулометрия сырья – в табл. 2.

По мере готовности 1-й и 2-й завесок отбирали пробы шликера массы ГЛ-1 для разделения на ряд фракций с интервалом дисперсности 10 мкм и последующего анализа их минералогического состава. От масс взятых для сравнения (табл. 1) анализу подвергали только пробы отобранные на производстве после окончания помола, т.е. после 2-й завески.

Как правило, сырьевые смеси материалов измельчаются селективно, т. е. мягкие и твердые компоненты за равный промежуток времени измельчаются не одинаково. Кроме того следует учитывать то, что мягкие частицы измельчаясь быстрее, налипают на более твердые, создавая препятствие дроблению последних, так как по налипшей «подушке» из мелких частиц происходит скольжение более крупных и твердых.

Таблица 1

Наименорание	Соде	ержание ком	понентов в	массах, мас	c. %	
компонентов	ГЈ	I-1	ЭГ_112*	M_2*	МК-24*	
KOMHOHEHTOB	ГЛ-1-300	ГЛ-1-1700	51-112	101-2		
Пегматит Елисеевский	-	-	-	35,0	7,7	
Шпат Белогорский	-	29,0	24,0	-	8,3	
Полевошпатовый концентрат	29,0	-	-	-	-	
Песок Авдеевский	-	-	-	15,0	26,0	
Глина Веселовская	22,0	22,0	18,0	23,0	20,0	
Каолин Просяновский	24,0	24,0	11,0	-	-	
Каолин Положский	-	-	20,0	21,0	30,0	
Бентонит	-	-	1,0	-	-	
Глинозем ГК	25,0	25,0	19,0	-	-	
Череп фарфоровый	-	-	7,0	6,0	8,0	

Шихтовые составы исследуемых масс

Примечание – ГЛ-1-300 смолота в мельнице объёмом 300 л, ГЛ-1-1700, тоже объёмом 1700 л, * – массы взяты для сравнения

Гранулометрический состав исходного сырья

Таблица 2

		-				-			
Наименорание			Вых	од фрак	щий раз	вмером	(мм)		
компонентор	1.2	2.1	1-0,5	0,5-	0,25-	0,15-	0,10-	0,07-	0.05
Kownonenrob	± 2	2-1		0,25	0,15	0,10	0,07	0,05	-0,03
Шпат Елисеевский	5,6	186,0	20,5	23,6	8,2	5,6	2,1	3,6	12,8
Шпат Белогорский	6,1	21,2	20,2	19,2	8,1	6,1	3,0	3,0	13,1
Полевошпатовый к-т	-	-	15,0	54,5	19,0	8,0	2,0	1,0	0,5
Песок Авдеевский	-	-	-	18,1	62,2	19,0	0,5	0,2	-
Глина Веселовская	-	-	-	-	-	-	-	1,1	98,9
Каолин Просяновский	-	-	-	-	-	-	-	-	100,0
Каолин Положский	-	-	-	-	-	-	-	0,5	99,5
Бентонит	-	-	-	2,1	2,7	4,3	2,1	3,2	85,6
Глинозем ГК	-	-	-	-	-	-	9,4	17,7	72,9
Череп фарфоровый	5,1	21,1	21,1	27,6	8,1	6,1	2,0	3,0	6,0

Среди минералов, составляющих исходное сырье наиболее прочным является кварц, что, по-видимому, определяет измельчаемость каждого компонента смеси. Таким образом показатель «содержание кварца во фракции подлежащий измельчению» является фактором определяющим степень готовности компонентов шихты с точки зрения заданного технологического параметра. В табл. 3 приведены данные о содержании кварца в исходных материалах, а в табл. 4 его доля в узких фракциях смолотых шликеров масс после их разделения.

Таблица 3

Наниенорание			Соде	ржани	е кварц	а во фра	акциях	(мм), %	, D	
компонентов	12	2 1	1.0.5	0,5-	0,25-	0,15-	0,10-	0,07-	-0,05	Σ
	± 2	2-1	1-0,5	0,25	0,15	0,10	0,07	0,05		L
Шпат Елисеевский	1,06	3,38	4,33	7,91	2,76	1,65	0,71	0,68	2,69	25,3
Шпат Белогорский	0,62	4,13	3,11	1,98	0,83	0,31	0,15	0,15	1,34	12,7
Полевошпатовый	_	_	A 6A	5 61	1 9/	0.00	0.25	0.16	0.10	13.7
концентрат			-,0-	5,01	1,74	0,77	0,25	0,10	0,10	13,7
Песок Арлеерский	_	_	_	18,1	62,2	19,0	0.50	0.20		100
Песок Ладеевский				0	0	0	0,50	0,20		100
Глина Веселовская	-	-	-	-	-	-	-	0,10	4,95	5,05
Каолин	_	_	_	_	_	_	_	_	_	_
Просяновский	_	-	-	-	_	_	_	_	-	-
Каолин Положский	-	-	-	-	-	-	-	-	5,00	5,00
Бентонит	-	-	-	1,59	2,33	2,80	0,91	0,69	9,24	17,56
Глинозем ГК	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Череп фарфоровый	-	-	-	-	-	0,18	0,06	0,15	0,60	0,99

Содержание кварца в исходных материалах

Контроль технологических параметров помола в заводских условиях осуществляется периодическим определением остатка на сите № 004 и № 0056, т. е. в остатке будут зерна размером соответственно свыше 40 и 56 мкм. По достижении нормативного показателя помол прекращается.

Из данных табл. 4 следует, что во фракции +50 и в интервале ($-50 \div +30$) мкм имеется значительное количество зерен кварца. В силу различий ТКЛР кристаллических фаз, стекла, зерен кварца (муллит – 5,7·10⁻⁶, стекло – 6,8·10⁻⁶, α -кварц – 19 – 22·10⁻⁶, β -кварц – 27 – 28·10⁻⁶ град⁻¹) в фарфоре могут возникать микронапряжения зачастую приводящие к трещиноватости спеченного материала и падению уровня механической прочности изделия. Ситуация еще более усугубляется, если размер зерен SiO₂ более 30 мкм, велико их содержание и они локально сконцентрированы. Для более полной идентификации минералов в тонких (менее 40 мкм) фракциях пробы исследовали методами рентгеновской дифрактометрии и электронно-микроскопическим анализом. Кривые РФА и данные табл. 5 свидетельствуют о том, что компоненты массы ГЛ-1 в процессе помола полевошпатовых материалов и

глинозема не достигают той крупности помола, которая необходима с точки зрения протекания реакций фазообразования.

Таблица 4

	Содержание классов (мкм), %					Содержание SiO ₂ $\left(\frac{\text{абсолют.}}{\text{относит.}}\right)$					
Macca						в классах (мкм), %					
	+50	50-30	30-20	20-10	-10	+50	50-30	30-20	20-10	-10	Σ
МК-24	0,1	0,2	1,0	3,7	95,0	42,1	30,0	7,9	2,0	18,0	100
						0,08	0,11	0,14	0,13	31,04	31,5
ГЛ-1-300	0,4	2,7	4,8	10,4	81,7	73,2	17,5	5,2	1,7	2,5	100
						0,46	0,74	0,40	0,27	3,22	5,09
ГЛ-1-1700	0,5	11,6	15,5	12,5	59,9	69,5	23,9	4,7	0,90	1,0	100
(1-я завеска)						1,08	1,75	0,92	0,64	7,58	11,97
ГЛ-1-1700	0,3	2,1	3,6	4,0	90,0	75,1	16,5	4,0	0,8	3,6	100
(2-я завеска)						0,27	0,42	0,17	0,04	3,86	4,76
M-2	0,8	5,7	7,7	23,9	61,9	58,4	30,0	8,2	2,0	1,4	100
						2,65	12,6	3,50	2,6	4,8	26,1
ЭГ-112	0,1	0,3	0,9	1,9	96,8	54,8	26,4	3,9	0,8	14,1	100
						0,027	0,03	0,013	0,006	5,12	5,19

Гранулометрический состав и содержание кварца в узких фракциях шликеров

Таблица 5

Данные РФА состава узких фракций массы ГЛ-1

Фракции,	Содержание										
МКМ	кварц	микроклин	плагиоклаз	глинозем	каолинит	гидрослюда					
масса ГЛ-1-1700											
+40	30	26,5	12	12	1	18,5					
-40+30	18	31,5	9,5	33	4,5	3,5					
30+20	14,5	28	10,5	42	2,5	2,5					
-20+10	18	27	9	28,5	10	7,5					
-10+0	11	14	5	39	28	3					
Масса ГЛ-1-300											
+40	36	24,5	-	сл	16	23,5					
-40+30	18	57	-	16	4,5	4,5					
30+20	12	46	-	22,5	13	6,5					
-20+10	13	42	-	25,5	16	3,5					
-10+0	7	10	-	22,5	52,5	8					

Глинозем, например, наиболее реакционно-способен при размере частиц 5 – 7 мкм и общем их содержании в пределах 80 – 90 %.

Примеси гидрослюды (мусковита) измельчаются очень плохо, в основном преобладают они в крупных фракциях суспензии и в дальнейшем при обжиге могут быть зародышами дефектов, снижающих электрические характеристики.

Полученные в ходе исследований данные позволят внести обоснованные изменения в технологические параметры производства фарфора.

Поступила в редколлегию 07.05.12

УДК 666.1.031

С.Н. ЯИЦКИЙ, аспирант, НТУ «ХПИ», *Л.Л. БРАГИНА*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», *Н.С. ЯИЦКИЙ*, зам. нач. цеха, ПАО «ЛСЗ «Пролетарий», Лисичанск

ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА

В роботі проаналізовані особливості руйнування вогнетривких матеріалів під час експлуатації в окремих ділянках ванної скловарної печі при виробництві полірованого листового скла. Розглянуто вплив технологічних та теплотехнічних параметрів на характер руйнування та тривалість служби вогнетривів різного складу.

В работе проанализированы особенности разрушения огнеупорных материалов в процессе эксплуатации на отдельных участках ванной стекловаренной печи при производстве полированного листового стекла. Расмотрено влияние технологических и теплотехнических параметров на характер разрушения и продолжительность службы огнеупоров различного состава.

In this paper the features of refractory materials degradation during service on the separate parts of the glassmelting bath furnace in the manufacture of float glass have been analysed. Influence of technological and thermal parameters on the fracture pattern and the service length of refractories of different compositions have been studied.

Стекловаренные печи являются основными агрегатами стекольных предприятий. В печах совершаются процессы тепловой обработки сырьевых
материалов в целях получения высококачественной стекломассы и выработки продукции высокого качества, соответствующей заданным параметрам.

В последние годы произошли значительные изменения в конструкции и эксплуатацию стекловаренных печей. Все больше применяется ДЭП (дополнительный электроподогрев), который позволяет увеличить съем стекломассы и значительно уменьшить износ огнеупорной футеровки печи [1], кислородное сжигание топлива, при котором достигается значительная экономия топлива и сокращается образование и выбросы в атмосферу оксидных соеденений азота [2] и др.

Одной из актуальных проблем производства листового стекла является увеличение продолжительности кампании ванных стекловаренных печей.

В конце 80-х годов прошлого столетия она составляла в среднем 3 – 3,5 года, в настоящее время в Украине она удлинилась до 6 – 8, в европейских странах – до 10 – 12 лет. Этот показатель определяется в большой степени свойствами используемых огнеупорных материалов: термостойкостью и коррозионной стойкостью по отношению к стеклорасплаву и агрессивной печной газовой среде, а также условиями службы элементов огнеупорной кладки, параметрами технологического режима варки, в частности, значениями температуры, удельным съемом стекломассы, видом топлива и конструктивными особенностями печи [3].

Целью настоящей работы явилось установление состояния огнеупоров и особенности разрушения в реальных условиях наиболее изнашивающихся элементов кладки стекловаренной ванной печи при производстве листового стекла флоат-способом на Лисичанском стеклозаводе «Пролетарий».

Результаты и их обсуждение. Анализ состояния огнеупорных материалов кладки печи был проведен в цехе № 2 завода «Пролетарий» с учетом ее характеристик, данных технологического режима и конкретных условий эксплуатации. Тип печи – регенеративная, с поперечным направлением пламени; производительность – 350 т стекломассы в сутки; топливо – природный газ; коэффициент избытка воздуха, $\alpha = 1,02 - 1,05$ в зоне 1-ой и 2-ой пары горелок, $\alpha = 1,2 - 1,6$ в зоне 3-й – 5-й пары горелок; удельный съем стекломассы с 1 м² отапливаемой части печи – 1950 – 2000 кг/м2; максимальная температура – 1595 – 1600 °С. Материал стен варочного бассейна – плавленолитые бадделеитовые огнеупоры бакор 33 и бакор 36. Материал подвесных стен бассейна – бакор и динас, свода – динас, насадок регенератора – циркон, периклаз и хромомагнезит.

Интенсивность воздушного обдува наружных стен варочного бассейна – 0,9 – 1,0 м³/с на 1 м кладки. Практика эксплуатации ванных печей свидетельствует, что к наиболее изнашивающимся элементам относятся: главный свод, влёты горелок, подвесные стены варочной части печи, своды регенераторов; периметр варочной зоны и дно бассейна; насадки регенератора [4].

Степень и характер износа указанных элементов футеровки оценивали в зависимости от их расположения в печи, температурных параметров, состава огнеупорных материалов и стекломассы, наличия теплоизоляционного слоя.

Нанесение теплоизоляционного слоя является способом энерго и ресурсосбережения, благодаря уменьшению потерь тепла через огнеупорную футеровку печи.

На стекловаренной печи цеха № 2 теплоизоляция выполнена следующим образом:

 – главный свод и свод регенератора – слой толщиной 300 мм из легковесного динаса и специальной динасовой массы;

 подвесные стены и горелки – слой толщиной 115 мм. из легковесного шамотного кирпича;

 периметр варочного бассейна – слой толщиной 175 мм. который изолирует 2/3 высоты бруса бассейна и состоит из шамотной плиты, асбестбескальцевой плиты и цирконовой массы грубого помола.

В таблице приведены результаты мониторинга состояния огнеупорной футеровки печи после полуторагодичной эксплуатации.

Установлено, что после полуторагодичной эксплуатации печи огнеупоры стен варочного бассейна в наибольшей степени подверглись разрушению в зоне максимальных температур (4-ая пара горелок), где толщина бруса уменьшилась 250 мм до 100 мм, в меньшей степени под первым влётом горелки – до 150 мм и по всему периметру варочной зоны вне пламенного пространства еще менее – до 160 – 180 мм.

Специфические особенности разрушения бакоровых огнеупоров подвесных стен варочной части выразились в образовании мощного граничного реакционного слоя толщиной $\approx 20 - 30$ мм вследствие агрессивного воздействия летучих компонентов шихты и расплава, особенно в зоне варочного бассейна, на влётах горелок от загрузочного кармана до 3-й пары горелок.

Появление указанного слоя, характеризовавшегося низкой механической прочностью, сопровождалось его последующим отслаиванием, обрушением и распространением коррозии вглубь огнеупорной кладки.

2	1		
Часть	Факторы, влияющие на	Используемые	Степень и
конструкции	коррозию материала	огнеупорные	характер
nonerpyndin	hoppositio mureprimin	материалы	износа
	Пыление и испарение	Динас	Уменьшение
Главный свол	шихты; термическая		толщины на 20 мм
т яавный свод	нагрузка под действием	Цирконовые	Незначительный
	пламени	вставки	износ
Опора и защита	To yre	Циркон	Незначительный
свода	10 же	циркон	износ
Подвесные		Earon 26	Значительный из-
стены	Towro	Dakop-30,	нос, реакционный
варочной части	Тоже	циркон	слой до 30 мм
Влет горелки	То же и смена температур	Бакор-36	То же
Боковые стены	Граница раздела газ – огнеупор – расплав	Бакор-36, бакор-33	Максимальное разъедание на уровне зеркала расплава до 150 мм, коррозия швов
Угловой огнеупор варочного бассейна	Высокая скорость стекломассы	Бакор-36, бакор-33	Износ на уровне зеркала стекломас- сы до 80 мм.
Свод регенератора	Высокая температура, смена температур, пыле- ние и испарение шихты	Динас	Незначительный износ
Насадка регенератора- верх- няя часть (1000 – 1400 °с)	Высокая температура, рез- кая смена температур и окислительно- востановительного потенциала	Циркон, магне- зит	Образование мощ- ного реакционный слоя
Шансовые кольца Термомеханическая нагрузка до 0,25 H/мм ²		Высокогли- ноземистый огнеупор	Без изменений

Результаты мониторинга состояния огнеупорной футеровки печи

Это согласуется с данными о разрушении бакоровых огнеупоров приведенными в работе [5]. Следствием агрессивного воздействия летучих компонентов явилась значительная коррозия верхних двух рядов насадок регенератора из циркона в форме восьмигранных горшков: при исходной толщине стенки горшка, равной 30 мм, реакционный слой настолько значительно увеличивался, что на 2/3 перекрыл его объем.

Главный свод варочной части изменился незначительно: наблюдались

отдельные оплавленные участки первой секции с уменьшением толщины кладки на 10 – 20 мм при первоначальной толщине сводового камня 450 мм. В остальных секциях внутренняя поверхность свода практически не подверглась существенным изменениям, за исключением оплавления огнеупоров на отдельных участках (рисунок).



Рис. – Разъедание расплавом стекла палисадного бруса варочного бассейна: 1 – неизмененная часть огнеупора; 2 – разъеденая часть огнеупора.

Выводы.

Результаты систематического анализа службы огнеупорных материалов в стекловаренной печи при производстве листового флоат-стекла свидетельствуют о наиболее интенсивном разрушении огнеупоров в зоне квельпункта и на границе раздела газ – стеклорасплав – огнеупор.

В зонах загрузки, силикато- и стеклообразования степень разрушения огнеупоров определяется количеством летучих компонентов шихты.

Использование мероприятий, направленных на снижение проявления указанных факторов, позволит продлить кампанию стекловаренных печей с безаварийной работой до 10 – 12 лет.

Список литературы: 1. Панкова Н.А. Теория и практика промышленного стекловарения: учебное пособие / Н.А. Панкова, Н.Ю. Михайленко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2000. – 102 с. 2. Viduna J. Oxy-fuel Melting – Environmental Benefits, Latest Burner Technology for Frit Producer, Field Results / J. Viduna, C. Artero // Enamels and Enamelling Technology. – Praga: Mefrit, 2008. – Р. 52 – 57. 3. Ящишин Й.М. Технологія скла: навчальний посібник у З ч. / Й.М. Ящишин, Т.Б. Жеплинський, С.І. Дяківський. – Львів: Бескид Біт, 2004. – Ч. П: Технологія скляної маси. – 2004. – 250 с 4. Шаеффер Н.А. Технология стекла / Н.А. Шаеффер, К.Х. Хойзнер. – Кишинев: СТІ-Ргіпt, 1998. – 280 с. 5. Токарев В.Д. Анализ службы огнеупорных материалов в ванных стекловаренных печах / В.Д. Токарев, С.С. Игнатьев, О.Н. Попов // Стекло и керамика. – 2005. – № 5. – С. 19–22.

УДК 666.942.82:544.77

Н.О. ДОРОГАНЬ, аспірант, НТУУ «КПІ», *В.А. СВІДЕРСЬКИЙ*, докт. техн. наук, професор, НТУУ «КПІ», *Л.П.ЧЕРНЯК*, докт. техн. наук, проф., НТУУ «КПІ»

РЕГУЛЮВАННЯ КОАГУЛЯЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ ШЛАМУ БІЛОГО ЦЕМЕТУ

Наведено результати досліджень коагуляційної структури цементних шламів, що відрізняються за хіміко-мінералогічним складом і добавками мінералізаторів. Показано особливості впливу різновидів мінералізаторів на структурно-механічні та реологічні показники властивостей шламу для виготовлення білого цементу.

Приведены результаты исследований коагуляционной структуры цементных шламов, которые отличаются за химико-минералогическим составом и добавками минерализаторов. Показаны особенности влияния різно-видів минерализаторов на структурно-механические и реологічні показатели свойств шлама для изготовления белого цемента.

Results of investigations into coagulation structure of cement slurries differing in chemical-mineralogical composition and mineralizing additions are presented. Peculiarities of the effect of the type of mineralizing agents on properties of slurry for manufacture of white cements are shown.

Вступ

Технологія виробництва портландцементу передбачає застосування сировинних сумішей, що мають забезпечити відповідний хімічний і фазовий склад клінкеру. Поряд з цим застосування мокрого або комбінованого способів виробництва на стадіях підготовки сировинної суміші вимагає урахування показників структурно-механічних і реологічних властивостей шламу, в напрямку чого виконана подана робота стосовно технології білого цементу.

Характеристика сировини і клінкеру

Об'єктами дослідження стали сировинні суміші для виготовлення білого цементу, технологія виробництва якого характеризується обмеженнями за хімічним складом вихідної сировини щодо мінімізації вмісту барвних оксидів [1 – 3].

Відповідно до цих вимог в роботі застосовували збагачені матеріали родовищ України: новгород-сіверську крейду, каолін, кварцовий пісок та гідроксид алюмінію виробництва ВАТ «Миколаївський глиноземний завод». Склади досліджуваних сировинних сумішей (табл. 1) при однаковому за видом та вмістом карбонатному компоненті та різних глиноземвмісних матеріалах близькі за хімічним складом (табл. 2), проте певні відмінності у кількісному співвідношенні оксидів обумовлюють різницю в числах коефіцієнта насичення **КН**, силікатного **n** і глиноземного **p** модулів клінкеру, що становлять відповідно 0,76; 3,37; 22,40 для AM проти 0,87; 3,39; 27,00 для AM5.

Добавки речовин-мінералізаторів, необхідних для інтенсифікації спікання в процесі випалу [4, 5], вводили в сировину суміш в однаковій кількості при виготовленні проб шламу.

Таблиця 1

Склади сировинних сумішей							
Код	Вміст компонентів, мас. %						
суміші	крейда ММС 1	Гідроксид алюмінію ГД-00	Каолін КС-1	Пісок кварцовий			
AM	79,9	4,6	-	15,5			
AM5	80,1	-	8,5	11,4			

Таблиця 2

Vourououtu		Вміст оксидів, мас. %								
компоненти	SiO ₂	Al_2O_3	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO_3	В.п.п.	Сума		
Сировинна суміш АМ	15,14	4,30	0,19	43,96	0,27	-	36,14	100,0		
Клінкер АМ	23,71	6,73	0,30	68,84	0,42	-	-	100,0		
Сировинна суміш М5	15,23	4,33	0,16	44,14	0,29	0,02	35,83	100,0		
Клінкер АМ5	23,73	6,75	0,25	68,79	0,45	0,03	-	100,0		

Хімічний склад сировинної суміші та клінкеру

Структурно-механічні і реологічні характеристики цементного шламу

Метою структурно-механічного аналізу стало визначення параметрів коагуляційної структури мінеральних дисперсій – цементного шламу [6 – 8].

Дослідження деформаційних процесів водних дисперсних систем показало (табл. 3 – 5), що за характером розвитку деформацій – швидкої еластичної ε_0 ', повільної еластичної ε_2 ' і пластичної ε_1 ' τ проби шламу відносяться до IV-го структурно-механічного типу, коли ε_1 ' $\tau > \varepsilon_0$ ' > ε_2 '. Разом з тим відзначаються суттєві відмінності в кількісних значеннях і співвідношенні вказаних різновидів деформації. При застосуванні гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного компоненту замість каоліну КС-1 шлам AM у порівнянні з AM5 характеризується більшим розвитком ε_0 ' і ε_2 ', ε_1 ' τ , що становлять 0,91·10⁸ і 0,61·10⁸, 47,39·10⁸ проти відповідно 0,32·10⁸ і 0,09·10⁸, 16,53·10⁸.

Таблиця 3

	Модуль	Модуль	Умовна	Найбіль-			Πamiaπ	Умов-
Код	швидкої	повільної	статична	ша		Статична	істич	ний
проби	еластич-	еластич-	межа	пластич-	Еластич-	пластич-	истин-	модуль
(воло-	ної де-	ної де-	плинно-	на	ність	ність	non	дефор-
гість,	формації	формації	сті	в'язкість	λ	$\frac{P_{k1}}{10^2}$ c ⁻¹	рела- корції	мації
мас. %)	$E_1 \cdot 10^{-4}$,	$E_2 \cdot 10^{-4}$,	P _{k1} ,	$\eta_1 \cdot 10^{-2}$,		η_1		$\mathbf{E}_{\mathbf{\epsilon}} \cdot 10^{-3}$,
	Па	Па	Па	Па∙с			01,0	ерг/см ³
AM5	63 /	218.1	0.77	12.1	0.23	0.06	25	1 1 2
(37,4)	03,4	210,1	0,77	12,1	0,23	0,00	23	1,10
AM	22.0	32.92	0.30	4 22	0.40	0.07	26	0.41
(36,9)	22,0	52,72	0,50	7,22	0,40	0,07	20	0,41
AM1	13.48	44 65	0.09	2 25	0.23	0.04	22	0.22
(37,09)	15.40	44.05	0.07	2.23	0.23	0.04		0.22
AM1A	11.04	14 52	0.14	3 77	0.43	0.04	60	0.36
(37,1)	11,04	11,52	0,14	5,11	0,40	0,04	00	0,50
AM1B	16 72	18 31	0.06	3 32	0.48	0.02	38	0.32
(37,1)	10,72	10,51	0,00	5,52	0,70	0,02	50	0,52

Структурно-механічні характеристики проб цементного шламу

Таблиця 4

Розвиток деформацій в пробах цементного шламу

Кол	X	арактер деформан	ції	Коефіцієнт	Структурно-
код	швидка елас-	повільна елас-	пластична	стійкості	механічний
Сумпшт	тична ε₀' · 10 ⁸	тична ε₂' · 10 ⁸	$\boldsymbol{\varepsilon_1}^{\boldsymbol{\cdot}} \boldsymbol{\tau}^{\boldsymbol{\cdot}} \ 10^8$	ε ₀ '/C	тип
AM5	0,32	0,09	16,53	0,03	IV
AM	0,91	0,61	47,39	0,03	IV
AM1	1.48	0.45	88.84	0.03	IV
(37,09)	1.40	0.+3	00.0-	0.05	1 V
AM1A	1.81	1 38	53.05	0.05	IV
(37,1)	1,01	1,50	55,05	0,05	1 V
AM1B	1 20	1 09	60.24	0.03	IV
(37,1)	1,20	1,09	00,24	0,05	1 V

Проба шламу AM відрізняється від AM5 значним зменшенням шведівської η_1 і бінгамівської η_m^X в'язкості та умовного модуля деформації E_{ϵ} , що свідчить про зменшення числа контактів, сил молекулярної взаємодії та енергію зв'язку частинок дисперсної фази при їх однаковій загальній концентрації. Наслідком цього є зменшення статичної P_{k1} і динамічної $P\kappa_2$ межі плинності. Переважний розвиток пластичних деформацій ϵ_1 ' τ , особливо у випадку суміші AM, вказує на підвищену плинність проб шламу. При цьому кінетична стійкість, що визначається коефіцієнтом $K_y = \epsilon_0'/C$ (де C – концентрація дисперсної фази), у обох випадках однакова 0,03.

Отримані результати експериментів дозволили виявити та порівняти вплив добавок мінералізаторів на характеристики шламу білого цементу.

Очевидно, що введення 1 мас. % K_2SiF_6 в суміш AM1 призводить до розвитку швидкої еластичної деформації у порівнянні з AM5 і AM, що пов'язується із збільшенням кількості контактів частинок типу кут – кут, кут – ребро, ребро – ребро, характерних для ε_0 '.

Значне зростання при цьому пластичних деформацій ε_1 'т та відповідне збільшення плинності системи добре корелюється із меншими показниками в'язкості η_1 (2,25·10⁻² проти 12,1·10⁻², 4,22·10⁻²) і η_m^X (0,16·10⁻² проти 1,05·10⁻², 0,34·10⁻²), статичної $\mathbf{P_{k1}}$ (0,09 проти 0,77 і 0,30), і динамічної $\mathbf{P_{K_2}}$ (1,35 проти 3,83 і 3,32) межі плинності та умовного модуля деформації \mathbf{E}_{ε} (0,22·10⁻³ проти 1,18·10⁻³, 0,41·10⁻³).

Таблиця 5

Код проби (вологість, мас. %)	умовна динамічна межа плинності Рк₂, Па	найменша пластична в'язкість η_m^X· 10 ⁻² , Па·с	динамічна пластичність Ψ ·10 ⁴ , с ⁻¹
AM5 (37,4)	3,83	1,05	0,036
AM (36,9)	3,32	0,34	0,098
AM1 (37,09)	1.35	0.16	0.084
AM1A (37,1)	1,54	0,10	0,154
AM1B (37,1)	3,25	0,33	0,098

Реологічні показники проб цементного шламу

При введенні 1 мас. % NaF в суміш AM1a спостерігається найбільший серед досліджених проб розвиток швидкої та повільної еластичних деформацій. У порівнянні з пробою AM1 деяке зменшення при цьому пластичних деформацій ε_1 ' τ та плинності системи корелюється із дещо більшими показниками в'язкості η_1 , динамічної межі плинності **Р** κ_2 , умовного модуля деформації **Е**_{ε} та кінетичної стійкості.

При введенні 1 мас. % CaCl₂ в суміші AM1b рівень розвитку деформацій ϵ_0 ' і ϵ_2 ', ϵ_1 ' τ також суттєво перевищує проби AM5 і AM, проте поступається пробі AM1a щодо швидкої та повільної еластичних деформацій.

Отримані експериментальні дані показують, що за рівної концентрації дисперсної фази зміни структурно-механічних і реологічних показників проби АМ визначаються, головним чином, відмінностями мінералогічного складу – у порівнянні з пробою AM5, а ефект впливу мінералізаторів залежить від хімічного складу речовин, що застосовуються, і пов'язується із зміною складу і поверхневого натягу дисперсійного середовища та відповідним зменшенням сил молекулярної взаємодії та енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Висновки

1. Регулювання параметрів коагуляційної структури дисперсних систем, в тому числі цементного шламу є важливою умовою оптимізації складу сировинної суміші для виробництва портландцементу мокрим і комбінованим способами.

2. Структурно-механічні та реологічні властивості шламу як водної дисперсної системи залежать від хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні, розміру частинок і концентрації дисперсної фази. При цьому застосування гідроксиду алюмінію як глиноземвмісного матеріалу замість каоліну при однаковій концентрації дисперсної фази у сировинній суміші білого цементу сприяє збільшенню плинності шламу завдяки зменшенню в'язкості, числа та міцності контактів частинок.

3. Визначення раціонального складу сировинної суміші слід проводити з урахуванням комплексного впливу речовин-мінералізаторів на інтенсифікацію спікання клінкеру при випалі і показники коагуляційної структури цементного шламу. При цьому виявлене зменшення в'язкості та поліпшення плинності шламу вказує на можливість зменшення його вологості як фактору ресурсозбереження в технології виробництва білого цементу.

Список літератури: 1. Грачьян А.Н. Технология белого портландцементу / [А.Н. Грачьян, П.П. Гайджуров, А.П. Зубехин, Н.В. Вэтыч]. – М.: Стройиздат, 1970. – 72 с. 2. Рояк С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. – М.: Стройиздат, 1983. – 277 с. 3. Зубехин А.П. Белый портланд-цемент / А.П. Зубехин, С.П. Голованова, П.В. Кирсанов. – Росто́в-на-Дону́: Ростовский гос. ун-т, 2004. – 263 с. 4. Китайгородский И.И. Влияние малых добавок некоторых окислов на процесс спекания глинозема / И.И. Китайгородский, Ц.Н. Гуревич // Силикаты. – М.: Госстройиздат, 1959. – С. 14 – 19. 5. Черняк Л.П. Структурообразование и свойства глинистых систем с минерализаторами / Л.П. Черняк, Г.З. Комский, А.В. Хрундже // Стекло и керамика. – 1980. – № 12. – С. 13 – 15. 6. Пащенко А.А. Регулирование процессов структурообразования сырьевых цементных шламов / А.А. Пащенко, Н.Н. Круглицкий, Л.С. Чередниченко, И.Ф. Руденко. – К.: Вища школа, 1973. – 67 с. 7. Ничипоренко С.П. Физико-химическая механика дисперсных минералов / [С.П. Ничипоренко, Н.Н. Круглицкий, А.А. Панасевич, В.В. Хилько]; под общ. ред. Н.Н. Круглицкого. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с. 8. Ходаков Г.С. Реология суспензий. Теория фазового теченияи и ее экспериментальное обоснование // Рос. хим. ж. – 2003. – Т. XLVII, № 2. – С. 33 – 44. *Е.В. ХРИСТИЧ*, аспирант, НТУ «ХПИ», *Г.Н. ШАБАНОВА*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», *С.М. ЛОГВИНКОВ*, докт. техн. наук, ст. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ», *О.Л. РЕЗИНКИН*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ БАРИЙСТРОНЦИЕВЫХ ТИТАНАТОВ

У статті наведено результати синтезу сегнетокерамічних виробів на основі сполук та твердих розчинів системи BaO – SrO – TiO₂. Отримані твердофазним спіканням сегнетоелектрики відрізняються стабільністю нелінійних властивостей та підвищеними експлуатаційними характеристиками.

В статье приведены результаты синтеза сегнетокерамических изделий на основе соединений и твердых растворов системы BaO – SrO – TiO₂. Полученные твердофазным спеканием сегнетоелектрики отличаются стабильностью нелинейных свойств и повышенными эксплуатационными характеристиками.

The results of the segnetoceramic synthesis on the base of compounds and solid solutions of the $BaO - SrO - TiO_2$ system are presented. Received with help of solid-phase sintering segnetoceramics differ by nonlinear properties' stability and high field-performance data.

Из известных в настоящее время сегнетоэлектрических сред для генерации гигаваттных электромагнитных волн наиболее полно удовлетворяют предъявляемым к рабочим диэлектрикам электрофизическим требованиям поликристаллические структуры типа перовскита на основе оксидных соединений. Такие керамические материалы относят к современным функциональным материалам. В исследованиях [1] показана практическая пригодность для изготовления волноводов из сегнетокерамики на основе твердых растворов титанатов бария и стронция, кристаллическая решетка которых допирована различными модифицирующими добавками. Для использования в формирующих устройствах нами выбраны сегнетокемические материалы со структурой перовскита на основе смешанных барий-стронциевых титанатов (BST). Эти материалы имеют нелинейную зависимость диэлектрической проницаемости от приложенного напряжения, малое по сравнению с периодом подаваемой электромагнитной волны время релаксации (микро- или наносекундное). Кроме того, при определенных условиях они имею достаточно низкие диэлектрические потери, высокое значение пробивного напряжения и температуру Кюри в удобном для стабилизации диапазоне температур [2, 3].

Не смотря на то, что в понимание процессов, происходящих в сегнетокерамике, внесена определенная ясность, все же целый ряд вопросов, которые имеют научный и практический интерес, остается открытыми. В частности, не достаточно полно проанализированы возможности управления физическими процессами консолидации керамических изделий на основе синтезированных порошковых прекурсоров, их механической и температурной обработкой. Многофакторность кинетических процессов и трудности теоретических моделей твердофазного синтеза пока не приводят к выработке априорных рекомендаций по оптимальным параметрам синтеза тех или других перовскитовых соединений и их твердых растворов. Вместе с тем, большой эмпирический опыт и относительная близость условий кристаллизации материалов на основе соединений перовскитовой структуры позволяют довольно успешно экспериментально уточнять рациональные условия их синтеза.

Для прохождения твердофазных реакций с требуемым выходом целевых фаз важным являются два вида параметров: кристаллическая структура исходных компонентов и система внешних факторов (температура, давление и др.) [4].

В полном цикле приготовления сегнетоэлектрических изделий осуществляли следующие технологические стадии: синтез исходных прекурсоров, диспергация, шихтовка, прессование, спекание, механическая обработка, нанесение электродов. Для синтеза сегнетокерамических BST – изделий были использованы сырьевые материалы: технический углекислый барий, углекислый стронций, диоксид титана и моноклинный диоксид циркония. Химический состав – рассчитывался на 12 мол. % SrO и допирование моноклинным ZrO₂ – до 2 мол. %. Помол исходных материалов производился в шаровой фарфоровой мельльнице в виде шлама с влажностью 35 %; тонина помола характеризовалась полным проходом через сито № 004.

Сырьевые смеси высушивались при температуре 100 – 110 °С.

Прессовались брикеты на гидравлическом прессе типа П-125 при давлении прессования 50 МПа.

Обжиг брикетов производился в лабораторной силитовой печи при температурах 1300 – 1350 °С (изотермическая выдержка при максимальной температуре составляла 2 часа) [5]. Обожженные брикеты измельчали, дисперсность порошков контролировали остатком 0,1 – 0,5 % на сите № 004.

Для формирования бездефектных изделий использовали метод введения термопластичных связок в порошковые шихты [6]. Способ предусматривал нанесение тонких слоев органического вещества на частицы порошка в процессе их совместного подогрева выше температуры плавления органического компонента. Гомогенизация шихт достигалась длительным перемешиванием и перетиранием конгломерированных частиц. Время перемешивания составляло 30 минут. Подготовка шихт проводилась в ситалловой емкости, предотвращающей попадание металлических частиц в пресс-порошок. Для увеличения степени однородности распределения частиц порошка по размерам осуществлялось его протирание сквозь сито № 063.

Прессование изделий производилось в специально спроектированной стальной форме сложной конструкции на гидравлическом прессе типа П-125, при удельном давлении прессования 60 МПа (рис. 1).



Рис. 1. Стальная форма для прессования деталей воловода: 1 – матрица в сборе; 2 – вытягиваемые пластины для формирования полости; 3 – набор пуансонов; 4 – торцевые пластины; 5 – съемные вкладыши.

Прессформа обеспечивала возможность изготовления как длинномерных тонких пластин, так и аналогичных пластин с буртом, в т. ч. с внутренней продольной полостью. Отпрессованные детали волновода имели габаритные размеры – 30,0 × 200,0 мм, толщина < 3,5 мм (рис. 2).



Рис. 2. Отпрессованная деталь волновода из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната

Обжиг деталей проводился в печи с силитовыми нагревателями в шамотном капсюле с засыпкой из смеси порошков глинозема марки Г-00 и тонкодисперсного моноклинного ZrO₂ (бадделеита) по ступенчатому режиму с целью выжигания термопластичного связующего (I ступень при 430 °C, изо-

термическая выдержка 20 мин., II ступень при 820 °С, изотермическая выдержка 20 мин.), до температуры 1030 °С изотермическая выдержка при максимальной температуре – 1 час. Окончательный обжиг деталей (с укладкой на плоскопараллельные корундовые пластины) проводился при температуре 1350 °С с изотермической выдержкой при максимальной температуре –2 часа. В дальнейшем изготовленные изделия волновода из сегнетокерамического материала на основе барийстронцийциркониевого титаната переданы для дальнейших исследований эксплуатационной пригодности и соответствия свойств, свойствам полученным на образцах. Перед предстоящими исследованиями [7] электрофизических характеристик изделия шлифовали и полировали абразивами, на горизонтальную плоскость наносили медные электроды на магнетроне.

Таким образом, результат проведенных исследований реализован в форме первичной апробации технологии сегнетокерамических сложнопрофильных изделий их материалов, показавших на образцах высокую электрическую прочность, требующуюся нелинейность вольтамперных характеристик и высокую диэлектрическую проницаемость, наносекундное время релаксации, что перспективно для создания мощных импульсных источников электромагнитного излучения.

Список литературы: 1. *Христич Е.В.* Исследование влияния допирующих добавок на диэлектрическую проницаемость сегнетокерамических материалов / [*Е.В. Христич, С.М. Ло*- *свинков, Г.Н. Шабанова и др.*] // Зб. наук. праць ВАТ «УкрНДІВогнетривів ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 130 – 136. **2.** *Смоленский Г.А.* Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / [*Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов и др.*]. – Л.: Наука, 1971. – 476 с. **3.** *Вербицкая Т.Н.* Технология изготовления варикондов и их свойств. – М.: Госэнергоиздат, 1958. – 36 с. **4.** *Панич А.Е.* Физика и технология пьезокерамических материалов: учеб. пособие / *А.Е. Панич, Т.Г. Левин.* – Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2002. – 45 с. **5.** *Шабанова Г.Н.* Синтез сегнетокерамических материалов на основе композиций системы ВаО – SrO – TiO₂ / [*Г.Н. Шабанова, Е.В. Христич, С.М. Логвинков и др.*] // Вісник НТУ «ХПІ». – 2008. – № 41. – С. 169 – 174. **6.** *Балакевич. –* М.: Стройиздат, 1984. – 218 с. **7.** *Резинкин О.Л.* Методика экспериментального исследования свойств сегнетоэлектриков в импульсных электрических полях / *О.Л. Резинкин, В.В. Вытриико* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2006. – № 13. – С. 37 – 42.

Поступила в редколлегию 20.04.12.

УДК 621.225

Н.Д. БАЛЕРА, канд. техн. наук, проф., ХНУСиА, Харьков, *Л.В. САЕНКО*, канд. техн. наук, доц., ХНУСиА, Харьков, *А.С. СОРОКОТЯГА*, канд. техн. наук, доц., ХНУСиА, Харьков, *С.Ю. БАЛЕРА*, студент, ХНУСиА, Харьков

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЫЛЕОЧИСТКИ В АСПИРАЦИОННЫХ СИСТЕМАХ ТШМ

Запропоновано методику розрахунку ефективності пиловловлюючих пристроїв (аспіраційна шахта, циклон, рукавний фільтр) в аспіраційних системах – трубах кульових млинів замкнутого циклу. Методика дозволяє розрахувати основні технологічні параметри системи пилеочісткі.

Предложена методика расчета эффективности пылеулавливающих устройств (аспирационная шахта, циклон, рукавный фильтр) в аспирационных системах – трубах пулевых мельниц замкнутого цикла. Методика позволяет рассчитать основные технологические параметры системы пилеочистки.

The method of calculating the efficiency of dust-catching devices (aspirating shaft, cyclone, baghouse) in the aspiration system – pipes ball mills closed loop. The technique allows to calculate the main technological parameters of the vacuum cleaners.

Для устранения пылевыделения, а так же осадки готового продукта после воздушного сепаратора при помоле цементного клинкера, трубчатые шаровые мельницы (ТШМ) замкнутого цикла оснащаются аспирационной системой, включающей сепаратор и очистные устройства. Аспирационный воздух после ТШМ и сепаратора подвергается очистке по двум причинам:

• технологическая, улавливание выносимого непосредственно из ТШМ материала помола, в котором преобладают высокодисперсные фракции с крупностью до 30 мкм, а так же осадка готового продукта выносимого воздухом из сепаратора;

• экологическая, обеспечение допускаемого стандартом содержания цементной пыли в выбрасываемом в атмосферу аспирационном воздухе.

Так как удельное содержание цементной пыли в аспирационном воздухе значительно превышает 500 г/м³, то, с учетом особенностей цементной пыли, очистка в циклонах и рукавных фильтрах будет малоэффективной.

В настоящей статье приведена оценка эффективности применения трёхступенчатой очистки аспирационного воздуха, включающей пылеосадительную камеру, циклоны и рукавные фильтры.



Рис. 1. Принципиальная схема аспирации ТШМ замкнутого цикла с трёхступенчатой очисткой воздуха

1 – ТШМ, 2 – сепаратор, 3 – аспирационная шахта, 4 – циклон, 5 – рукавный фильтр,

6 – вентилятор, 7 – привод мельницы, 8 – механизм встряхивания рукавов, 9 – затвор.

На первой ступени очистки аспирационного воздуха, целесообразно применять пылеосадительную камеру, в которой осаждается основная масса пыли [1, 2, 3].

Опытным путем установлено, что каждой скорости воздуха в аспирационной камере соответствует определенная выходная концентрация пыли, не зависящая от количества поступающего в шахту цемента.

Эта концентрация может быть найдена по эмпирической формуле, г/м3 [4]:

$$C_{\text{Bbix}} = 25u^{2,86}$$
 (1)

Согласно формуле (1) при скорости воздуха u = 1,7 м/с концентрация пыли на выходе из камеры достигает 44 г/м³, что соответствует общей эффективности осаждения пыли в аспирационной камере на уровне 90 %. Осаждение пыли в аспирационной происходит, в основном, под действием камере коагуляционноседиментационного механизма. В результате турбулентных пульсаций транспортирующего газового потока происходит сближение, столкновение и коагуляция (слипание) частиц цемента, [6, 7, 8]. При этом происходит не только укрупнение самих частиц, но и образование достаточно крупных (до 1 мм) рыхлых образований - агрегатов пыли. Установлено [5], что если плотность твердой фазы в этих агрегатах больше некоторого критического значения, то их обтекание потоком газа мало отличается от обтекания непроницаемой сферы такого же объема. Скорость оседания агрегатов намного больше скорости оседания отдельных частиц, что и объясняет наблюдаемую достаточно высокую эффективность очистки запыленного газа в аспирационных камерах. Кроме гравитационного осаждения, определенный вклад в обеспыливание аспирационного воздуха вносит турбулентное осаждение тонкодисперсных частиц на стенки аспирационной камеры. Эффективность осаждения частиц размерами менее 10 мкм можно найти по формуле:

$$n_{a} = 1 - \exp\left(\frac{-0.23H}{D_{2}Re_{D}^{\frac{1}{8}}}\right)$$
(2)

где $\operatorname{Re}_{D}^{\frac{1}{8}} = uD \mathfrak{p}_{3}/\mu$ – число Рейнольдса для потока запыленного воздуха в аспирационной камере.

В соответствии с формулой (2) эффективность турбулентного осаждения частиц на стенки камеры достигает 20 %. Эффективность осаждения частиц пыли зависит от их размера, поэтому аспирационная камера выполняет также определенную секционную функцию, в результате которой на выходе из камеры возрастает содержание более тонких фракций (табл. 1) [4].

Коэффициенты уноса отдельных фракций пыли из аспирационной камеры могут быть найдены по формуле:

$$S_{ii} = (1 - n_a) \frac{\Delta D_i}{\Delta D_i}$$
(3)

где: n_a – общая эффективность осаждения пыли в камере, определяемая по формуле (2); ΔD_i , $\Delta D_i^{'}$ – относительные доли отдельных фракций на входе в камеру и выходе из нее.

Таблица 1

	Размеры фракции, мкм							
Место отбора проб пыли	010	1020	2030	3040	4060	6090	90200	>200
	Содержание фракций, %							
На входе в шахту ДД	30,2	19,9	19,8	13,6	7,4	7,6	1,3	0,03
На выходе из шахты Δ D'	61,7	15,7	11,8	3,6	1,5	0,08	-	-

Изменение дисперсного состава пыли в аспирационной шахте

Значения фракционных коэффициентов пылеуноса приведены в табл. [2]

Таблица 2

Значения коэффициентов уноса отдельных фракций пыли из аспирационной шахты (n = 0,9)

Размеры фракций, мкм	010	1020	2030	3040	4060	6090	90200	>200
Средний размер частиц, di, мкм	5	15	25	35	50	70	145	250
Коэффициент уноса	0,2	0,08	0,05	0,026	0,020	0,01	0,003	0,001

Для вывода аналитической зависимости коэффициента уноса частиц пыли от их размера данные, приведенные в табл.2, аппроксимировались по формуле:

$$S_{ii} = S(d_i) = \frac{1}{1 + (\frac{d_i}{d_{0.5}})}$$
(4)

где: d_{0,5} – размер частицы, для которых коэффициент уноса равен 0,5, т.е. 50%.

Запылённый воздух после прохождения сепаратора и аспирационной камеры, переходит во вторую ступень очистки, в циклоны, а далее в третью – рукавные фильтры. В аспирационной системе применяются преимущественно циклоны НИИОГАЗ ЦН-15, специально разработаные для очистки больших объемов сильно запыленных газов.

Основные размеры циклонов ЦН-15 приведены в табл. 3

Наименование размера	Отношение размера к диаметру циклона D
Диаметр выхлопной трубы, d _{вт}	0,59
Диаметр пылевыпускного отверстия d _{впо}	0.4
Высота кольцевого канала $H_{\kappa\kappa}$	1.44
Высота камеры циклона H _{км}	2,82
Высота цилиндрической части H _ц	2.26
Высота конической части H _x	2
Общая высота цилиндра Н _ц	4,56

Основные размеры циклона ЦН-15

Применяемый в настоящее время метод определения полного коэффициента очистки запыленного воздуха в циклонах (метод НИИОГАЗ) основан на предположении о логарифмически-нормальном распределении частиц улавливаемой пыли. Однако это предположение для частиц слипающейся цементной пыли, прошедшей через аспирационную шахту, не выполняется.

Кроме того, метод НИИОГАЗа не может быть использован для определения фракционных коэффициентов очистки, и не позволяет учитывать конструктивные и технологические особенности циклонов.

В связи с этим, для прогнозирования фракционной эффективности циклонов будем использовать метод Дейча [8]:

$$\mathcal{G}(d_i) = 1 - \exp(\frac{2p \cdot R_{uo} \cdot V_{uo}(d_i) \cdot H_{uo} \cdot u(d_i)}{L_o})$$
(5)

где: $R_{\mu o}$, $H_{\mu o}$ – условный радиус и высота поверхности осаждения соответственно; $V_{\mu o}(d_i)$ – скорость осаждения частиц; L_o – объемный расход очищаемого газа.

В результате компьютерного моделирования процессов, происходящих в циклонах [9] установлено, что скорость осаждения частиц можно представить в виде:

$$V_{uo}(d_i) = 43,82 \operatorname{Stk} \cdot \operatorname{U}_{\mathrm{II}} \tag{6}$$

где: U_ц – скорость газа в плане циклона; D_ц – диаметр циклона; Stk – число Стокса:

$$Stk = \frac{d_i^2 U_{\mu} C_2}{9_{M} D_{\mu} \Phi(d_i)}$$
(7)

где: $\Phi(d_i)$ – коэффициент формы частиц.

Для размеров поверхности оседания частиц найдены следующие соотношения:

$$H_{iio} = H_{KK} + H_{KM} = 4,26D_{ii}$$
(8)

$$R_{\mu o} = \frac{D_{\mu}}{2} \cdot \frac{H_{\kappa\kappa}}{H_{\mu o}} + \frac{d_1 + D_{\mu}}{4} \cdot \frac{H_{\kappa\kappa}}{H_{\mu o}} = 0, 4D_{\mu}$$
(9)

Учитывая формулы (6)...(9) и условия оптимального режима работы циклонов приводим соотношение (5) к виду:

Эц (d) = 1 – exp(-0,064
$$d_i^2 k(d_i)$$
) (10)

где коэффициент учитывающий диаметр циклона, определяется по формуле:

$$k(d_i) = \mathbf{y}(d_i) / \Phi(d_i) \tag{11}$$

По данным, приведенным в табл. 4 с использованием метода наименьших квадратов можно выразить указанный коэффициент:

$$k(d) = 0.67 \exp(-0.048d)$$
 (12)

Таблица 4

Пофракционная степень улавливания цементной пыли в циклоне ЦН-15					
Размеры фракций, мкм 010 1020 2040 4060 > 60					
Фракционная степень очистки, %	65,1	98	98,5	99,2	99,7

Общая эффективность очистки запыленного технологического воздуха может быть найдена по фракционным степеням очистки и заданному составу улавливаемой пыли $\Delta D(d_i)$:

$$\mathbf{n}_{\mathrm{u}} = \sum_{i=1}^{m} n(d_i) \Delta D(d_i) \tag{13}$$

Если дисперсный состав пыли неизвестен, то общая степень осаждения частиц цементной пыли в циклонах ЦН-15 после вертикальных аспирацион-

ных шахт принимается равной 80 % [4].

С помощью соотношений (10) и (12) можно рассчитать элементы диагональной матрицы Ц коэффициентов пропуска отдельных фракций пыли циклонами, применяемыми для осаждения тонкого продукта сепарации и очистки аспирационного и сепарационного воздуха

$$\coprod_{ii} = \exp(-0.064d_i k(d_i))$$
(14)

В качестве третей ступени очистки потоков запыленного воздуха в ТСИ замкнутого цикла применяются рукавные фильтры.

При определении площади фильтрации решающее значение имеет удельная пылевая нагрузка, т.е. масса пыли, подаваемая на 1 м² фильтрующей поверхности в единицу времени. Удельная пылевая нагрузка не должна превышать 0,2...0,3 г/(м²·с). Во избежание больших потерь давления в фильтре, удельная пылевая нагрузка не должна превышать 0,033 м³/(м²·с).

Отличительной особенностью рукавных фильтров является практически одинаковая пофракционная степень очистки, которая для потоков, прошедших осадительные или очистные циклоны, равняется $n_u = 97 \%$ [2, 7]. Поэтому матрица пропуска пыли через рукавный фильтр имеет вид:

$$\mathbf{\Phi} = \begin{vmatrix} 1-n & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1-n & 0 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1-n \end{vmatrix}$$

т.е. $\Phi_{ii} = 1 - n_{ii}$.

В настоящее время в системе очистки аспирационного воздуха широко применяются рукавные фильтры типа ФРКД на основе иглопробивного лавсанового войлока и других синтетических фильтровальных тканей. Регенерация рукавов в этих фильтрах осуществляется импульсами сжатого воздуха. Скорость фильтрования этих фильтрах примерно равна 1,0 м/мин, а общая степень очистки достигает 99,8 %. Гидравлическое сопротивление в конце межрегенерационного периода составляет 1200...1800 Па, что находится в приемлемых пределах [9, 10]. Регенерация фильтрующего материала или его замена в процессе эксплуатации фильтров, кроме самоочищающихся, должна осуществляться по достижении максимально-расчетного сопротивления фильтров. Контроль сопротивления фильтров должен осуществляться с помощью микроманометров.

Таблица 5

Класс	Размеры эффективно улавливаемых	Нижние пределы эффективности при
фильтров	пылевых частиц	очистке атмосферного воздуха, %
Ι	Любые	99
II	>1 мкм	85
III	10—50 мкм	60

Классификация фильтров по эффективности

Однако следует учитывать, что при пологой характеристике вентилятора указанный способ контроля загрязнения фильтров не пригоден, так как даже небольшое увеличение сопротивления фильтра может привести к недопустимому уменьшению производительности вентилятора.

В этом случае периоды между очисткой фильтрующего материала определяются опытным путем или расчетом с учетом данных табл. 6

Таблица 6

Атмосферный	Vapartaphatura Maatuaatu	Среднесуточная концентрация пыли
воздух	Характеристика местности	в атмосферном воздухе, мг/м ³
Цастый	Сельские местности в	По 0 15
пастый	непромышленные поселки	до 0,15
Слабо	Жилые районы промышленных	Ло 0 5
загрязненный	городов	до 0,5
Сильно	Индустриальные районы	Ло 1
загрязненный	промышленных городов	дот
Чрезмерно	Территории предприятий с	3 и более
загрязненный	большими и пылевыми выбросами	5 H 0000CC

Запыленность атмосферного воздуха

Для расчета периода между регенерацией или заменой фильтрующего материала следует определить необходимые параметры.

Удельная нагрузка воздуха на 1 м² фильтрующей поверхности:

$$K = \frac{L}{F},$$

где: L – количество воздуха, проходящего через фильтр, м³/ч; F – площадь фильтрующей поверхности, м².

Количество пыли, оседающей на 1 м² фильтрующей поверхности за время работы приточной установки в течение суток:

$$Q = C \cdot K \cdot E \cdot P$$

где: С – концентрация пыли в набегающем воздухе, г/м³; Е – эффективность фильтра; Р – число часов работы установок в течение суток.

Продолжительность работы фильтра (суток) до достижения заданного сопротивления:

$$B = \frac{B}{Q}$$
,

где: В – расчетная пылеемкость фильтра до достижения требуемого сопротивления, г/м² [8, 9].

Список литературы: 1. Банит Ф.Г. Пылеулавливание и очистка газов в промышленности строительных материалов / Ф.Г. Банит, А.Д. Малыгин. – М.: Стройиздат, 1979. – 351 с. 2. Лапшин А.Б. Технология обеспыливания в производстве цемента / А.Б. Лапшин. – Новороссийск: Стромэкология, 1995. – 150 с. 3. Сатарин В.М. Движение и обеспыливание газов в цементном производстве / В.М. Сатарин, С.В. Прели. – М.: Госстройиздат, 1960. – 265 с. 4. Петров Б.А. Обеспыливание технологических газов в цементном производстве / Б.А. Петров, П.В. Сидяков. - М.: Госстройиздат, 1965. – 89 с. 5. Фукс Н.А. Механика аэрозолей / Н.А. Фукс. – М.: Издательство АН СССР, 1961. - 160 с. 6. Шаптала В.Г. Математическое моделирование в прикладных задачах механике в двухфазных потоках / В.Г. Шаптала. – Белгород: Издательство БелГТАСМ, 1996. – 102 с. 7. Лапшин А.Б. Обеспыливание аспирационного воздуха цементных мельниц / А.Б. Лапшин, Г.Г. Козико, С.А. Мусатян // Цемент. – 1989. – № 5. – С. 20 – 21. 8. Справочник по пыле- и газоулавливанию / под общей ред. А.А. Русанова. – М.: Энергоатом Издат, 1983. – 312 с. 9. Балера Н.Д. Исследование, разработка аспирационных систем и устройств трубных шаровых мельниц: дис. ... кандидата техн. наук: 05.02.16 / Балера Николай Дмитриевич. – Х., 1984. – 251 с. **10.** Пат. UA 85918 Україна, С2. Рукавний фільтр / Балера М.Д., Ємельяненко М.Г., Сопов В.П. – № иа200705988; Опубл. 10.03.09, Бюл. № 5.

Поступила в редколлегию 16.05.2012

В.А. ВЕКШИН, ст. препод., ХМНУ, Харьков, *Л.М. РОДИН*, канд. хим. наук, зам. директора по развитию, ООО НПИ «Химтехнология», г. Северодонецк, *В.А. ЛОБОЙКО*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПРОБЕГА НАНЕСЕННОГО ПЛАТИНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ NOx

В статті наведені дослідження стосовно тривалості пробігу нанесеного платинового каталізатора селективного відновлення NOx та пропонується метод визначення його стабільності за кореляцією розмірів кристалітів визначених фаз з активністю розробленого каталізатору.

В статье представлены исследования времени пробега нанесенного платинового катализатора селективного восстановления NOx и предлагается метод определения его стабильности по корреляции размеров кристаллитов определенных фаз с активностью разработанного катализатора.

In the article presents investigations about stability of platinum catalyst of selective reduction of NOx and proposed method of its determination of stability by correlation of sizes crystals of phases and activity of catalyst.

Стабильность катализаторов – это одна из наиболее важных величин, которая определяет показатели качества разработанных катализаторов, а именно – время эксплуатации. Пробег катализатора характеризуется его способностью сохранять свою активность и селективность во времени, т.е. указывает на общий термин эксплуатации до снижения активности. При этом процесс определения стабильности является наиболее долгосрочным.

Учитывая важность данных исследований, были проведены испытания разработанных катализаторов селективного восстановления оксидов азота, которые были приготовлены методом пропитки каталитически активным веществом – платиной – пористой поверхности, нанесенной электрохимическим путем на металлический носитель [1].

Исследования проводились на лабораторной установке проточного типа в кварцевом реакторе. Катализатор испытывался при оптимальной температуре процесса восстановления оксидов азота аммиаком – 250 °C и объемной скорости 15 000 ч⁻¹. Газовая смесь соответствовала составу выхлопных газов в процессе очистки оксидов азота производства азотной кислоты. Содержание в газовой смеси каталитических ядов и веществ, блокирующих активные центры, было за пределами чувствительности измерительного оборудования. Образец испытывали ежедневно по 10 часов. Таким образом достигался эффект термоциклирования, что обеспечивало более жесткие условия, по сравнению с промышленными. Общее время испытаний составило 36 месяцев. Количество термоциклов – 900. При проведении исследований осуществляли контроль концентрации оксидов азота на входе в реактор и выходе из него с последующим расчетом степени восстановления.

Принимая во внимание невозможность блокирования активных центров воздействием каталитических ядов и высокомолекулярных соединений, возник вопрос о выяснении причин дезактивации данного катализатора. За основу исследований была взята методика [2], где указывается метод определения стабильности по корреляции размеров кристаллитов определенных фаз с активностью разработанных катализаторов. Суть метода заключается в определении размеров кристаллитов каталитически активного компонента катализатора и построении графической зависимости фактической активности и изменением размера частичек активного компонента при эксплуатации (при отсутствии других дезактивирующих катализатор факторов). Авторы, проведя исследования с медьсодержащими катализаторами низкотемпературной конверсии СО, указывают, что дезактивация активных центров в процессе продолжительной эксплуатации вызвана увеличением кристаллитов активного вещества и агрегации мелких кристаллов. Эффект укрупнения частиц тонкодисперсной фазы известен и подчиняется эмпирическому правилу Таммана. Согласно ему спекание кристаллитов начинается при температуре Тп, которая гораздо ниже стандартной температуры плавления массивного металла [3]. Основываясь на приведенной выше методике, в НТУ «ХПИ» были проведены исследования разработанного нового катализатора (СКВ) для процессов восстановления оксидов азота аммиаком, которые заключались в определении изменения размеров кристаллитов платины во времени эксплуатации и связанным с этим изменением активности катализатора. Размер кристаллитов платины, нанесенной на титановую пластину, определяли методом РАА на дифрактометре ДРОН-2.0, когда активность катализатора стабильно уменьшалась ($\Delta \alpha$) более, чем на 1 %.

Результаты исследований приведены в табл. 1.

Данные свидетельствуют о четкой корреляции между степенью восстановления оксидов азота и размерами кристаллитов платины в катализаторе.

96

Таблица 1

Зависимость размеров кристаллитов платины на поверхности носителя и степени	
восстановления NOx от времени пробега катализатора	

Общее время пробега, месяцы	Время пробега до стабильного снижения активности, месяцы	Степень восстановле- ния NOx, α, %	Размеры частиц платины, нм
0	0	99,8	2
14	14	98,6	6
24	10	97,2	8
31	7	96,9	12
34	3	96,1	18
36	2	95,8	19

Установлено (рис. 1), что за весь период эксплуатации размеры частиц увеличились в 9 раз: от 2 нм до 18 нм (средние величины).



Рис. 1. Зависимость степени восстановления NOx от размера кристаллитов платины

Рассматривая изменение активности катализатора во времени, и сопоставляя представленные данные с размерами платиновых кристаллитов, можно наблюдать обратно пропорциональную зависимость между степенью восстановления оксидов азота и укрупнением частиц каталитически-активного компонента (рис. 1). Представленные результаты удовлетворительно согласуются с закономерностями снижения активности при старении катализаторов, рассмотренных в работе [4].

На основе полученных данных была построена графическая зависимость изменения размера кристаллитов платины от времени эксплуатации разрабо-

танного катализатора (рис. 2).





1 – для платинового катализатора СКВ;

2 – для медного катализатора низкотемпературной конверсии CO;

3 – для никелевого катализатора ГИАП-16; 4 – для никелевого катализатора ГИАП-3-6 Н.

Для сравнения на рис. 2 приведены данные авторов [2] – для медного катализатора низкотемпературной конверсии СО и [5] – для никелевых катализаторов конверсии метана ГИАП-16 и ГИАП-3-6 Н.

С помощью регрессионного анализа были созданы и описаны математические модели представленных выше кривых, где D – размер кристаллитов, нм; τ – продолжительность работы катализатора в месяцах; a и b – коэффициенты, зависящие от различных параметров.

Для выяснения качества моделей была рассчитана достоверность аппроксимации R².

Анализ приведенных моделей показывает, что для разных каталитически-активных веществ характерна экспоненциальная зависимость следующего вида:

$$\tau = a \cdot e^{b \cdot D}$$

Характеристики, которые описывают представленные модели приведены в табл. 2.

98

Таблица 2

			1
Катализатор	Коэффициент а	Коэффициент b	Достоверность аппроксимации R ²
Платиновый	108,45	-0,22	0,9961
Медный	108,40	- 0,23	0,9938
ГИАП-3-6 Н	72,10	- 0,24	0,9969
ГИАП-16	89,80	- 0,23	0,9853

Характеристики моделей кривых, представленных на рис. 2

Анализ приведенных моделей показывает, что для разных каталитически-активных компонентов коэффициент *b* показателя степени, зависящий от температуры Таммана, характеризует влияние фактора рекристаллизации и практически одинаков для всех катализаторов. Предэкспоненциальный множитель *a* показывает наиболее возможный срок пробега катализатора при минимально возможных размерах кристаллитов активных компонентов. Близкие значения коэффициента *a* показателя степени говорят об идентичном влиянии фактора рекристаллизации на каталитически активные компоненты. Численные значения предэкспоненциальных множителей зависят от технологических условий приготовления катализаторов.

Таким образом, основываясь на методике [2], а также сопоставив представленные данные с экспериментальными значениями для катализаторов ГИАП-16, ГИАП-3-6 Н и нанесенного платинового катализатора СКВ, были получены идентичные эмпирические зависимости, которые позволяют прогнозировать стабильность катализаторов, минуя стадию испытаний. В данном случае пробег разработанного катализатора составил 2,5 года, что вполне удовлетворяет условиям промышленной эксплуатации.

Список литературы: 1. *Маркова Н.Б.* Разработка каталитических систем на металлическом носителе / [*Н.Б. Маркова, В.А. Векшин, А.Я. Лобойко и др.*] // Укркатализ-V: V Международной научн.техн. конф., 4-6 июля 2006 г.: тезисы докл. – К., 2006. – С. 80. 2. *Родин Л.М.* Исследование формирования фазовой структуры медь-цинк-алюминиевого катализатора синтеза метанола: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.15 / *Родин Леонид Михайлович.* – М., 1990. – 164 с. 3. *Мейер К.* Физикохимическая кристаллография / *К. Мейер.* – М., Металлургия, 1972. – 480 с. 4. *Островский Н.М.* Кинетика дезактивации катализаторов. – М.: Наука, 2001. – 333 с. 5. *Суворин А.В.* Характеристика отработанных никель-содержащих катализаторов / *А.В. Суворин, А.С. Савенков* // Проблемы дезактивации катализаторов: IV Российская науч.-техн. конф., 6-9 сент. 2004 г.: тезисы докл. – Омск, 2004. – С. 288 – 290.

Поступила в редколлегию 15.05.2012

Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, аспірант, ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск, **В.Г. НЕФЕДОВ**, докт. техн. наук, проф., ГВУЗ «УГХТУ», Днепропетровск

ВЛИЯНИЕ рН РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ С ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОЗДУХ-ЭЛЕКТРОЛИТ

В роботі вивчено вплив pH розчинів електролітів на електропровідність в тонких шарах електроліту на границі з повітрям. Було встановлено, що максимальний приріст електропровідності спостерігається при значеннях pH = 3.5, що відповідають ізоелектричній точці. Це пояснюється за рахунок утворення найбільш впорядкованої структури води на поверхні.

В работе изучено влияние pH растворов электролитов на электропроводность в тонких слоях электролита на границе с воздухом. Было установлено, что максимальный прирост электропроводности наблюдается при значениях pH = 3.5, соответствующих изоэлектрической точке. Это объясняется за счет образования наиболее упорядоченной структуры воды на поверхности.

In this paper the influence of pH of electrolyte solutions on the electrical conductivity of thin layers of electrolyte on the water-air interface. It was found that the maximum increase in conductivity is observed at pH = 3.5, corresponding to the isoelectric point. This is due to formation of ordered structures of most water on the surface.

Введение

В наших предыдущих статьях [1 - 2] описан новый механизм аномально высокой электропроводности у поверхности раздела фаз газ-электролит при электролизе воды. Электропроводность растворов измерялась двумя методами: на переменном токе с использованием мостовой схемы и на постоянном токе по величине падения напряжения с применением двух рабочих и двух измерительных электродов. Было показано, что величина эффективной электропроводности равновесной дистиллированной воды, оцененная по падению напряжения превышала объемную в 16 раз. В слое электролитов NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄ толщиной 1 мм эффективная электропроводность в 1.5 – 2.5 раза превышает электропроводность объема электролита, измеренную с помощью мостовой схемы. Были исследованы влияние ионного состава раствора, толщины его слоя, температуры и других факторов на величину аномальной электропроводности. В комплексе исследований было показано, что обязательными условиями проявления этого механизма являются электролитическая генерация Н⁺ и/или ОН-ионов и наличие свободной поверхности раздела фаз. По нашему мнению, суть механизма аномально высокой скорости переноса зарядов заключается в их туннелировании по упорядоченным структурам, сформированными диполями воды – гигантским гетерофазным кластерам. Преимущественное существование кластеров на поверхности воды обусловлено избыточной поверхностной энергией, определяемой строением поверхности раздела фаз. Установлена связь электропроводности тонких слоев электролита с поверхностным натяжением. Показано, что эффективная электропроводность может превышать объемную, для тех же растворов, в сотни раз.

Единого мнения о строении поверхности воды на сегодня нет [3 - 10]. Это связано с отсутствием экспериментальных методов ее изучения. Гипотезы о строении поверхности воды базируются на отдельных экспериментах или теоретических моделях [5 - 10]. Поэтому в литературе поверхность воды представляется то кислой [9], то щелочной [10] или двухслойной [11], а величина поверхностного потенциала меняется в пределах от +1 до –1 В. Основываясь на литературных данных и наших работах, мы полагаем, что поверхность воды состоит из слоя или нескольких слоев диполей, толщиной несколько молекул [12 – 14]. В отсутствие внешнего электрического поля какая-либо ориентация диполей электрически эквивалентна противоположной, но Фрумкин в работах [3, 11] показал, что за счет квадрупольного момента, или момента высшей кратности [7] диполи воды имеют преимущественную ориентацию кислородом в сторону газовой фазы.

Двойной электрический слой, существующий на поверхности, образован не только диполями, но и ионами, образовавшимися при диссоциации воды.

При этом с положительными концами диполей взаимодействуют ионов гидроксила, образующие одну обкладку ДЭС, а оставшиеся ионы гидроксония – его размытую часть, рис. 1.



Рис. 1. Возможное строение поверхности раздела газ – вода

Приведенное на рисунке строение поверхности раздела фаз объясняет отрицательный электрокинетический потенциал пузырьков газа в воде [15].

Поэтому, величина и знак электрокинетического потенциала поверхности несет интересную информацию о строении границы раздела фаз. В растворах солей также имеется слабый двойной электрический слой, имеющий отрицательный заряд, за счет адсорбции преимущественно анионов на поверхности раздела электролит – воздух, что подтверждается работой [12].

Однако в растворах электролитов на величину электрокинетического потенциала поверхности оказывают дополнительное влияние pH, концентрация и природа ионов.

В дистиллированной воде величина зета-потенциала составляет около -80 мВ, увеличивается до -140 мВ при смещении рН до 11 и изменяется до $+(10 \div 20)$ мВ при рН около 2 [15]. Изоэлектрическая точка соответствует, по разным данным рН 3 \div 4 [10, 16].

Изменение величины и знака зета-потенциала при изменении pH свидетельствует об изменении строения поверхности раздела фаз газ – жидкость.

Смещение потенциала в отрицательную сторону в щелочных растворах указывает на увеличение количества ионов гидроксила в плотной части ДЭС, а в положительную в кислой – о перезарядке поверхности воды.

Замена ионов гидроксила ионами гидроксония в плотной части ДЭС возможна при изменении ориентации диполей воды и, вероятно, при изменении строения размеров и структуры гигантских гетерофазных кластеров.

В свою очередь, это должно повлечь изменение величины эффективной электропроводности у поверхности раздела фаз.

Оценке величины эффективной электропроводности тонких слоев электролита у поверхности раздела фаз в зависимости от pH объема электролита при одинаковой ионной силе и связи с величиной зета-потенциала посвящена данная работа.

Методика проведения измерений

Для измерений электропроводности использовались растворы NaOH, Na₂SO₄, H₂SO₄ при ионных силах $\Gamma = 1.5, 0.75, 0.15$ моль/л в диапазоне pH от 1 до 12.

Объемная электропроводность растворов измерялась с помощью классической мостовой схемы на переменном токе, эффективная электропроводность в тонких слоях электролита – на постоянном токе с помощью четырехэлектродной схемы и ячейки, описанной в [17].

Электролиз проводился в гальваностатическом режиме.

Ток задавался с помощью потенциостата ПИ-50-1, падение напряжения

в слое электролита толщиной 1 мм записывалось с помощью H-307/1.

Отношение эффективной электропроводности к объемной названо коэффициентом прироста электропроводности:

$$K = \frac{\kappa_{\mathcal{P}\Phi}}{\kappa_{OE}}$$

где к_{ЭФ} – эффективная удельная электропроводность тонкого слоя электролита, к_{ОБ}– электропроводность в объеме электролита.

Результаты экспериментов

Зависимость коэффициента прироста электропроводности от величины рН раствора приведена на рис. 2.



Рис. 2. Зависимость коэффициента прироста электропроводности от изменения величины pH при ионной силе моль/л: 1 – 1.5, 2 – 0.75, 3 – 0.15

Зависимость экстремальная, с максимумом при величине pH около 3. Величина коэффициента прироста электропроводности при этом pH достигает 2.5 – 5.5. Это больше, чем величина прироста, измеренная в кислых, нейтральных и щелочных средах в диапазоне концентраций от 0,01 до 2 г-экв/л [17].

Из рисунка видно, что максимальный прирост электропроводности соответствует значению pH = 3.

Данная величина pH соотвентствует изоэлектрической точке для газовых пузырьков.

В качестве объяснения этого можно привести следующее. Если предположить, что поверхность раздела фаз газ-вода образована диполями и OH^- ионами вышедшими на поверхность в результате диссоциации воды, то по мере уменьшения pH происходит увеличение количества H_3O^+ ионов, которые взаимодействуют с избыточными OH^- ионами и в результате этого происходит их нейтрализация.

В пользу этого предположения можно привести следующее. В литературе [10] имеются данные, в которых говорится, что при низких значениях pH поверхность становится заряжена положительно.

Из этого можно сделать вывод, что в кислых средах на поверхности будут преобладать ионы гидроксония или же катионы Цунделя (H₂O..H⁺..OH₂).

В изоэлектрической точке нейтрализация воды будет проходить по следующей реакции:

 $nH_3O^+ + nOH^- \rightarrow (H_2O)n$

Вероятно, при взаимодействии ионов гидроксония с ионами гидроксила образуются кластеры наиболее правильной структуры. Увеличение прироста с уменьшением ионной силы можно объяснить тем, что при уменьшении количества ионов в растворе уменьшается доля ионов взаимодействующих с поверхностью и тем самым искажающих ее структуру. Возможно, что при нейтрализации ионов вблизи изоэлектрической точки образуется правильная плотноупакованняя структура воды, за счет чего и происходит увеличение скорости переносов зарядов по поверхности.

Выводы.

Перенос заряда в тонких слоях электролита идет по гигантским гетерофазным кластерам на поверхности жидкости.

Согласно данным экспериментов, можно предположить, что максимальный прирост электропроводности наблюдается в изоэлектрической точке, что можно объяснить образованием правильной плотноупакованной структуры воды, за счет чего и происходит увеличение скорости переносов зарядов по поверхности.

Увеличение прироста при уменьшении ионной силы раствора скорее всего связано с ослаблением взаимодействия ионов из раствора с поверхностью за счет уменьшения их концентрации.

Список литературы: 1. Нефедов В.Г. Влияние толщины слоя электролита на его электропроводность / [В.Г. Нефедов, В.В. Матвеев, Д.Г. Королянчук и др.] // Вопр. химии и хим. технол. – 2010. - № 1. - С. 194 - 198. **2.** Королянчук Д.Г. Влияние ионного состава электролита на электропроводность поверхности раздела фаз газ – жидкость / Д.Г. Королянчук, В.Г. Нефедов // Вопр. химии и хим. технол. – 2011. – № 4. – С. 264 – 266 3. Фрумкин А.Н. К вопросу разности потенциалов на границе вода-газ. Выводы, основанные на исследовании поверхностных свойств водных растворов / А.Н. Фрумкин, З.А. Иофа, М.А. Герович // Ж. Физ. хим. – 1956. – Т. 30, № 7. – С. 1455 – 1467. 4. Пафенюк В.Н. Поверхностный потенциал на границе водный раствор – газовая фаза / В.Н. Пафенюк // Коллоидный журн. – 2002. – Т. 64, № 5. – С. 651 – 659 5. Гончарук В.В. Кластеры и гигантские гетерофазные кластеры воды / [В.В. Гончарук, В.Н. Смирнов, А.В. Сыроешкин и др.] // Химия и технология воды. – 2007. – Т. 29, № 1. – С. 3 – 17. 6. Гончарук В.В. Влияние температуры на кластеры воды / В.В. Гончарук, Е.А.Орехова, В.В.Маляренко // Химия и технология воды. – 2008. – Т. 30, № 2. – С. 150 – 158. 7. Кузьмин Л.В. О двойном электрическом слое на поверхности полярных жидкостей. / Л.В. Кузьмин, А.И. Русанов // Коллоидный журн. – 1977. – Т. 39, № 3. - С. 455 - 459 8. Абрамзон А.А. Электрический потенциал поверхности / [А.А. Абрамзон, С.Н. Григорьев, Н.Л. Кучерова и др.] // Коллоидный журн. – 1990. – Т. 52, № 4. – С. 627 – 632. **9.** Buch V. Water surface is asid / [V. Buch, A. Milt et al.] // Proceedings of National Academy of Sciences. - 2007. - Vol. 104. - P. 7342. 10. James K. Beattie Comment on Autoionization at the surface of neat water: is the top layer pH neutral, basic, or acidic / [K. James, R. Vacha, V. Buch et al.] // Phys.-Chem. Chem. Phys. – 2007. – № 9. – Р. 4736. 11. Фрумкин А.Н. Потенциалы нулевого заряда / А.Н. Фрумкин. - М.: Наука, 1979. - 260 с. 12. Bian Hong-tao. Increased interfacial thickness of the NaF, NaCl and NaBr salt aqueous solutions probed with non-resonant surface second harmonic generation (SHG) // [Hong-tao Bian, Ran-ran Feng, Yan-yan Xu et al.] // Phys.-Chem. Chem. - 2008. - № 10. - Р. 4920 - 4931 **13.** Адам Н.К. Физика и химия поверхностей / Н.К. Адам; [пер. с англ. Д.М. Толстой, под ред. А.С. Ахматова]. – М. – Л.: госуд. издат. техн.-теор. литературы, 1947. – 552 с. 14. Антонченко В.Я. Микроскопическая теория воды в порах мембран / В.Я. Антонченко. – К.: Наукова думка, 1983. – 160 с. 15. Chaplin M. Theory vs Experiment: What is the Surface Charge of Water / M. Chaplin // WATER. - 2009. - № 1. - P. 28 16 Shinichi E. Superacid Chemistry on Mildly Acidic Water / [Shinichi Enami, Logan A. Stewart, Michael R. Hoffmann et al.] // J. Phys. Chem. Lett. – 2010. – № 1. – Р. 3488 – 3493 17. Нефедов В.Г. Оценка факторов, влияющих на аномалии электропроводности тонких слоев жидкости у поверхности воздух – электролит / В.Г. Нефедов, Д.В. Бондарь // Вопр. химии и хим. технол. – 2007. – № 4. – С.121 – 126.

Поступила в редколлегию 20.05.12

А.В. СУПРЯГА, аспірант, ХНУБА, Харків

РЕГЛАМЕНТНІ ІСПИТИ ЦЕМЕНТНО-ДОЛОМІТОВОЇ СУМІШІ НА АКТИВАТОРІ ТАРІЛЧАСТО-ВАЛКОВОГО ТИПУ

У виробництві цегли, із метою ресурсозбереження за рахунок економії цементу, на стадії підготовки сировини до формування на кафедрі МБП запропоновано використання активаторів валкового типу, зокрема, тарілчасто-валкового активатора (ТВА). Для визначення ефективності переробки цементно-доломітової суміші та раціональних параметрів переробки в ТВА був проведений трьох факторний експеримент.

В производстве кирпича, с целью ресурсосбережения за счет экономии цемента, на стадии подготовки сырья к формированию на кафедре МБП предложено использование активаторов валкового типа, в частности, тарельчато-валкового активатора (ТВА). Для определения эффективности переработки цементно-доломитовой смеси и рациональных параметров переработки в ТВА был проведен трехфакторный эксперимент.

In the production of bricks for the purpose of resource conservation by saving cement for preparation of raw materials to form the department of the MBP proposed to use roll-type activators, including plate-roll activator (PRA). To determine the efficiency of processing dolomite cement mixture and rational processing parameters in the PRA was conducted by three factorial experiments.

Принцип дії ТВА. Сировинна суміш завантажується у лоток 1, диском-розподільником 2 розподіляється по периметру тареля 4 і багаторазово прокочується під валками 3, осі яких шарнірно прикріплено до приводного вала (рис. 1). Притиснення валків 3 до шару суміші на тарелі 4 здійснюється відцентровою силою, тому стає непотрібним використанням складних попереджувальних пристроїв на випадок влучення твердих включень. Притискання валків тільки відцентровою силою можливе тому, що для активації необхідне зусилля приблизне вдесятеро менше, чим для помелу[1].

Безперервне живлення суміші на периферію тарелю й наступна прокатка валками викликає рух товстого зволоженого шару оброблюваної суміші в радіальному напрямку від зовнішнього до внутрішнього діаметра тарелю, під час якого відбуваються ті сотні прокатувань валками 3, дія яких обумовлює позитивний ефект активації.

Товщина шару суміші на тарелі 4 і, відповідно, кількість прокаток регулюється висотою кільця над поверхнею тарелю 4.

По завершенню процесу активована суміш розвантажується через лоток 6 пристроєм на зразок тарілчастого живильника, який містить приводний диск і скребок 5.



Рис. 1. Загальний вид і принципова схема ТВА: 1 – завантажувальна лоток; 2 – диск-розподільник; 3 – валок; 4 – таріль; 5 – скребок; 6 – лоток для розвантаження.

Планування трьох факторного експерименту. По результатах попередніх досліджень був розроблений ортогональний план трьохфакторного експерименту другого порядку. Під час експериментів досліджували вплив на міцність таких факторів: частота обертання приводного вала з валками n, об/хв., пресовий тиск *P*, МПа, темп подачі суміші, Q, кг/год (кг/хв).

Функції – у якості основного фактора була обрана міцність на стиск зразків, а другорядним факторами питома потужність N_{Π} , кВт·час/т і товщина оброблюваного шару суміші, мм.

Обрані при розробці значення факторів приведені у таблиці. Досліджувалися суміші на базі цементу М-500 з умістом 8 % та доломіту. Зразки розмірами 50×50×25 формувалися методом напівсухого пресування. Твердіння 14 діб у вологих умовах, потім висушування зразків в сушильній шафі до постійної маси і роздавлювання на гідропресі. **Результати 3-х факторного експерименту.** Обробка результатів експерименту здійснювалась з метою визначення рівнянь регресії та графічних залежностей окремо для міцності на стик НП зразків (рис. 2), питомої потужності та товщини оброблюваного шару (рис. 3), а також перевірки їх адекватності проводилися у пакеті "Scilab" за допомогою спеціально розробленої на кафедрі МБП програми.

Рівняння регресії показників міцності 3-х факторного експерименту:

$$y = 19,5 + 4,7x_1 + 2,45x_2 - 2,5x_3 - 4,7x_1x_3$$
.

Рівняння регресії показників питомої потужності 3-х факторного експерименту:

$$y = 0.8 + x_2 - 0.8x_3 + 0.45x_2^2 + 0.3x_3^2 - 0.68x_2x_3$$

Таблиця

Основні характеристики плану 3-х факторного експерименту

Характеристика	Кодове значення фак- тора	Пресо- вий тиск, <i>Р</i> , МПа	Частота обертання, n, об/хв. (Гц)	Подача матеріалу, Q, кг/год
Основний рівень	x_{j}^{0}	20	300 (50)	100
Інтервал варіювання	Δx_j	10	60 (10)	50
Верхній рівень	+1	30	360 (60)	150
Нижній рівень	-1	10	240 (40)	50
Зоряні	-1,414	34	216 (36)	30
точки	+1,414	6	384 (64)	170

Аналіз результатів свідчить, що:

1) Нарощування пресового тиску від 6 до 42 МПа для суміші з найменшою інтенсивністю активації (рівень –1) дає приріст міцності зразків від 12.5 до 27 МПа, більш ніж вдвічі, а при найбільший інтенсивності (рівень +1) вплив тиску не такий суттєвий – міцність зростає тільки приблизно на 30 %, від 17 до 23 МПа.

2) Збільшення частоти обертання валків в 1,5 рази, з 216 об/хв до 384 об/хв, нарощує міцність зрізків на усіх трьох рівнях тільки на 20 – 30 %.

3) Зменшення продуктивності живлення активатора від 170 до 30 кг/год, більш ніж в 5-ро, нарощує відповідно міцність зразків більш ніж в 1,5 рази.


Рис. 2. Залежність міцності зразків від: а) пресового тиску, МПа; б) зусилля притискання валків до тареля, H; в) продуктивності живлення, кг/год.

4) Найбільший приріст питомої потужності від 2 до 10 кВт·т/год при збільшенні зусилля притискання від 216 об/хв до 384 об/хв при продуктивності живлення 100 кг/год. 5) Нарощування продуктивності живлення в п'ятеро зменшує відповідно питому потужність в п'ятеро і відповідно незначно нарощує товщину оброблюваного шару.



Рис. 3. Експериментальні залежності:

а) міцності від питомої потужності; б) питомої потужності від зусилля притискання;
 в) питомої потужності й товщини шару від продуктивності живлення.

6) Найвища міцність після активація отримана при: продуктивності живлення 50кг/год, частоті обертання приводного валу 360 об/хв і відповідно зусиллі притискання 280 Н та пресовому тиску 30 МПа.

7) Позитивний ефект активації у ТВА на цьому режимі складає 30 % нарощування міцності зразків в порівняння з базовими, без активації.

Висновок.

Без активації із цементно-доломітової суміші зі змістом ЦМ-500 8 % отримуємо цеглу М-100. Активація у ТВА на найкращому режимі із продуктивності живлення 50 кг/год, частоті обертання приводного вала 360 об/хв і пресовому тиску 30 МПа дозволяє отримати цеглу марки 200 з активованої цементно-доломітової суміші зі змістом цементу М-500 8 %. Енергоємність цього режиму становить 9 кВт·год/т.

Список літератури: 1. Пат. № 94161 Україна, МПК ВО2С 15/04. Тарілчасто-валковий агрегат / *Савченко О.Г., Федоров Г.Д., Болотських М.С., Крот О.Ю., Супряга А.В., Супряга Д.В.*; заявник та патентовласник Савченко О.Г. – № иа200911157; заял. 3.11.09; опубл. 11.04.11, Бюл. № 7.

Надійшла до редколегії 15.04.2012

УДК 666.213

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

ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ В СИСТЕМІ CaO – Р₂O₅

В статті розглянуто перспективність використання системи CaO-P₂O₅ в якості основи для одержання біоактивних скломатеріалів. Встановлено, що для визначення послідовності, переважності та умов утворення фосфатів кальцію в системі CaO-P₂O₅ необхідно провести термодинамічний розрахунок. З використанням методу Ландія для фосфатів кальцію було розраховано ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 та $C_p = f(T)$.

В статье рассмотрена перспективность использования системы CaO – P_2O_5 в качестве основы для получения биоактивных стекломатериалов. Установлено, что для определения последовательности, предпочтительности и условий образования фосфатов кальция в системе CaO – P_2O_5 необходимо провести термодинамический расчет. С использованием метода Ландия для фосфатов кальция было рассчитано ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 та $C_p = f(T)$. The article considers the prospects of using the system CaO – P_2O_5 as a basis for obtaining bioactive glass materials. It was established that to determine the sequence, preference and the conditions of formation of calcium phosphates in the system CaO – P_2O_5 it is necessary to carry out a thermodynamic calculation. Using the Landiy method for calcium phosphates, ΔH_{298}^0 , ΔS_{298}^0 ra $C_p = f(T)$ were calculated

Вступ. На сьогоднішній час дослідження, розробка та виробництво біоматеріалів складає суттєву частину сучасного ринку матеріалознавчих технологій. Дякуючи високій біологічній сумісності біоактивні скломатеріали є найбільш перспективною групою матеріалів для кісного ендопротезування. Вивчення системи CaO – P_2O_5 має важливе технологічне значення, оскільки на її основі розробляються матеріали для різних областей сучасної техніки, в тому числі для одержання біоактивних скломатеріалів [1].

Основною вимогою при одержанні біоматеріалів є забезпечення біосумістності, яка досягається шляхом забезпечення стехіометричного співвідношення Ca : Р у складі скла. Співвідношення Ca:Р необхідне для виділення фосфатів кальцію в складі біостекол змінюється в широких межах і може не співпадати з стехіометричним відношенням Ca : Р (1,67) в гідроксіапатиті [2].

З метою проектування складів кальцій фосфатних стекол та прогнозування їх властивостей, необхідно проводити термодинамічний аналіз процесів, які протікають, на основі термодинамічних розрахунків.

Термодинамічні константи (ΔH_{298}^0 – стандартна теплота утворення, ΔS_{298}^0 – ентропія, $C_p = f(T)$ – рівняння теплоємності), необхідні для термодинамічних розрахунків, для фосфатних сполук, зокрема фосфатів кальцію, дуже обмежені. Нестійкість багатьох фосфатних сполук при високих температурах та складності експериментального визначення, представляє цікавість визначення термодинамічних констант розрахунковим шляхом [3].

Метою даної роботи з'явився термодинамічний розрахунок, який дозволяє встановити послідовність, переважність та умови утворення сполук в системі CaO – P₂O₅.

Експериментальна частина. Згідно з [4] в системі CaO – P_2O_5 існує сім фосфатів кальцію. Рівняння теплоємкості для даних фосфатів з використання методу Н.А. Ландія було розраховано раніше С.Є. Лагдзіня та Д.К. Смілдзіня [5]. З використанням методу «ізоатом ентальпій утворення» було розраховано ΔH_{298}^0 та ΔS_{298}^0 за методикою Яцимірського [6] для чотирьох фосфатів кальцію в яких співвідношення CaO / P_2O_5 складає від 1 до 4 (табл. 1).

Таблиця 1

Сполука	Температура плавління		Температура перетн	поліморфного ворення	ΔS_{298}^0 ,	$\Delta H_{298}^0,$
	°C K K °C		Кал/моль К	ккал/моль		
CaO·P ₂ O ₅	980 конгр.	1253	1236	963	43,94	77,65
$2CaO \cdot P_2O_5$	1300 конгр.	1573	1403	1130	54,98	123,6
$3CaO \cdot P_2O_5$	1730 конгр.	2003	1473	1200	64,51	157,2
$4CaO \cdot P_2O_5$	1630 інконгр.	1903	—	_	74,92	194,1
CaO	2580 інконгр.	2853	—	—	151,9	9,5
P_2O_5	585 інконгр.	858	_	_	392	_

Термодинамічні характеристики фосфатів кальцію

Внаслідок специфічності методу та індивідуальних характеристик сполук розрахунки теплоємностей проводили за двома основними схемами – для сполук, що мають поліморфні перетворення, та для сполук, що не мають поліморфних перетворень.

До першої групи відносяться: CaO·P₂O₅, 2CaO·P₂O₅, 3CaO·P₂O₅.

До другої групи – 4CaO·P₂O₅.

Для розрахунку теплоємностей сполук першої групи вибране IX правило, як для складних кисневих сполук, які складаються з твердих оксидів і мають поліморфні перетворення при T > 500 К і належать за термічними характеристиками до графи «інші випадки».

Для $4CaO \cdot P_2O_5$ було використане II правило, як для складної кисневої сполуки, що складається з твердих оксидів і не має поліморфного перетворення [3].

Таблиця 2

	1	1	1 1 5 5		1 1		
Сполука	Ср, кал/град·моль						
	а	a'	$b \cdot 10^3$	b'.10 ³	-c·10 ⁻⁵		
CaO·P ₂ O ₅	38,94	-73,20	17,40	101,20	-		
$2CaO \cdot P_2O_5$	48,28	304,50	19,25	-151,4	-		
$3CaO \cdot P_2O_5$	56,90	133,70	22,13	-27,00	-		
$4CaO \cdot P_2O_5$	79,90		6,50		11,6		
CaO	11,67		1,08		1,56		
P_2O_5	_		_		-		

Термодинамічні характеристики для розрахунку теплоємностей фосфатів кальцію

На основі одержаних даних визначена зміна ізобарного потенціалу реакції за рівнянням:

$$\Delta G_{\rm T}^{0} = \Delta H_{\rm T}^{0} - \Delta S T^0 \cdot T,$$

де ΔG_{T}^{0} – зміна ізобарного потенціалу реакції; ΔH_{T}^{0} – зміна ентальпії системи; ΔS_{T}^{0} – зміна ентропії; Т – абсолютна температура.





$$a - CaO + P_2O_5 = CaO \cdot P_2O_5,$$

$$6 - 2CaO + P_2O_5 = 2CaO \cdot P_2O_5,$$

$$B - 3CaO + P_2O_5 = 3CaO \cdot P_2O_5,$$

$$\Gamma - 4CaO + P_2O_5 = 4CaO \cdot P_2O_5.$$

Встановлено, що протікання реакцій:

$$CaO + P_2O_5 = CaO \cdot P_2O_5$$

та

$$2CaO + P_2O_5 = 2CaO \cdot P_2O_5$$

характеризується позитивною зміною ізобарного потенціалу реакцій (рисунок).

Для реакцій:

$$3CaO + P_2O_5 = 3CaO \cdot P_2O_5$$

та

$$4CaO + P_2O_5 = 4CaO \cdot P_2O_5$$

характерною є від'ємною зміною ізобарного потенціалу реакцій.

Отже, підтверджується можливість протікання останніх двох реакцій в області температур від 1000 до 1600 °С. В результаті чого кристалізуються фосфати із співвідношенням CaO/P₂O₅ від 2 до 4, що є близьким до даного співвідношення в гідроксилапатиті.

Висновки.

Результати проведених термодинамічних досліджень твердофазних реакцій в системі CaO – P₂O₅ дозволили визначити їх принципіальну можливість та вірогідність протікання.

Список литературы: 1. *Саркисов П.Д.* Направленная кристаллизация стекла – основа получения многофункциональных стеклокристаллических материалов / *П.Д. Саркисов.* – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 218 с. 2. *Строганова Е.Е.* Биоматериалы на основе стекла: настоящее и будущее / *Е.Е. Строганова, Н.Ю. Михайленко, О.А. Мороз* // Стекло и керамика. – 2003. – № 10. – С. 12 – 16. 3. *Ландия Н.А.* Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии / *Н.А. Ландия.* – Тбилиси: АН ГрузССР, 1962. – 214 с. 4. *Kreidler T.A.* Phase relationships in the system SrO – P_2O_5 and the influence of water vapor on the formation of Sr₄P₂O₉ / *Kreidler T.A., Hummel F.A.* // Inorg. Chem. – 1967. – Vol. 6, № 5 – Р. 884 – 891. 5. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян.* – [2-е изд.]. – М.: Стройиздат,1986. – 408 с.

Надійшла до редколегії 20.05.12

Т.А. КАРАВАЄВ, канд. техн. наук, докторант, КНТЕУ, Київ *В.А. СВІДЕРСЬКИЙ*, докт. техн. наук, проф., НТУУ "КПІ", Київ

ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВІТЧИЗНЯНИХ І ЗАКОРДОННИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ

В статті наведено результати досліджень хімічного складу та структури тонкодисперсної осадової крейди найбільших українських родовищ, хімічно осадженої крейди і закордонних кальцитів метаморфічного походження турецького виробництва як карбонатних наповнювачів композиційних матеріалів. Проведено порівняльний аналіз хімічного складу за даними рентгенофлуоресцентного методу та інфрачервоної спектроскопії. Встановлено особливості складу та структури карбонатних наповнювачів за основними хімічними елементами, функціональними групами та зв'язками в молекулах.

В статье приведены результаты исследований химического состава и структуры тонкодисперсного осадочного мела наибольших украинских месторождений, химически осажденного мела и заграничных кальцитов метаморфического происхождения турецкого производства как карбонатных наполнителей композиционных материалов. Проведен сравнительный анализ химического состава по данным рентгенофлуоресцентного метода и инфракрасной спектроскопии. Установлены особенности состава и структуры карбонатных наполнителей по основным химическим элементам, функциональным группам и связям в молекулах.

The results of chemical composition and structure researches of the micronized sediment chalk of the biggest Ukrainian deposits, chemically precipitate chalk and Turkish metamorphic calcite as carbonate extenders of composition materials are shown in the article. The comparative analysis of chemical composition is carry out according to the data of roentgen fluorescent method and infra-red spectroscopy. It is set up the details of composition and structure of carbonate extenders by the basic chemical elements, functional groups and linkage in molecules.

Постановка проблеми і її зв'язок із найважливішими науковими та практичними завданнями. Хімічний склад є однією з найважливіших характеристик карбонатів як мінеральних наповнювачів, що визначається співвідношенням основних породоутворюючих мінералів і наявністю домішок. За хімічним складом карбонатні (в т.ч. крейдяні) породи є однорідними в межах родовища і відрізняються за основними елементами, що становлять, в незначних межах. Некарбонатна частина найчастіше в крейді представлена кварцом, польовими шпатами, опалом, халцедоном та ін. Вміст некарбонат-

них порід невеликий, але вони значно ускладнюють технологію отримання високоякісного наповнювача.

Головним показником крейди, як основного представника карбонатів, і наповнювачів на її основі є високий вміст карбонату кальцію і низька кількість домішок оксидів заліза, сіліцію та інших елементів.

Вміст в крейді карбонатів характеризує її якість, визначає технологію виробництва і придатність крейдяної продукції для різних галузей промисловості.

Карбонати різних родовищ відрізняються за хімічних складом, що неминуче вплине на їх властивості при використанні у водно-дисперсійних композиціях. Шкідливими домішками у досліджуваних матеріалах є оксиди феруму і титану, які знижують білизну, а також оксиди мангану, сульфуру та ін.

Дослідженню мінералогічного складу і текстуровано-структурних складових присвячено багато робіт. Проте, практично відсутні роботи, в яких представлено результати комплексного аналізу хімічного складу крейди українських родовищ як карбонатних наповнювачів композиційних матеріалів, зокрема водно-дисперсійних фарб.

Метою статті є представлення результатів комплексних досліджень хімічного складу крейди найбільших українських родовищ як перспективних наповнювачів водно-дисперсійних фарб та наявності у них окремих структурних або функціональних груп атомів.

Об'єкти, матеріали і методи дослідження. Об'єктами дослідження обрано крейди осадового походження найбільших українських родовищ, та хімічно осаджену, які використовують як карбонатні наповнювачі воднодисперсійних фарб.

Досліджено зразки тонкодисперсної крейди найбільших виробників України: ВАТ "Сумиагропромбуд" (марки ММС-1, ММС-2, МТД та гідрофобний наповнювач), ПАТ "Слов'янський крейдо-вапняний завод" (ММС-2), ВАТ "Березанське АПП "Надра" (АСF-5H – гідрофобний), ЗАТ "Новгород-Сіверський завод будівельних матеріалів" (ММС-1), ВАТ "Слов'янський індустріальний союз "Сода" (наповнювач для норпластів), ЗАТ "Волчеяровський крейдяний кар'єр" (ММС-1, ММС-2, КН-5, ММ), а також хімічно осаджену крейду виробництва ТОВ "Реактив".

Дослідження хімічного складу проводилося рентгенофлуоресцентним методом та методом інфрачервоної (ІЧ) спектроскопії.

Рентгенофлуоресцентний аналіз є сучасним методом, який дає змогу отримати дані щодо складу матеріалу за основними хімічними елементами.

Карбонати різних родовищ відрізняються за хімічних складом, що неминуче вплине на їх властивості при використанні у водно-дисперсійних композиціях. Шкідливими домішками у досліджуваних матеріалах є оксиди феруму і титану, які знижують білизну, оксиди мангану, сульфуру тощо.

Рентгенофлуоресцентний аналіз (РФА) є одним із сучасних спектроскопічних методів дослідження речовини з метою отримання його елементного складу. РФА широко використовується в промисловості та наукових лабораторіях завдяки простоті, можливості експрес-аналізу, точності, відсутності складної пробопідготовки. Метод заснований на зборі і подальшому аналізі спектру, отриманого шляхом дії на досліджуваний матеріал рентгенівським випромінюванням. При опромінюванні атом переходить в збуджений стан, що супроводжується переходом електронів на вищі квантові рівні. У збудженому стані атом перебуває украй малий час, порядку однієї мікросекунди, після чого повертається в спокійне положення (основний стан). При цьому електрони із зовнішніх оболонок або заповнюють вакантні місця, що утворилися, а надлишок енергії випускається у вигляді фотона, або енергія передається іншому електрону із зовнішніх оболонок (оже-електрон). При цьому кожен атом випускає фотоелектрон з енергією чіткого значення, наприклад залізо при опромінюванні рентгенівськими променями випускає фотони $K\alpha = 6,4$ кеВ. Далі за енергією і кількістю квантів роблять висновок про будову речовини.

Рентгенофлуоресцентний аналіз проводили на аналізаторі елементного складу Expert 02 L в атмосфері гелію, що дозволяє отримати більш точні дані та досліджувати вміст легких елементів.

Визначення хімічного складу карбонатів та наявності у них окремих структурних або функціональних груп атомів та їх відносний вміст проводили методом ІЧ-спектроскопії, який ґрунтується на поглинанні досліджуваною речовиною випромінювання в інфрачервоній області спектру, пов'язаного зі збудженням валентних та деформаційних коливань в молекулах [1, 2].

ІЧ-спектри знімались на ділянці 400 – 4000 см⁻¹ на ІЧ-Фур'є спектрометрі AVATAR 370 FT-IR виробництва Thermo Electron Corporation. Зразки для досліджень пресувались у вигляді таблеток зі спектрально чистим KBr.

Виклад основного матеріалу дослідження з обґрунтуванням отриманих наукових результатів. Результати рентгенофлуоресцентного аналізу осадової крейди українських родовищ (табл. 1) показують, що найвищий вміст кальцію (що є свідченням вмісту його карбонату) становить 98,3 % у гідрофобної крейди виробництва АПП "Надра".

Високим вмістом кальцію (більше 98 %) також характеризуються крейди марок МТД-2 та гідрофобна виробництва Сумиагропромбуд, марок ММС-1 та ММС-2 Волчеяровського крейдяного кар'єру, Слов'янського індустріального союзу "Сода".

Найнижчий вміст кальцію у крейди Новгород-Сіверського заводу будматеріалів – 96,8 %.

Таблиця 1

Виробник марка		Еле	ментни	й склад	, %		
Вирооник, марка	Ca	Fe	Si	Mn	S	Sr	
Сумиагропромбуд:							
МТД-2	98,2	0,5	1,0	-	0,1	0,3	
MMC-1	97,9	0,4	1,2	0,1	0,1	0,4	
MMC-2	97,8	0,4	1,3	0,1	0,1	0,3	
Гідрофобна	98,0	0,2	1,2	0,1	0,1	0,4	
Волчеяровський крейдяний кар'єр:							
MMC-1	98,0	0,4	1,2	0,1	0,1	0,2	
MMC-2	98,0	0,3	1,4	0,1	0,1	0,1	
КН-5	97,7	0,6	1,2	0,1	0,1	0,2	
MM	97,1	0,6	1,9	0,1	0,1	0,2	
СІС "Сода", наповнювач для норпластів	98,2	0,3	1,2	0,1	0,1	0,2	
АПП "Надра", АСҒ-5Н	98,3	0,2	1,0	0,1	0,1	0,4	
Новгород-Сіверський завод буд. м-в, ММС-1	96,8	0,3	2,1	0,1	0,1	0,6	
Слов'янський крейдо-вапняний завод, ММС-2	97,8	0,4	1,5	—	0,1	0,2	
ТОВ "Реактив", хімічно осаджена	98,8	0,1	0,9	—	-	_	

Хімічний склад (елементний	й) крейди українських родовиї
за результатами рентген	нофлуоресцентного аналізу

*Примітка: Na, Mg, P, Zn, Sn, V, Zr – сліди.

Вміст феруму та його оксидів є важливим для карбонатів оскільки впливає на їх білизну. За результатами наших досліджень (табл. 1), найвищий вміст феруму (0,6 %) було виявлено в карбонатах Волчеяровського крейдяного кар'єру марок КН-5 та ММ, а найнижчий (0,2 %) – у гідрофобної крейди виробництва Сумиагропромбуд та АПП "Надра". Низьким вмістом феруму також характеризуються крейди Слов'янського індустріального союзу "Сода", Новгород-Сіверського заводу будматеріалів, Слов'янського крейдовапняного заводу. Дані щодо вмісту феруму в крейдах корелюють з даними відносно білизни цих матеріалів. Крейди з найнижчим вмістом феруму мають найвищу білизну, яка становить більше 80 %.

Присутність сіліцію є ознакою наявності в досліджених крейдах кварцу (SiO₂), слюди та інших мінералів, що містять цей хімічний елемент. Вміст сіліцію коливається від 1,0 % у крейдах виробництва Сумиагропромбуд марки МТД-2 та АПП "Надра" марки АСF-5H, до 2,1 % у крейди Новгород-Сіверського ЗБМ марки ММС-1.

Особливо варто звернути увагу на хімічний склад хімічної осадженої крейди виробництва ТОВ "Реактив". Наповнювач характеризується найвищим вмістом карбонату кальцію (98,8 % Са) та найнижчим вмістом домішок феруму (0,1 %) та сіліцію (0,9 %), що є найкращим показником серед вітчизняних карбонатних наповнювачів і співвимірним із дослідженими закордонними аналогами.

Характерною особливістю хімічного складу імпортних карбонатів (Omyacarb, Andcarb, Nigcal та інших виробництва Туреччини) за даними рентгенофлюорисцентного аналізу (табл. 2) властивий підвищений, порівняно з вітчизняними, вміст кальцію (98,7 – 99,3 мас. %). Вміст сіліцію знижується до рівня 0,6 – 0,1 мас. %. Ферум, сульфур і фосфор присутні у складі не всіх імпортних карбонатів, а їх вміст складає відповідно 0,1 – 0,2; 0,1 та 0,2 – 0,3 мас. %, що є значно нижчим ніж у вітчизняних аналогів.

Таблиця 2

Bunofuur Manra	Елементний склад, мас.%							
Вирооник, марка	Ca	Si	S	Fe	Р			
Omyacarb:								
1T-KA	99,3	0,7	_	_	_			
2Т-КА	98,7	0,9	0,1	_	0,2			
3-КА	98,8	0,8	-	0,1	0,3			
5-KP	98,9	0,8	_	_	0,3			
And Carb:								
CT-1	98,7	1,0	—	_	0,3			
CT-3	99,1	0,8	0,1	_	_			
Normcal 2	99,2	0,6	—	0,2	—			
Normcal 20	99,1	0,8	0,1	_	_			
Nigcal 20	99,3	0,6	0,1	_	_			

Результати рентгенофлуоресцентного аналізу кальцитів виробництва Туреччини (елементний склад)

Більш детальне дослідження карбонатних наповнювачів здійснюється з використанням методів ІЧ-спектроскопії.

Найбільш типові ІЧ-спектри таких матеріалів представлені на рис. 1.



Рис. 1. IЧ-спектри найбільш типових карбонатів: 1 – Nigcal 20; 2 – хімічно осаджена ТОВ "Реактив";



При аналізі ІЧ-спектрів можливо виділити декілька груп характерних смуг поглинання (рис. 1).

В першу чергу це смуги відповідальні за коливання аніона CO_3^{2-} (1417 – 1456; 872 – 875; 848 – 861 та 712 – 713 см⁻¹), зв'язків С=О (1789 – 1797см⁻¹), Si–O–Si (1078 – 1087 см⁻¹), С–Н (2340 – 2983 см⁻¹) та адсорбованої води (3422 – 3429 см⁻¹).

Положення та інтенсивність відмічених смуг поглинання на ІЧ-спект-рах вітчизняних природних карбонатів змінюється неоднозначно від виду останніх. Мінімальну їх зміну зафіксовано для смуг поглинання відповідальних за коливання зв'язків С–Н і частково аніона CO_3^{2-} (діапазон 712 – 713 та 848 – 861 см⁻¹).

Стосовно смуги поглинання аніона CO_3^{2-} при більших значеннях довжин хвиль, то вони змінюються в діапазоні від 1429,1 см⁻¹ (наповнювач ACF-5H виробництва АПП "Надра") до 1456,2 см⁻¹ (наповнювач MMC-1 Новгород-Сіверського ЗБМ). Максимальна їх інтенсивність фіксується для останнього, а мінімальна для крейди MMC-1 виробництва волчеяровського крейдяного кар'єру (рис. 1)

Зміщення характеристичної смуги, відповідальної за коливання зв'язку С=О практично відсутнє, а її максимальна інтенсивність відмічена для волчеяровського ММС-2, а мінімальна – для наповнювача виробництва СІС "Сода" (відповідно 83 та 65 ум. одиниць).

Про наявність кремнезему у складі вітчизняних карбонатів свідчить присутність в їх ІЧ-спектрах смуги поглинання в діапазоні 1078,3 – 1086,8 см⁻¹. Максимальна її інтенсивність відмічена у волчеяровського ММС-1 (53 ум. од.), а найменша – у наповнювача АСГ-5Н (34 ум. од.).

Характерною особливістю ІЧ-спектрів турецьких кальцитів (рис. 2) є відсутність смуг поглинання відповідальних за валентні коливання зв'язку Si–O–Si. Слід також відмітити стабільну присутність смуг поглинання при 2359 та 2341 см⁻¹ для всіх імпортних карбонатів, тоді як у вітчизняних перша фіксується тільки в окремих матеріалів. Коливання аніона CO_3^{2-} здійснюється у більш вузькому діапазоні частот (1417,6 – 1429 см⁻¹), а адсорбованої води останній складає 3416,0 – 3429,1 см⁻¹. Зміщення практично відсутні для наступних смуг поглинання: 2982,6 – 2341,0 см⁻¹; 1798,6 см⁻¹; 875,1 см⁻¹; 848,1 см⁻¹; 712,6 см⁻¹.

Відмічено зміщення смуги при 3429,2 (Omyacarb 5-КР) до 3415,9 (Omyacarb 3-КА), а їх інтенсивність мінімальна для кальциту Omyacarb 5-КР

та Nigcal 20 (22), а максимальна для Normcal 2 (30) – для смуги 2873,7 максимальна інтенсивність у Nigcal 20 (20), мінімальна у Normcal 2 (11) (рис. 2).



Інтенсивність, у.о.

Рис. 2. Положення (см⁻¹) та інтенсивність (у.о.) характеристичних смуг в ІЧ-спектрах вітчизняних і закордонних карбонатних наповнювачів:
1 – Отуасагь 5-КР (3429,1 см⁻¹); 2 – Волчеяровський крейдяний
кар'єр, КН-5 (3427,7 см⁻¹); 3 – Волчеяровський крейдяний кар'єр, ММ (3427,5 см⁻¹);
4 – Словянський КВЗ, ММС-2 (3422,8 см⁻¹); 5 – Normcal 2 (3416,0 см⁻¹);
6 – Nigcal 20 (3418,9 см⁻¹); 7 – Normcal 20 (1798,6 см⁻¹); 8 – Nigcal 20 (1798,5 см⁻¹);
9 – СІС "Сода", наповнювач для норпластів (1797,3 см⁻¹); 10 – Волчеяровський, ММС-2 (1797,0 см⁻¹); 11 – Новгород-Сів. ЗБМ, ММС-1 (1456,2 см⁻¹);
12 – Волчеяровський, ММС-1 (1436,3 см⁻¹); 13 – Nigcal 20 (1429,4 см⁻¹);
14 – АПП "Надра", АСF-5H (1429,1 см⁻¹); 15 – Отуасагь 3-КА (1417,6 см⁻¹);
16 – СІС "Сода", наповнювач для норпластів (1086,8 см⁻¹); 17 – Волчеяровський крейдяний кар'єр, ММС-1 (1086,8 см⁻¹); 18 – Волчеяровський крейдяний кар'єр, ММС-1 (1086,8 см⁻¹); 19 – АПП "Надра", АСF-5H (1078,3 см⁻¹).

Зафіксовано зміщення смуги при 1429,4 см⁻¹ у Nigcal 20 до 1417,6 см⁻¹ у Omyacarb 3-KA. Мінімальна інтенсивність смуги при 848,1 см⁻¹ відмічена у Normcal 2 (34), а максимальна – у Nigcal 20 (52). Всі інші параметри практично співпадають з вітчизняними карбонатами.

Серед досліджуваних карбонатів осадового походження за результатами ІЧ-спектрального аналізу дещо відрізняється хімічно-осаджена крейда виробництва ТОВ "Реактив". Окрім описаних вище характеристичних смуг поглинання на її ІЧ спектрах з'являється нова смуга при 3643,3 см⁻¹ інтенсивністю 28 ум. од. відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп. Окремі смуги, характерні для коливань зв'язку С=О та аніону CO₃^{2–}, зміщуються в бік більших чисел (відповідно до 1789,0; 1494,9 та 861,4 см⁻¹). Інтенсивність їх знаходиться в межах встановлених раніше. Слід також акцентувати увагу на присутність у складі хімічно осадженої крейди оксиду сіліцію (характеристична смуга поглинання при 1082,5 см⁻¹, 43 ум. од).

Висновки. На основі даних рентгенофлуоресцентного та ІЧ-спектроскопічного аналізу різних за походженням (природного осадового і метаморфічного та хімічно-осадженого) та країною виробництва (Україна і Туреччина) можливо констатувати наступне:

1) хімічний елементний склад українських природних осадового походження і хімічної осадженої крейд характеризуються меншим (до 2,5 мас. %) вмістом кальцію порівняно з турецькими кальцитами метаморфічного походження та більшою кількістю домішок (ферум, сіліцій, манган, сульфур, фосфор тощо) в межах від 0,1 до 1 мас. % залежно від виду елемента та карбонатного наповнювача;

2) ІЧ-спектральний аналіз фіксує наявність у складі досліджуваних карбонатних наповнювачів інтенсивних суг поглинання, відповідальних за коливання карбонатного аніона і зв'язку С=О, менш інтенсивні (у 2 – 3 рази) зв'язку Si-O-Si, у 3 – 7 разів адсорбованої води і до 14 разів зв'язків С–Н;

3) у складі хімічно осадженої крейди, окрім відмічених закономірностей, фіксується достатньо інтенсивна (28 ум. од.) смуга поглинання при 3643,3 см⁻¹ відповідальна за валентні коливання гідроксильних груп.

Список літератури: 1. Прикладная инфракрасная спектроскопия / под ред. Д. Кондала. – М.: Мир, 1970. – 376 с. 2. Плюснина И.И. Инфракрасные спектры силикатов / И.И. Плюснина. – М.: Моск. Гос. ун-т, 1967. – 260 с.

Надійшла до редколегії 10.05.12

Г.В. ЛІСАЧУК, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», *Л.П. ЩУКІНА*, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», *Л.О. БІЛОСТОЦЬКА*, канд. техн. наук, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ», *Ю.Д. ТРУСОВА*, ст. наук. співроб., НТУ «ХПІ», *Л.В. ПАВЛОВА*, наук. співроб., НТУ «ХПІ»

СТВОРЕННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО КЕРАМІЦІ

В статті приведені результати теоретичних та практичних досліджень з проблеми одержання термостійких покриттів по кераміці шляхом модифікування склокомпозицій оксидами SnO₂ та PbO.

В статье приведены результаты теоретических и практических исследований по проблеме получения термостойких покрытий по керамике путем модифицирования стеклокомпозиций оксидами SnO₂ и PbO.

To the article the results of theoretical and practical researches are driven on issue of receipt of heatresistant coverages on ceramics by retrofitting the glass-compositions using oxides of SnO_2 and PbO.

Створення термостійких покриттів по кераміці є актуальною проблемою, оскільки пов'язано із розробкою матеріалів з підвищеною конструкційною міцністю, що відрізняються унікальними механічними і технічними властивостями, та ускладнено можливістю одержання склокомпозицій із зниженими показниками ТКЛР.

Необхідна міцність склокристалічних покриттів обумовлена наявністю однорідної тонкозернистої мікроструктури, яка виконує роль каркасу жорсткості в середовищі скломатриці і армує склофазу. Мікроструктуру таких матеріалів можна одержати шляхом введення модифікуючих домішок, які забезпечать формування заданої фазової структури матеріалу [1].

Методика дослідження.

Розробка експериментальних складів склокомпозицій проводилася шляхом розрахунків в маловивченій субсолідусній області багатокомпонентних безлужних систем CaO – SiO_2 – Al_2O_3 – B_2O_3 – R_xO_y , де R_xO_y – оксидимодифікатори з числа SnO₂, PbO.

На основі прогнозних розрахунків у вищевказаних системах оксидів, в яких синтезуються склокристалічні покриття, було визначено межі вмісту

оксидів-модифікаторів: SnO₂ – 4 – 14 мас. %; PbO – 4 – 7 мас. %.

Хімічні склади вихідних стекол для одержання експериментальних покриттів приведені в табл. 1.

Таблиця 1

Шифри	Вміст оксидів, мас. %						
складів	SiO ₂	Al_2O_3	CaO	B_2O_3	SnO ₂	PbO	
1-1	50,0	12,5	15,0	18,0	4,5	-	
1-2	50,0	12,5	12,0	18,0	7,5	-	
1-3	50,0	12,5	8,0	18,0	11,5	-	
3-1	50,0	9,0	12,0	12,0	13,0	4,0	
3-2	50,0	9,0	11,0	15,0	10,0	5,0	
3-3	50,0	9,0	7,0	13,0	14,0	7,0	

Хімічні склади експериментальних покритттів

Обрані точки складів були встановлені в результаті попередніх досліджень в безлужних системах оксидів, модифікаторами визначено SnO₂ та PbO [2]. Перевагою цих складів є їх малокомпонентність порівняно з відомими складами склокристалічних покриттів по кераміці.

Оксиди елементів IV-ої групи, з ряду оксидів *sp*-елементів, зокрема PbO і SnO₂, що здебільшого кристалізуються у вищих ступенях сингоній, дозволяють одержувати склокристалічні композиції із рівномірною тонкокристалічною структурою та ізотропними властивостями і контролювати створення щільної структури покриття.

При рівномірному розподілі кристалів в об'ємі скломатриці з достатньо великим вмістом кристалічної фази розмір мікротріщин і їх розповсюдження може бути обмеженим міжкристалітним простором. Рушійною силою цього процесу є різниця хімічних потенціалів об'єму напруженого середовища і стан зменшеної дефектності кристалу, що зростає [3 - 5].

Розрахунок структурно-чуттєвих коефіцієнтів (табл. 2) дозволив передбачити на основі структурної формули та значень параметрів ψ_{B} , f_{Si} , $K_{\kappa p}$ можливість синтезу заданого фазового складу термостійких композицій.

Структурний стан експериментальних складів передбачає наявність лікваційної структури скла; структурні мотиви склоутворювачів та структурні коефіцієнти в усіх складах свідчать про їх високу схильність до кристалізації.

Експериментальна частина.

Експериментальні шихтові суміші з різним вмістом оксидів-модифікато-

рів, були сплавлені для одержання фрити при температурі 1370 °С з витримкою при максимальній температурі протягом однієї години.

Керамічні зразки з покриттями випалювали при максимальній температурі 1020 °С впродовж 45 хв.

Таблиця 2

Шифри	Значення показників							
складів	ψв	f _{Si}	К _{кр}	Структурна формула				
1-1	0,250	0,264	3,08	[AlO ₄] [BO ₃]				
1-2	0,104	0,266	3,03	[AlO ₄] [BO ₃]				
1-3	0,067	0,268	3,82	[AlO ₄] [BO ₃]				
3-1	0,153	0,291	4,32	[AlO ₄] [BO ₄] [BO ₃]				
3-2	0,403	0,285	3,44	[AlO ₄] [BO ₄] [BO ₃]				
3-3	0,280	0,294	3,82	[AlO ₄] [BO ₄] [BO ₃]				

Розрахункові показники структурного стану склокомпозицій

Ідентифікацію кристалічних фаз в продуктах термообробки проводили за допомогою рентгенофазового аналізу (рисунок).

Аналіз штрих-рентгенограм показав, що склокристалічні композиції вміщують у своєму фазовому складі як основну кристалічну фазу каситеріт.



Значно меншим є вміст кварцу, який при певних умовах, припустимо, внаслідок впливу оксиду свинцю, перетворюється на високотемпературний кристобаліт; присутня також невелика кількість муліту.

Дослідження тонкої структури синтезованих покриттів показали різний механізм впливу оксидів-модифікаторів на процес фазоутворення.

Якщо PbO з координаційним числом 4 та розміром іонного радіусу 1,21 вбудовується в кремнекисневий каркас скломатриці у вигляді структурних груп [PbO₄], то диоксид олова з координаційним числом 6 та розміром іонного радіусу 0,71 при обраних концентраціях виділяється з розплаву у вигляді кристалів каситериту.

Для розроблених покриттів були визначені експериментальні показники властивостей, які наведені в табл. 3.

Таблиця 3

Illudou	Показники властивостей							
складів	ТКЛРексп,	Зносостійкість,	Термостійкість,	Мікротвердість,	Щільність р,			
складів	10 ⁻⁶ K ⁻¹	г/см ²	°C	МПа	г/см ³			
1-1	4,47	0,016	250	5850	2,65			
1-2	4,02	0,016	250	6500	2,64			
1-3	3,39	0,015	200	6100	2,63			
3-1	4,34	0,016	200	5780	2,68			
3-2	4,22	0,016	200	5660	2,65			
3-3	3,68	0,017	250	5750	2,64			

Технічні та експлуатаційні властивості покриттів

Аналізуючи дані таблиці, можна відмітити, що розроблені склади скло композицій відрізняються підвищеними даними мікротвердості та термостійкості.

Висновки.

Таким чином, застосування обраних оксидів-модифікаторів зумовлює такий механізм фазоутворення, який веде до одержання покриттів з дрібно-кристалічною рівномірною структурою підвищеної щільності.

Наявність ізотропності структури покриття при знижених показниках ТКЛР забезпечує підвищені значення основної експлуатаційної властивості – термостійкості.

Список литературы: 1. Безбородов М.А. Самопроизвольная кристаллизация силикатных стекол / М.А. Безбородов. – Минск: Наука и техника, 1981. – 248 с. 2. Лисачук Г.В. Стеклокристаллические покрытия по керамике: монография / [Г.В. Лисачук, М.И. Рыщенко, Л.А. Белостоцкая и др.]; под

ред. Г.В. Лисачука. – Х.: НТУ «ХПИ», 2008. – 480 с. **3.** Вахрамеев В.И. Синтез и свойства щелочно-оловянно-силикатных стекол / В.И. Вахрамеев // Стекло и керамика. – 1968. – № 3. – С. 84 – 90. **4.** Жунина Л.А. Исследование структуры и фазового состава оловосодержащих стекол по мере их термообработки / Л.А. Жунина, Г.Г. Скрипко, А.К. Бабосова // Стекло, ситаллы и силикатные материалы. – 1976. – Вып. 5. – С. 84 – 85. **5.** Бобкова Н.М. Кристаллизация лейцита из стеклообразующих расплавов системы K₂O – Al₂O₃ – SiO₂ / Н.М. Бобкова, Н.М. Кузьменкова, И.А. Богданович // Стекло и керамика. – 2008. – № 6. – С. 32 – 34.

Надійшла до редколегії 15.05.12

УДК 666.21

С.М. ЛОГВИНКОВ, докт. техн. наук, ст. научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»; *О.В. ШАЛЫГИНА*, канд. техн. наук, научн. сотрудн., НТУ «ХПИ»; *Л.Л. БРАГИНА*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»; *Н.А. КУРЯКИН*, аспирант, НТУ «ХПИ»; *Г.И. МИРОНОВА*, аспирант, НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАСПЛАВОВ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ

В даній статті приведено розроблену термодинамічну модель для проведення розрахункової оцінки реакційної здатності емалевих фрит, що дозволяє проводити порівняння імовірності взаємодії фрит з обраними сполуками, які входять до складу емалевих покриттів, що формуються.

В данной статье приведена разработанная термодинамическая модель для проведения расчетной оценки реакционной способности эмалевых фритт, позволяющая проводить сравнение вероятности взаимодействия фритт с выбранными соединениями, входящими в состав формирующихся эмалевых покрытий.

Developed thermodynamic model for conducting a calculation assessment of reactivity of enamel frits is presented in this article. The model allows to compare the possibility of interaction of frits with chosen compounds which are included in the composition of formed enamel coatings.

Введение. Проектирование составов эмалевых фритт эффективно при прогнозировании реакционной способности по отношению к компонентам защищаемой подложки.

В частности, представляется практически важным получить расчетными методами решение вопроса о сравнении реакционной способности различ-

ных составов фритт к Fe₂O₃, который образуется в процессе окисления стали до момента оплавления стеклоэмалевого покрытия.

В технологии тугоплавких неметаллических материалов для прогнозирования реакционных взаимодействий активно применяют термодинамические расчеты изменения энергии Гиббса [1].

Проведению термодинамических расчетов для расплавов стеклоэмалевых фритт препятствует многокомпонентность их составов и существенное влияние кинетических факторов на ΔG , возникающих за счет неравновесности протекания процессов их приготовления: плавление шихты, гомогенизация расплава и его резкое охлаждение.

Даже в простейшем случае образования бинарных расплавов металлического типа возникает необходимость применения определенных приближений в расчетах, обусловленных отсутствием точных сведений о величинах термодинамических параметров смешения, о строении расплава, соответственно, о конфигурационных термодинамических параметрах и параметрах, отображающих энергию взаимообмена компонентов расплава при распределении по различным структурным позициям.

Для многокомпонентных систем наиболее разработаны приближенные методы термодинамических расчетов с использованием моделей идеальных, регулярных, квазирегулярных растворов и модель центральных атомов [2 – 4]. Эти модели можно применить к стеклоэмалевым фриттам, дополнив их математический аппарат выражениями, учитывающими влияние кинетических факторов.

Стеклоэмалевая фритта является охлажденным многокомпонентным расплавом, в котором аккумулируется часть тепловой энергии, затраченной на разрыв химических связей в компонентах при плавлении исходной шихты, не восстановившихся из-за быстрого нарастания ее вязкости при охлаждении расплава.

Сравнение количества дислокаций на поверхности кварцевого стекла и α-кристобалита позволило автору работы [5] оценить значение избыточной энтальпии (53,28 кДж/моль), аккумулируемой при охлаждении расплава, и составляющее около 50 % от исходного значения для α-кристобалита. Не вдаваясь в анализ точности полученного значения важно отметить, что при квазистатических режимах охлаждения значения избыточных термодинамических функций стремятся к нулю, при сверхбыстром охлаждении – стремятся к своим высокотемпературным значениям, а при проме-жуточных скоростях охлаждения – убывают (по экспоненциальной зависимости [5]) от высокотемпературных значений до нуля. Неопределенностью от эффекта кристаллизации многокомпонентных расплавов можно пренебречь из-за значительных скоростей охлаждения при получении стеклоэмалевых фритт, что подтверждается их проверкой на рентгеноаморфность.

Цель работы предусматривала разработку методов термодинамических расчетов, позволяющих проводить сравнение реакционной способности мало отличающихся по составам стеклоэмалевых фритт к Fe₂O₃ в выбранном температурном интервале 900 – 1300 К.

Исходные данные, модель и методика расчетов. Изучаемые фритты (№ 1 – 10) включали в себя 97 мол. % модельной стекломатрицы состава, мол. %: 50 – SiO₂, 15,0 – B₂O₃, 12,0 – Na₂O, 2,0 – K₂O, 2,0 – CaO, 2,0 – BaO, 2,5 – TiO₂, 2,5 – ZrO₂, 1,0 – Al₂O₃, 4,0 – CaF₂ и 3 мол. % \sum (CuO + MnO₂ + CoO).

При этом полагали, что отличие реальных оксидносолевых составов стеклоэмалевых шихт от модельных не окажет значимого влияния на точность сравнительной оценки их реакционной способности в связи с тем, что расчетная характеристика (ΔG) является термодинамической функцией состояния системы и не зависит от пути перехода системы к конечному состоянию.



Рис. 1 Диаграмма вариации количества оксидов CuO, MnO₂ и CoO в исходных составах фритт № 1 – 10

В сравниваемых составах содержание итеративно варьировалось в пределах 3 мол. % CuO, MnO₂ и CoO.

Количество варьируемых оксидов в конкретных составах отображает рис.1.

Сравнение реакционной способности фритт (Ф) осуществляли по соответствующим значениям изменений энергии Гиббса от температуры ($\Delta G = f(T)$) для квазихимических взаимодействий с Fe₂O₃ до образования стеклоэмалевого покрытия (Э):

$$\Phi + nFe_2O_3 = \Im; \tag{1}$$

где n – стехиометрический коэффициент, определяющий содержание Fe₂O₃ в образующемся стеклоэмалевом покрытии.

Для конкретизации расчетов значение n принято равным 0,1, что не про-

тиворечит реальным количественным соотношениям между составами исходных фритт и получаемыми стеклоэмалевыми покрытиями.

Изменение энергии Гиббса для фритт рассчитывали в приближении аддитивности вкладов от соответствующих компонентов ($\Delta G_{\text{ком}}$) с использованием модели идеальных растворов. Расчеты $\Delta G = f(T)$ для каждого компонента фритт выполняли с учетом интегральных вкладов температурных зависимостей теплоемкости в изменение энтальпии и энтропии в соответствии с известными методиками [3 – 7]. Избыточный вклад в суммарное значение ΔG , возникающий за счет смешения компонентов в 1 моль идеального раствора (ΔG_{cm}), рассчитывали по формуле (2):

$$\Delta G_{\rm CM} = \mathbf{R} \cdot \mathbf{T} \, (\mathbf{X}_{\rm A} \cdot \ln \mathbf{X}_{\rm A} + \mathbf{X}_{\rm B} \cdot \ln \mathbf{X}_{\rm B} + \dots), \tag{2}$$

где R = 8,31441 Дж/моль·К – универсальная газовая постоянная; X_A, X_B, ... – мольные доли компонентов в растворе (расплаве).

При идентичных условиях варки и охлаждения фритт предполагалась аналогичность значений коэффициентов аккумулирования (K_a), определяющих влияние кинетических факторов на ΔG в интервале значений от 0 до значения изменения энергии Гиббса при конечной температуре варки фритт (для конкретизации расчетов принята 1700 К):

$$\Delta \mathbf{G} = \mathbf{K}_{a} (\Delta \mathbf{G}_{\text{ком при 1700K}} + \Delta \mathbf{G}_{\text{см при 1700K}}).$$
(3)

Недостаточная определенность значений K_a не препятствует проведению сравнений реакционной способности анализируемых фритт при фиксации K_a на одинаковом уровне значений. В наших расчетах принято достаточно корректное значение $K_a = 0,2$, т.к. оно в определенной мере учитывает и компенсирующую роль изменений ΔG при дальнейшем формировании покрытия от аддитивных вкладов компонентов и эффекта смешения, происходящих в условиях скоростных температурных режимов формирования эмали.

Соответственно, не требовался учет кинетических факторов при расчете изменений энергии Гиббса стеклоэмалевых покрытий, которые определялись суммой текущих значений:

$$\Delta G_{\mathfrak{I}} = \Delta G_{\mathrm{KOM}} + \Delta G_{\mathrm{CM}}.$$
 (4)

Исходные термодинамические данные для расчетов представлены в

табл. 1. В расчетах учитывали только те модификационные превращения, для которых в табл. 1 приведены температуры и энтальпии фазовых переходов ($T_{\phi.n.}$ и $\Delta H_{\phi.n.}$), а соответствующие значения для плавления отмечены «*». Данное ограничение точности расчетов определено недостаточной достоверностью или значительной погрешностью значений характеристик фазовых переходов по отношению к известным [9].

Таблица 1

№	Формула, - $\Delta H^{0}_{298,15}$, S ⁰ _{298,15} , название кДж/моль Дж/моль·К			С _р =а + в	С _р =а + в·10 ⁻³ ·T − с·10 ⁵ ·T ⁻² , Дж/моль·К			Т _{ф.п.,} К	Исто- чник
		, ,	, ,	а	в	С			
1	SiO ₂ , β-кварц	910,4384	41,46344	43,89016	1,00416	6,02496	0,7322	847	[6]
2	SiO ₂ , α-кварц	-	-	58,91072	10,0416	-	2,5104	1079	[6]
3	SiO ₂ ,	-	-	57,06976	11,04576	-	-	-	[6]
	α-тридимит								
4	α -Al ₂ O ₃	1653,5	59,8	115,02	11,80	35,06	-	-	[7]
5	B.O.	1272,9	53,56	36,53	106,27	5,48	22,1752*	723*	[7]
5	D_2O_3	-	-	127,61	-	-	-	-	[7]
6	BaO	548,02	70,42	49,33	7,87	3,68	-	-	[7]
7	α -CaF ₂	1225,9	68,58	59,83	30,46	-1,97	-	-	[7]
8	CaO	635,1	38,20	49,62	4,52	6,94	-	-	[7]
9	CoO	238,9	52,97	48,28	8,535	-1,67	-	-	[7]
10	CuO	157,03	42,63	43,832	16,761	5,883	-	-	[7]
11	$E_{e_2}O_{e_3}(I)$	822,2	87,4	98,28	77,82	14,85	0,669	953	[7]
11	$10_{2}0_{3}(1)$	-	-	150,67	-	-	-	-	[7]
12	K ₂ O	363,2	94,1	72,17	41,84	-	27,2*	1013*	[7]
13	MnO ₂	521,49	53,1	69,45	10,21	16,23	-	-	[7]
		415,05	75,06	55,48	70,21	4,142	-	-	[6]
14	Na ₂ O	_	-	82,30	12,76	-	1,76	1023	[6]
17	11020	-	-	84,85	10,71	-	11,92	1243	[6]
		-	-	104,6	-	-	47,70*	1405*	[6]
15	ТіО ₂ , рутил	943,9	50,33	75,19	1,17	18,20	_	-	[7]
16	$7r\Omega_{2}$	1100,81	50,71	69,62	7,53	14,06	5,94	1448	[6]
10		-	-	74,48	-	-	-	-	[6]

Исходные термодинамические данные

В табл. 1 указаны термодинамические данные с точностью по последнему знаку, которые использовали при проведении расчетов, а полученные результаты округляли до 1 кДж/моль. Результаты расчетов и обсуждение. Рассчитанные значения ∆G для реакции (3) с участием всех анализируемых составов фритт при реперных температурах 900, 1000, 1100, 1200 и 1300 К представлены в табл. 2

	\mathbf{r}									
№	– ΔG, кДж/моль при Т, К									
	900	1000	1100	1200	1300					
1	680,285	686,762	693,780	700,289	706,705					
2	680,942	687,602	694,624	699,786	707,357					
3	681,896	688,564	695,590	700,759	708,354					
4	677,799	684,425	691,404	696,526	704,071					
5	678,560	685,198	692,193	697,155	704,891					
6	682,657	689,337	696,379	701,814	709,175					
7	679,514	686,159	693,916	698,303	705,870					
8	676,720	683,324	690,353	695,386	702,913					
9	684,913	691,604	698,657	703,853	711,478					
10	678,630	685,247	692,218	691,332	704,870					

Значения ΔG в реакции (3)

Таблица 2

Предваряя непосредственный анализ итоговых результатов расчетов, отметим, что изменения энергии Гиббса за счет эффектов смешения в исследуемых составах фритт в интервале температур 900 – 1300К находились в диапазоне от –12,822 до 18,877 кДж/моль.

Прямые корреляции значений ΔG для всех исследуемых составов фритт и эмалевых покрытий с аддитивным вкладом от соответствующих варьируемых компонентов определяют синбатность зависимостей $\Delta G = f(T)$ в реакции (3) с диапазоном изменений до 9 кДж/моль во всем температурном интервале (табл. 2). Во всех случаях отмечается повышение реакционной способности фритт с ростом содержания MnO₂ – компонента с наибольшим значением ΔG . С ростом температуры наблюдается увеличение термодинамической вероятности протекания квазихимической реакции (3), отображающей взаимодействие исследуемых составов с Fe₂O₃ при формировании стеклоэмалевого покрытия (табл. 2). Для всех исследованных составов фритт максимальную реакционную способность к Fe₂O₃ имеет состав № 9, в котором из варьируемых компонентов присутствует лишь MnO₂ (CuO и CoO способны обеспечить меньший вклад в ΔG) и для которого достаточно высокое влияние оказывает ΔG_{cm} (18,521 кДж/моль при 1300К). Эта тенденция сохраняется с ростом температуры. Противоположная тенденция наблюдается для состава № 8, в котором содержится лишь CuO (обеспечивает минимальный вклад в

 Δ G по сравнению с MnO₂ и CoO), хотя Δ G_{см} находится на одинаковом уровне с составом № 9. Приоритет в развитии реакционного взаимодействия меняет-ся лишь для составов № 1; 2; 7 и 10 при температурах выше 1100 К.



Данное обстоятельство отображено на рис. 2 и рис. 3.

Рис. 2. Тенденции роста реакционной способности к Fe₂O₃ составов фритт $N_{2}1 - 10$ для различных температур



Рис. 3. Рост реакционной способности к Fe₂O₃ составов фритт №1 - 10 для различных температур

Составы № 5 и 10 имеют фактически равноценную реакционную способность к Fe₂O₃ для всех исследованных температур.

Выводы.

Разработана термодинамическая модель для проведения расчетной оценки реакционной способности эмалевых фритт, позволяющая проводить сравнение вероятности взаимодействия фритт с выбранными соединениями, входящими в состав формирующихся эмалевых покрытий.

Модель учитывает вклад в изменения энергии Гиббса от эффекта смешения в приближении идеальных растворов и включает параметры, косвенно отображающие влияние на реакционную способность фритт кинетических факторов в ходе протекания неравновесных процессов варки фритт и формирования стеклоэмалевых покрытий.

Расчеты для 10 составов фритт, отличающихся по содержанию реакционных компонентов MnO_2 , CuO и CoO, позволили установить приоритеты в их реакционной способности по отношению к Fe_2O_3 , что даст возможность более эффективно спланировать проверочные эксперименты и рационально прогнозировать синтез стеклофритт для эмалирования малоуглеродистых сталей.

Список литературы: 1. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной // – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 2. Козаков А.И. Расчет фазовых равновесий в многокомпонентных системах / [А.И. Козаков, В.А. Мокрицкий, В.Н. Романенко, Л. Хитова]; под ред. В.Н. Романенко. – М.: Металлургия, 1987. – 136 с. 3. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / К. Люпис; [пер. с англ. под ред. Н.А. Ватолина и А.Я. Стомахина]. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с. 4. Морачковский А.Г. Термодинамические расчеты в металлургии / А.Г. Морачковский, И.Б. Сладков. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с. 5. Щипалов Ю.К. Термодинамический анализ процессов плавления, стеклования и кристаллизации в стекле SiO₂ / Ю.К. Щипалов // Стекло и керамика. – 2002. – № 4. – С. 7 – 9. 6. Кубашевский О. Металлургическая термохимия / О. Кубашевский, С.Б.Олкокк. – М.: Металлургия, 1982. – 392 с. 7. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия, 1978. – 360 с. 8. Бережной А.С. Многокомпонентные щелочные оксидные системы / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1988. – 200 с. 9. JANAF Thermochemical Tables // J. Phys-Chem. Data. – 1985. – Vol. 14, Suppl.1.

Поступила в редколлегию 17.05.12

В.В. БРЕМ, канд. хім. наук, доц., ОНПУ, Одеса, **В.Я. КОЖУХАР**, докт. техн. наук, проф., ОНПУ, Одеса, **І.В. ДМИТРЕНКО**, аспірант, ОНПУ, Одеса, **С.П. БУГА**, ст. викладач, ОНПУ, Одеса

ВИБІР ІОННОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ФТОРИДНО-ОКСИДНОГО РОЗПЛАВУ

Здійснено застосування іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фториднооксидних розплавів. Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах на основі систем $CaF_2 - CaO$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ і $CaF_2 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H⁺ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Складено загальне рівняння розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах.

Осуществлено применения ионной теории растворов с произвольным числом катионов и анионов к фторидно-оксидным расплавам. Получены уравнения для расчетов растворимости водорода в расплавах на основе систем $CaF_2 - CaO$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ и $CaF_2 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$. Они выражают зависимость ионной частицы ионов H⁺ от P_{H_2O} в равновесной газовой фазе над расплавами и от состава расплава. Составлено общее уравнение растворимости водорода во фторидно-оксидных расплавах.

Accomplished application of ionic theory of solutions with an arbitrary number of cations and anions to fluoride-oxide melts. Obtained equations for the calculation of solubility of hydrogen in melts on the basis of systems of $CaF_2 - CaO$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ and $CaF_2 - CaO - SiO_2 - Al_2O_3$. They express the dependence of the ion particles ions H⁺ of P_{H_2O} in the equilibrium gas-phase over the melts from composition of the melt. Be a general equation of the solubility of hydrogen in fluoride-oxide melts.

Для знаходження вмісту розчиненого водню в оксидних розплавах успішно застосовується теорія іонних розчинів з довільним числом катіонів і аніонів у її уточненому варіанті [1, 2]. В умовах окисної атмосфери передбачається гідроксильна форма існування водню в шлаках і тому оксидний розплав розглядається як система із двома типами аніонів: O^{2-} і OH⁻. Взаємодію оксидного розплаву з парами води прийнято [1] описувати рівнянням:

$$CaO_{(IIIII)} + H_2O = Ca(OH)_{2(IIIII)}$$
(1)

За аналогією, фторидно-оксидний розплав з розчиненим у ньому воднем

варто було б представити як систему із трьома типами аніонів: F⁻, O²⁻ і OH⁻. Тоді запис взаємодії розплаву з парами води повинен був мати вигляд:

$$CaF_{2(\text{IIII})} + 2H_2O_{(\text{ras})} = Ca(OH)_{2(\text{IIII})} + 2HF_{(\text{ras})}$$
(2)

Однак порівняння термодинамічних характеристик продуктів цієї реакції показує, що якщо фтористий водень стійкий і при температурах вище 2200 °C, то гідрооксид кальцію вже при температурах близько 300 °C втрачає воду й перестає існувати як хімічна сполука.

Стосовно оксидних розплавів реакція (1) є єдино можливою, у випадку ж фторидно-оксидних систем реакції (2) з повною підставою можна протиставити, наприклад, реакцію:

$$CaF_{2(\mu,\pi)} + H_2O = CaO_{(\mu,\pi)} + 2HF_{(\mu,\pi)}$$
(3)

Ідея подібного трактування взаємодії зв'язана з тим, зокрема, що при експериментальному вивченню розчинності води у флюсах ЕШП водень, який виділяється із проб при 800 – 900 °C, майже повністю зв'язаний у формі HF.

Причому з підвищенням температури частка фтористого водню наближається до 100 %.

Іншим аргументом може бути експериментально встановлений факт збігу форми виділення водню зі зразків шлаків з формами його розчинення: зі шлаків, витриманих в атмосфері H₂O, виділяється вода, а зі шлаків, витриманих в атмосфері чистого H₂, виділяється водень [1].

У випадку взаємодії фторидно-оксидних систем з парами води повинні приводити, в першу чергу, не до розчинення її, а до протікання процесу пірогідролізу, які посилюються наявністю компонентів, що шлакують.

Про що свідчать більш негативні ΔG_T^0 значення для сумарних реакцій:

$$CaF_2 + H_2O + SiO_2 = CaO \cdot SiO_2 + 2HF_{(ra3)}$$
(4)

$$CaF_2 + H_2O + Al_2O_3 = CaO \cdot Al_2O_3 + 2HF_{(ra3)}$$
(5)

$$CaF_2 + H_2O + Al_2O + 2SiO_2 = CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 + 2HF_{(ra3)}$$
(6)

На міжфазній границі, очевидно, і відбувається розчинення HF, що там створюється.

Це тим більше імовірно, що при температурах вище 1600 °С термодинамічна стійкість фтористого водню стає більшою ніж у H₂O.

З цієї точки зору, наприклад, найпростіша фторидно-оксидна система CaF – CaO, виходячи з рівняння реакції (3), може бути представлена як система, що містить два види катіонів (Ca^{2+} і H⁺) і два види аніонів (F⁻ і O²⁻⁾.

Тут необхідно вказати, що подібна схема не затверджує однозначно якусь нову форму існування водню в розплаві, як це може здатися на перший погляд. Розглянута система ioнiв може взаємодіяти як за схемою H⁺ + F⁻ = HF, так і за схемою $H^+ + O^{2-} = OH^-$.

При цьому принципова можливість реакції (2) не заперечується й заміна її взаємодії (3) зв'язується лише з більшою термодинамічною ймовірністю останньої.

Із точки ж зору умов термодинамічної рівноваги в складних системах, вибір тієї або іншої часткової реакції для визначення хімічного потенціалу даного компонента ніякої ролі не грає.

В основі методики розрахунку термодинамічних властивостей компонентів складних іонних розчинів лежать принципи, що викладені в роботі [2, 3].

Рівняння для хімічного потенціалу µ_{st} компонента st в розчині, що складається з і – видів катіонів і ј – видів аніонів, згідно [3, 4] може бути записане як:

$$\mu_{st} = \mu_{st}^{0} + RT \ln x_{s}^{\nu_{st}^{*}} y_{t}^{\nu_{st}^{*}} + \upsilon_{st}^{+} \xi \sum_{i=1}^{k} \sum_{j=1}^{l} x_{i} y_{j} \Delta E_{st}^{ij} + \frac{\upsilon_{st}^{+}}{\alpha_{t}} \left[\sum_{j=1}^{l} (\alpha_{j} - \alpha_{t}) y_{j} \right] \left[\sum_{j=1}^{l} (E_{st}^{0} - E_{sj}^{0}) y_{i} \right] + \\ + \upsilon_{st}^{+} \sum_{j=1}^{l} y_{j} \sum_{i=1}^{s=1} x_{i} Q_{si}^{(i)} - \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k} x_{i} x_{m} Q_{im}^{(j)} + \sum_{m=s+1}^{k} x_{m} Q_{sm}^{(j)} \right] + \\ + \upsilon_{st}^{+} \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=1+1}^{l} y_{j} y_{n} Q_{(s)}^{in} + \upsilon_{st}^{-} \xi \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k} x_{i} x_{m} (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + \upsilon_{st}^{+} \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^{l} y_{j} y_{n} Q_{(s)}^{in} + \\ + \upsilon_{st}^{-} \sum_{j=1}^{k-1} \sum_{m=i+1}^{k} x_{i} x_{m} (Q_{im}^{(t)} - Q_{im}^{(j)}) + \upsilon_{st}^{-} \xi \sum_{i=1}^{k} x_{i} \left[\sum_{j=1}^{l-1} y_{i} Q_{i}^{j} - 2 \sum_{j=1}^{l-1} \sum_{n=j+1}^{l} y_{j} y_{n} Q_{in}^{jn} + \sum_{n=t+1}^{l} y_{n} Q_{tn}^{m} \right] \\ \mu_{st}^{0} = \upsilon_{st}^{+} E_{st}^{0} - TS_{st}^{0} , \qquad (8)$$

(8)

а, x_i і y_j – іонні частки катіонів і аніонів; υ_{st}^+ і υ_{st}^- – числа катіонів і аніонів у молекулі речовини st; α_t – валентність аніона t; ξ – відношення загального числа катіонів до числа аніонів у розчині, яке рівне:

де,

$$\xi = \frac{\sum_{l=1}^{l} \alpha_{j} y_{j}}{\alpha_{1} \sum_{i=1}^{k} \frac{v_{i1}^{-}}{v_{i1}^{+}}},$$
(9)

 S_{St}° – молярна ентропія чистого компонента; E_{st}° – енергія $\frac{1}{v_{st}^{0}}$ молів компонента St; ΔE_{st}^{ij} – тепловий ефект обмінної реакції між сполуками St й ij з утворенням сполук Sj i it; $Q_{im}^{(i)}$ і Q_{ij}^{jn} – енергії змішування сполук із загальним аніоном і із загальним катіоном, відповідно.

При досягненні системою хімічної рівноваги повинні перебувати в рівноважному стані одночасно всі можливі в ній реакції.

Це положення дозволяє, розглядаючи тільки одну з них, оцінити хімічний потенціал компонента у всій системі. Стосовно до процесів пірогідролізу, що протікають у будь-яких фторидно-оксидних системах, для знаходження іонної частки розчиненого водню досить розглянути рівновагу реакції, (3) умовою якої є рівність

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF}$$
(10)

Вважаючи, що водяна пара є ідеальним газом, для якого

$$\mu_{\rm H_2O} = \mu_{\rm H_2O}^{\circ} + RT \ln P_{\rm H_2O}, \qquad (11)$$

можемо переписати умову рівноваги системи у вигляді:

$$\mu_{CaF_2} + \mu_{H_2O}^{\circ} + RT \ln P_{H_2O} = \mu_{CaO} + 2\mu_{HF}$$
(12)

У кожному конкретному випадку для даної іонної системи досить записати значення μ_{CaF_2} , μ_{CaO} і μ_{HF} , користуючись загальним рівнянням (7), підставити їх у рівність (12) і вирішити його щодо іонної частки розчиненого водню.

Розглянемо додаток теорії [4] до розплавів CaF₂ – CaO. Вихідні дані для запису хімічних потенціалів компонентів реакції (3) і для запису рівності (12) у даній системі:

$$k = 2 \begin{cases} \kappa a \tau i o \mu u & C a^{2+} & H^{+} \\ i & 1 & 2 \\ i o \mu h i g o \pi i & x_{1} & x_{2} \\ i o \mu h i g o \pi i & x_{1} & x_{2} \\ F^{-} & O^{2-} & \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{2}+x_{2}} \end{cases}$$
(13)
$$l = 2 \begin{cases} a \mu i o \mu u & F^{-} & O^{2-} \\ i & 1 & 2 \\ i o \mu h i g o \pi i & y_{1} & y_{2} \end{cases}$$

де $y_1 + y_2 = 1$ й $x_1 + x_2 = 1$

Розписуючи умову рівноваги (12) у розгорнуто виді й з огляду на те, що при свідомо малій величині x_2 можна прийняти $x_1 \sim 1$, а в добутках іонних часток $x_2 \sim 0$, можна скористатися ще одним спрощенням – зневажити енергіями змішання сполук із загальним катіоном (Q_i^{jn}) , як практично близькими до нуля [1]. У цьому випадку рівняння залежності іонної частки розчиненого водню (x_2) від сполуки розплаву й від складу газової фази, а також від температури, має вигляд:

$$\lg x_{2} = \frac{1}{2} \lg P_{H_{2}O} - \frac{1}{2} \lg y_{2} + a + by_{2} + cy_{2}^{2}$$
(14)

$$a = \frac{1}{4.6RT} \left(\mu_{CaF_{2}}^{\circ} + \mu_{H_{2}O}^{\circ} - \mu_{CaO}^{\circ} - 2\mu_{HF}^{\circ} - \Delta E_{HF}^{CaF_{2}} - 2Q_{Ca_{1}H}^{(F)} \right) + \frac{1}{4.6RT} \left(\frac{E_{CaO}^{\circ}}{2} - \frac{E_{Ca}^{\circ}}{2} \right)$$
(15)

$$b = \frac{1}{4.6RT} \left(E_{CaF_2}^{\circ} - E_{CaO}^{\circ} - \Delta E_{HF}^{CaO} + 2Q_{ca_1}^{(F)} - 2Q_{Ca_1O}^{(\circ)} \right)$$
(16)

$$c = \frac{1}{4.6RT} \left(\frac{E_{CaF_2}^{\circ}}{2} - \frac{E_{CaO}^{\circ}}{2} - 2E_{HF}^{\circ} - 2E_{H_2O}^{\circ} - \Delta E_{HF}^{CaO} + \Delta E_{HF}^{CaF_2} \right)$$
(17)

Частина складових, що входять у коефіцієнти рівняння (4), мають чіткий фізичний зміст, і значення їх можуть бути знайдені з достатнім ступенем точності. До них, насамперед, варто віднести стандартні хімічні потенціали компонентів μ_{st}° .

Крім того, стандартні молярні енергії E_{st}° адекватні стандартними ентальпіям компонентів.

Існує принципова можливість розрахунку значень теплоти зі змішання сольових розчинів по іонних характеристиках.

У цьому напрямку виконаний ряд досліджень [1]. Пропоновані в них розрахункові рівняння вимагають використання даних по енергіях кристалічних решіток, як індивідуальних солей, так і їхніх розчинів.

Для індивідуальних солей ці енергії можна розрахувати по формулі Капустинського, а для розчинів знайти їх як середні арифметичні за значеннями для кожного з компонентів.

Отже, величини $Q_{im}^{(j)}$ варто віднести до категорії, що піддаються оцінці.

Деякою мірою можуть бути оцінені й теплові ефекти обмінних реакцій ΔE_{st}^{ij} між сполуками st й ij [1].

У першому наближенні енергія змішання взаємної системи дорівнює сумі енергій змішання для чотирьох складових її систем із загальним іоном.

Однак строго це співвідношення виконується лише при рівно валентних іонах.

У реакціях з іонами різної валентності з'являються великі розходження між розрахунком і дослідом.

Аналогічний зв'язок між теплотами змішання у взаємних системах також має невизначеність, яка пов'язана з відхиленнями теплоємностей компонентів від закону Коппа-Неймана.

Для розглянутої нами фторидно-оксидної системи важко скористатися навіть перерахованими наближеними шляхами оцінки енергій і теплоти змішання.

Це пов'язане з розходженням агрегатних станів компонентів, наприклад, CaF₂ і HF, CaO і HF, CaO і H₂O.

Єдино можливим шляхом залишається відшукання коефіцієнтів a, b і с рівняння (14) на підставі експериментальних даних по розчинності водню.

У цьому випадку досить одержати дані для декількох розплавів різного складу.

Такі дані можуть бути отримані при одній температурі [4]. Необхідні для розрахунку рівноважні значення Р_{Н2}О можуть бути взяті з [4].

Стосовно до іонної системи, яка має місце в розплавах CaF₂ – CaO – SiO₂ вихідні дані можна записати в такий спосіб:

$$k = 3 \begin{cases} \kappa a \tau i o \mu u & Ca^{2+} & Si^{4+} & H^{+} \\ i & 1 & 2 & 3 \\ i o \mu i \rho n i & x_{1} & x_{2} & x_{3} \end{cases}$$

$$1 = 2 \begin{cases} a \mu i o \mu u & F^{-} & O^{2-} \\ i & 1 & 2 & \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{1}+4x_{2}+x_{3}} \end{cases}$$

$$(18)$$

де $x_1 + x_2 + x_3 = 1$ й $y_1 + y_2 = 1$.

При записі умови рівноваги (9) можливі припущення за рахунок малої величини x₃: x₁ + x₂ ~ 1, у добутках іонних часток x₃ ~ 0.

Як і раніше, можна прийняти $Q_i^{jn} \approx 0$. У кінцевому вигляді розрахункове рівняння для іонної частки розчиненого водню (x₃), за умови зневаги членами з добутками катіонних (x_ix_m) або аніонних часток (y_iy_m), тут буде мати вигляд:

$$-\lg x_{3} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + \frac{a + by_{2} + cx + dx_{1}y_{1} + ex_{1}^{2} + fy_{2}^{2}}{2 - x}$$
(19)

де коефіцієнти a, b, c, d, f мають ще більш складний вигляд, чим коефіцієнти (15) – (17).

Можливості знаходження їх розрахунковим шляхом тут ще менші.

Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з [4].

Якщо мати на увазі знаходження коефіцієнтів рівняння (19) за експериментальним значенням розчинності водню, то в спрощеному варіанті його доцільно переписати з меншим числом невідомих:

$$-\lg x_{3} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + \frac{a + by_{2} + cx_{1}}{2 - x_{1}}$$
(20)

У цьому випадку коефіцієнти a, b, c будуть коректувати внесену погрішність.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах CaF₂ – CaO – Al₂O₃, будуть наступними:

Структура її аналогічна структурі системи (18), аналогічні й всі можливі допущення. Відмінність зовнішнього вигляду розрахункових рівнянь обумовлено лише відмінністю значень ξ:

$$\lg x_3 = -\frac{1}{2} \lg P_{H_2O} + \frac{1}{2} \lg y_2 + \frac{a + by_2 + cx_1 + dx_1y_2 + ex_1^2 + fy_2^2}{3 - x_1}$$
(22)

або

$$-\lg x_{3} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + \frac{a + by_{2} + cx_{1}}{3 - x_{1}}$$
(23)

Рівноважні значення P_{H_2O} над цією системою можуть бути взяті з табл.

Вихідні дані для іонної системи, що має місце в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, будуть наступними:

$$k = 4 \qquad \begin{cases} \kappa a \pi i o \mu u & Ca^{2+} & Al^{3+} & Si^{4+} & H^+ \\ i & 1 & 2 & 3 & 4 \\ i o \mu \mu i go \pi i & x_1 & x_2 & x_3 & x_4 \\ i o \mu \mu i go \pi i & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 & \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+3x_2+4x_3+x_4} \end{cases}$$
(24)
$$l = 2 \qquad \begin{cases} a \mu i o \mu i & F^- & O^{2-} \\ i & 1 & 2 & \xi = \frac{1+y_2}{2x_1+3x_2+4x_3+x_4} \\ i o \mu \mu i go \pi i & y_1 & y_2 \end{cases}$$

У цьому випадку рівняння, яке записане навіть без врахування членів, що мають добутки катіонних або аніонних часток, повинні містити понад десять коефіцієнтів визначених за експериментальним даними.

Тому доцільніше буде використати спрощений варіант його, що включає коригувальні коефіцієнти:
$$-\lg x_{4} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + \frac{a + by_{2} + cx_{1} + dx_{2}}{4 - 2x_{1} - x_{2}}$$
(25)

Оцінні розрахунки рівноважного складу газової фази над розплавами даної системи показали, що при співвідношенні кількостей оксидів кремнію й алюмінію рівному 2 : 1 і при концентраціях СаО не менше 20 мас. % парціальний тиск фтористого водню практично близький до нуля.

Прийняття P_{H2O} ≈1атм. дозволить значно полегшити розрахунки розчинності водню за рівнянням (25).

Слід відзначити, що в практичних розрахунках, приймаючи P = 1 атм. аналогічно можна істотно спростити й використання рівнянь (20) і (23).

Це можливо робити для тих складів, над якими при оптимальних температурних умовах забезпечуються мінімальні парціальні тиски Р_{НF}.

При експериментальному вивченні розчинності води у таких розплавах, створюючи тиск пари рівними одній атмосфері, можна одержувати умови досить близькі до рівноважного з погляду протікання реакції пірогідролізу.

Припускаючи наявність тісного взаємозв'язку останніх з реакцією поглинання води розплавом (3) можна розраховувати, що й ця взаємодія буде дуже близькою до рівноваги.

Флюси ЕШП у загальному випадку є багатокомпонентним. У той же час можна передбачати, що рівняння розчинності водню, скажемо, у восьми або дев'ятьох компонентному розплаві, навіть при записі його через коригувальні коефіцієнти повинне бути дуже складним. Для цього буде необхідно нагромадження величезного експериментального матеріалу для знаходження значень коефіцієнтів.

Зіставлення рівнянь (14), (20), (23) і (25) показує, що вони мають однаковий вигляд залежності $\lg x_{H+}$ від $\lg P_{H_2O}$ і $\lg y_2$, однак, для кожної з розглянутих іонних систем прийнятий порядок нумерації не дозволяє використати експериментальний матеріал по найпростіших системах для одержання рівняння застосовного до систем більше складним. У той же час для багатокомпонентних оксидних розплавів таке загальне рівняння існує [4].

Якщо спробувати представити всі раніше розглянуті фторидно-оксидні розплави як окремі випадки загальної системи, то буде потрібно ввести трохи незвичайну, на перший погляд, нумерацію катіонів, а саме – першим вважати катіон Н⁺. Але тільки в цьому випадку незалежно від складності системи рів-

няння для розрахунку розчинності водню буде розписуватися завжди однаково, відносно x₁.

Для того щоб чітко представити вид загального рівняння, перепишемо заново вихідні дані по раніше розглянутих системах, не повторюючи незмінні дані по аніонах, і відповідні їм розрахункові формули з коригувальними коефіцієнтами.

У системі CaF₂ – CaO замість (13) і (14) будемо мати:

$$\begin{cases} \kappa a \tau u o h u & H^{+} & C a^{2+} \\ i & 1 & 2 & \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{2}} \\ i o h h i go n i & x_{1} & x_{2} \end{cases}$$
(26)

$$-\lg x_{1} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + a_{\circ} + \frac{a_{1}y_{2} + a_{2}x_{2}}{2x_{2}}$$
(27)

У цьому рівнянні, якби мова йшла тільки про дану бінарну систему, варто було б ввести спрощення, зв'язане з х $_2 \approx 1$

У системі CaF₂ – CaO – Al₂O₃ замість (21) і (23) будемо мати:

$$\begin{cases} \kappa \text{атіони} & \text{H}^{+} & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 \\ \text{ioннi долi} & x_{1} & x_{2} & x_{3} \end{cases} \quad \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{2}+3x_{3}} \tag{28}$$

$$-\lg x_{1} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + a_{\circ} + \frac{a_{1}y_{2} + a_{2}x_{2} + a_{3}x_{3}}{2x_{2} + 3x_{3}}$$
(29)

Можливе спрощення, пов'язане з $x_2 + x_3 \approx 1$ тут не робиться. У системі CaF₂ – CaO – Al₂O₃ – SiO₂ замість (24) і (25):

$$\begin{cases} \text{катіони} & \text{H}^{+} & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{ioнні долі} & x_{1} & x_{2} & x_{3} & x_{4} \end{cases} \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{2}+3x_{3}+4x_{4}}$$
(30)

$$-\lg x_{1} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + a_{\circ} + \frac{a_{1}y_{2} + a_{2}x_{2} + a_{3}x_{3} + a_{4}x_{4}}{2x_{2} + 3x_{3} + 4x_{4}}$$
(31)

Систему CaF₂ – CaO – SiO₂ зараз варто вже вважати як окремий випадок попередньої більш складної системи. При цьому замість (18) і (20) одержимо, виправлені (30) і (31) для випадку $x_3 = 0$:

$$\begin{cases} \kappa a \tau i o h \mu & H^{+} & C a^{2+} & S i^{4+} \\ i & 1 & 2 & 4 \\ i o h h i d o n i & x_{1} & x_{2} & x_{4} \end{cases}$$
(32)

$$-\lg x_{1} = -\frac{1}{2}\lg P_{H_{2}O} + \frac{1}{2}\lg y_{2} + a_{\circ} + \frac{a_{1}y_{2} + a_{2}x_{2} + a_{4}x_{4}}{2x_{2} + 4x_{4}}$$
(33)

На підставі зіставлення рівнянь (27), (29), (31) для фторидно-оксидної системи $CaF_2 - CaF - Al_2O_3 - SiO_2 - MgO - FeO - Fe_2O_3 - MnO - Cr_2O_3$, що включає основні можливі компоненти флюсів, можемо записати наступні вихідні дані й наступне загальне рівняння з коригувальними коефіцієнтами:

$$\begin{cases} \text{катіони} & \text{H}^{+} & \text{Ca}^{2+} & \text{Al}^{3+} & \text{Si}^{4+} & \text{Mg}^{2+} & \text{Fe}^{2+} & \text{Fe}^{3+} & \text{Mn}^{2+} & \text{Cr}^{3+} \\ \text{i} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 \\ \text{ioннi долi} & x_{1} & x_{2} & x_{3} & x_{4} & x_{5} & x_{6} & x_{7} & x_{8} & x_{9} & (34) \\ \\ \text{аніони} & \text{F}^{-} & \text{O}^{2-} \\ \text{i} & 1 & 2 & \xi = \frac{1+y_{2}}{2x_{2}+3x_{3}+4x_{4}+2x_{5}+2x_{6}+3x_{7}+2x_{8}+3x_{9}} \\ \\ \text{іонні долi} & 1 & 1 & 1 \\ \end{cases}$$

$$-\lg = -\frac{1}{2}\lg P_{H_2O} + \frac{1}{2}\lg y_2 + a_\circ + \frac{a_1y_2 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_4x_4 + a_5x_5 + a_6x_6 + a_7x_7 + a_8x_8 + a_9x_9}{2x_2 + 3x_3 + 4x_4 + 2x_5 + 2x_6 + 3x_7 + 2x_8 + 3x_9}$$
(35)

При необхідності, у принципі, можна врахувати вплив ще будь-яких компонентів на розчинність водню.

Для цього досить у вихідні дані (34) вписати відповідні катіони під номером 10, 11 і т.д., чи дозволять всі зроблені допущення оцінити їхній вплив, чи знадобиться це на практиці – питання інше. Наявність десяти коефіцієнтів, які підлягають попередньому визначенню на основі експериментальних досліджень, робить рівняння (35) громіздким, а одержання чисельних значень коефіцієнтів при іонних частках являє собою складне завдання.

Значне полегшення при розрахунках за допомогою рівняння (35) може бути досягнуте в умовах одержання експериментальних даних з рівноважними P_{H₂O} наближаються до 1 атм, тобто при дослідженні флюсів оптимальних складів.

ВИСНОВКИ.

Здійснено застосування іонної теорії розчинів з довільним числом катіонів і аніонів до фторидно-оксидних розплавів.

Запропоновано процес поглинання водню описувати реакцією (1) і у зв'язку із цим розглядати оксидно-фторидні розплави як іонні системи, що містять поряд з аніонами F^- в O^{2-} і катіонами металів, іон H^+ . При цьому однозначного вибору між схемами $H^+ + F^- = HF$ й $H^+ + O^{2-} = OH$ не робиться.

Отримано рівняння для розрахунку розчинності водню в розплавах $CaF_2 - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - SiO_2$, $CaF_2 - CaO - Al_2O_3$ на основі системи $CaF_2 - CaO$. Вони виражають залежність іонної частки іонів H⁺ від P_{H_2O} у рівноважній газовій фазі над розплавами й від складу розплаву. Значення P_{H_2O} можуть бути взяті із представлених у роботі [4] графіків. Коригувальні коефіцієнти рівнянь повинні визначатися за експериментальним даними про розчинність води в розплавах.

Складено загальне рівняння розчинності водню у фторидно-оксидних розплавах.

Список літератури: 1. Новохатский И.А. Водород в процессах электрошлакового переплава сталей: монографія / [И.А. Новохатский, В.Я. Кожухарь, О.Н. Романов, В.В. Брем]. – Одесса: Астропринт, 1997. – 212 с. 2. Брем В.В. Фізико-хімічні властивості наплавлених флюсів: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар, Ю.М. Спутатов. – Одеса: Екологія, 2005. – 108 с. 3. Брем В.В. Розчинність водню у фторидно-оксидних розплавах: монографія / В.В. Брем, В.Я. Кожухар. – Одеса: Екологія, 2008. – 124 с. 4. Брем В.В. Властивості фторидно-оксидних флюсів: монографія / В.В. Брем. – Одеса: Екологія, 2010. – 328 с.

Надійшла до редколегії 18.05.12

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

ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИРОБІВ НА ОСНОВІ НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ ВІД ПАРАМЕТРІВ ПРЕСУВАННЯ

Представлені результати досліджень залежності параметрів пресування на основні експлуатаційні характеристики виробів на основі в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння.

Представлены результаты исследования зависимости параметров прессования на основные эксплуатационные характеристики изделий на основе вяжущих контактно конденсационного твердения.

The results of studies based on the basic parameters of extrusion performance of products based on the condensation-curing binder contact.

В'яжучими контактно-конденсаційного твердіння називаються силікатні дисперсні системи аморфної та нестабільної кристалічної структури, що конденсуються в момент виникнення контактів між їхніми частками у водостійкі каменеподібні тіла значної міцності, яку вони здатні підвищувати як на повітрі, так і у воді [1]. Механізм контактно-конденсаційного твердіння забезпечує утворення міцного каменеподібного тіла при виникненні контактів між мікрочастками речовини аморфної або нестабільної кристалічної структури без зміни його хімічного складу в результаті фізичних поверхневих явищ. Тому для забезпечення більш міцних контактів між частками таких в'яжучих при їх конденсації необхідно прикласти зовнішній тиск (пресування).

Реалізація таких в'яжучих не зв'язана зі строками тужавлення. Процес твердіння здійснюється миттєво в момент виникнення контактів між частками таких в'яжучих. Надалі міцність штучного каменю зростає у природних умовах та у воді.

Для визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні стінових виробів на основі в'яжучих контактного твердіннябув проведений аналіз існуючих теоретичних положень процесів пресування, які використовуються у промисловості будівельних матеріалів, а також в інших галузях промисловості.

Попильським Р.Я та ін. [2] запропонований наступний опис процесів які відбуваються при пресуванні керамічних порошків. На початковій стадії ущільнення відбувається переміщення частинок порошку у напрямку дії тиску пресування та заповнення великих пор. Деформація частинок при цьому практично не відбувається. В результаті істотно збільшується щільність упакування частинок. Площа контактів між частками порошку змінюється незначно, а міцність таких матеріалів залишається низкою. При подальшому збільшенні тиску пресування, частинки порошку вже не можуть вільно переміщатися в пори, і починається деформація частинок порошків. Спочатку сколюються всі уступи на поверхні частинок (тендітна деформація), потім останні під дією сили стискання затікають у пори (пружна та пластична деформації). Зі збільшенням тиску пресування ступінь деформації частинок порошку зростає і, як наслідок, збільшується кількість контактів між частинками порошку. При цьому, змінюється гранулометричний склад порошку – збільшується число зерен за рахунок дроблення та з'являються більш дрібні частинки за рахунок руйнування під дією високих напруг у місцях контакту [2]. Аналогічні положення, щодо процесів які проходять при ущільненні порошків, відображені у роботах Куніна Н.Ф., Юрченко Б.Д., Бережного А.С. та інші [3 – 5].

Технологія пресування порошкоподібних матеріалів передбачає отримання виробів з визначеними характеристиками щодо їх міцності та середньої густини. При проведенні аналізу процесів, що відбуваються при пресуванні зручно користуватися математичними виразами (рівняннями пресування), які розкривають функціональну залежність між тиском та густиною отриманого при цьому матеріалу ($\gamma - P$). За допомогою рівнянь пресування, для кожного порошку або групи споріднених по фізико-хімічним параметрам порошків можливо визначити найбільш економічні параметри режимів пресування [2, 3].

При визначенні впливу різних факторів на процеси пресування порошкових матеріалів використовують різні рівняння пресування [2 – 4]. Для порошкових мас, які використовуються в технології керамічних матеріалів, застосовується формула Бережного А.С., а для металічних порошків – формула, що запропонована Бальшеним М.Ю.

Основне рівняння Бережного А.С. має вигляд:

$$\Pi = a - b \cdot lg P, \tag{1}$$

де: Π – пористість, %; *а* та *b* – константи, які визначають певні властивості даного порошку; *P* – тиск пресування, кг/см².

Бальшиним М.Ю. запропоноване рівняння, яке визначає кількісну залежність густини отриманого зразка від тиску пресування:

$$lgP = -mlg\beta + lgP_{\max},\tag{2}$$

де: P – тиск пресування; P_{max} – максимальний тиск пресування, при якому пористість зразка наближається до нульового значення; m – постійна, яка враховує природу матеріалу; β –відносний об'єм зразку.

З рівнянь пресування порошкових матеріалів які часто зустрічаються в іноземній літературі необхідно виділити рівняння Хекеля (*Heckel*) [3, 6]. Рівняння виражає залежність густини порошкових матеріалів від прикладеного тиску.

$$ln [1/(1-\rho)] = k \cdot P + A,$$
(3)

де: *ρ* – відносна густина при тиску *P*; *P* – прикладений тиск; *A* та *k* – константи.

З наведених рівнянь пресування можна констатувати, що вони, як правило, є апроксимацією експериментально отриманих залежностей показника пресування – густини (відносної густини, пористості та ін.) від тиску пресування. При цьому, у своїй більшості, основні фізико-механічні характеристики отриманого матеріалу багато в чому будуть визначатися наступними операціями їх обробки, а саме режимами – випалу чи спікання (для керамічних і металевих порошків) або автоклавної обробки (для силікатних матеріалів). Тому, в більшості рівнянь пресування, критерій оцінки міцності матеріалу одержаного при пресуванні, практично не знайшло відображення.

Механічна міцність матеріалів отриманих методом пресування зростає по мірі збільшення ступеню ущільнення. На значення цього параметру впливають різні фактори: розмір частинок порошку, пружно-пластичні властивості, і головне – сили взаємодії між складовими частинками порошку [1 – 3,5]. Для в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння процес пресування по-

винен забезпечити ущільнення матеріалу достатнього для утворення між частинками порошку фазових контактів [1]. При цьому, кількість таких контактів буде визначати основні фізико-механічні властивості отриманого матеріалу (міцність, водостійкість та ін.).

З відомих математичних рівнянь які відображають залежність міцності матеріалів отриманих методом пресування від тиску можливо виділити наступні.

Так, для мало пористої кераміки запропоновано емпіричне рівняння:

$$\sigma = \sigma_0 (1 - \varepsilon)^m, \tag{4}$$

де σ – міцність при стиску; σ_0 – межа міцності, матеріалу отриманого екстраполяцією до $\varepsilon = 0$; ε – доля пористості в об'ємі матеріалу; m – коефіцієнт.

Белоусовим А.А.[3] запропонована формула:

$$lg\sigma = \alpha(lgP - lgP_0) + lg\sigma_0 \tag{5}$$

або

$$\sigma P^{-\alpha} = const \tag{6}$$

де: σ – міцність на стиск, МПа; P – тиск пресування, МПа; P_0 – початковий тиск пресування, який відповідає міцності зразка 0,2 МПа; σ_0 – початкова міцність при тиску 0,2 МПа; α – константа.

Оскільки, суттєва відмінність виробів виготовлених з в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння є утворення штучного каменя в якому їх міцність та повна водостійкість формується відразу після пресування, без послідуючої термічної обробки, визначення залежності $\sigma - P$ для таких матеріалівмає практичний інтерес.

Відповідно до [2 – 4] процес пресування порошкоподібних матеріалів проходить в три стадії. З урахуванням процесів, які обумовлюють твердіння контактно-конденсаційних в'яжучих найбільш ефективною, є друга стадія процесу ущільнення, при якій робота затрачена на ущільнення матеріалу до заданої щільності буде мінімальною, оскільки повністю припадає на ущільнення матеріалу без його руйнування. Визначення інтервалів такої зони дозволить при заданих значеннях міцності матеріалу та середньої густини, ви-

значати необхідний робочий тиск пресування при виробництві виробів.

Для визначення оптимальних значень тисків пресування при отриманні виробів на основі в'яжучих контактного твердіння в якості дослідних систем були використані дані експериментальних досліджень, які отримані на зразках виготовлених на основі гідросилікатів кальцію з використанням в якості вихідних компонентів вапна та золи-винесення TEC, які відрізняються кількісним співвідношенням. Так для суміші 1 це співвідношення складає 1 : 2, для суміші 2 - 1 : 4.

На рисунку 1 представлені залежності середньої густини зразків виготовлених із сумішей 1 та 2 від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б). Характер кривих в логарифмічних координатах близькі до прямих і можуть бути записані у вигляді рівнянь (коефіцієнт регресії $R^2 = 0,9985$):

для суміші 1
$$y_1 = 0,113x + 3,012$$
 (7)

для суміші
$$2y_2 = 0,085x + 3,098$$
 (8)



Рис. 1. Залежності середньої густини зразків від тиску пресування в звичайній (а) та логарифмічній системі координат (б)

Визначені рівняння в математичній інтерпретації мають наступний ви-

гляд:

$$\lg \gamma = \alpha_{np} \lg \frac{P}{P_0} + \lg \gamma_0 \tag{9}$$

або

$$\gamma P^{-\alpha_{np}} = const, \tag{10}$$

де: γ – середня густина; P – тиск пресування, МПа; P_0 – мінімальний тиск пресування; γ_0 – середня густина зразків при P_0 ; α_{np} – постійна пресування для кожної суміші, яка визначається за формулою:

$$\alpha_{np} = \frac{\lg \frac{\gamma}{\gamma_0}}{\lg \frac{P}{P_0}}$$
(11)

Для суміші 2 постійна пресування (α_{np}) має значення 0,085, а для суміші 1 - 0,113.

З урахуванням специфічних властивостей в'яжучих контактноконденсаційного тверднення, у практичному плані значний інтерес представляє встановлення залежності значень механічної міцності, одержуваного матеріалу, від тиску пресування.

Для цього був проведенийаналіз залежності міцності при стиску зразків виготовлених з сумішей 1 та 2 від тиску пресування. Аналіз цих залежностей показує, що вони носять лінійний характер і можуть бути записані у вигляді рівнянь.

Так для зразків виготовлених з суміші 2 рівняння має вигляд (коефіцієнт регресії $R^2 = 0,9927$):

$$\sigma_2 = 0,3788 P + 0,875 \tag{12}$$

для зразків виготовлених з суміші 1 (коефіцієнт регресії $R^2 = 0,9966$):

$$\sigma_1 = 0,2975 P + 1,45 \tag{13}$$

де: σ – міцність на стиск, МПа; *P* – тиск пресування при отриманні зразків, МПа.

Результати розрахунків проведених за формулами (12) та (13) приведені на рисунку 2.



-�- суміш 2, -△- суміш 1

Рис. 2. Залежності начальної (відразу після пресування) міцності на стиск зразків від тиску пресування розрахованих за формулами (а) та через 28 діб твердіння (б)

Аналіз значень, отриманих експериментально та розрахунковим методом, залежності σ – *P*, свідчать про їх достатньо високий ступінь співпадання за значеннями.

Практичні значення отриманих рівнянь пресування полягають в тому, що вони дозволяють вибрати значення тиску пресування для отримання стінових матеріалів в межах існуючих для них марок, а саме від М75 до М300 і отримання виробів з заданими фізико-механічними властивостями (середньою густиною, водопоглиненням та ін.).

Суттєвою відмінністю виробів з в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння, є зростання міцності у часі, на відміну від виробів виготовлених за автоклавною технологією. Визначення цих закономірностей, а саме зміну міцності в часі та в залежності від умов твердіння має практичний інтерес. Так, на рисунку 2 б представлена залежність $\sigma - P$ для зразків у віці 28 діб.

Крім цього, практичний інтерес матимуть встановлені залежності зміни параметрів міцності на стиск від середньої густини, тобто залежність виду γ – σ. Встановлення такої залежності можливо або за рахунок рішення системи рівнянь, які відображають встановлені раніше залежності $\gamma - P$ та $\sigma - P$ для кожного з видів дослідних композицій, або визначання такої залежності за даними отриманими експериментально.

На рисунку 3 представлені залежності середньої густини зразків від їх міцності на стиск, які були отримані відразу після пресування. Вказані залежності мають лінійний характер, їх можна відобразити у вигляді наступних рівнянь.



-�- суміш 2, -△- суміш 1

Рис. 3. Залежності середньої густини зразків від міцності на стиск випробуваних відразу після пресування

Для зразків виготовлених з суміші 2 ця залежність має вигляд (коефіцієнт регресії $R^2 = 0,9974$):

$$\gamma_2 = 14,642 \cdot \sigma + 1310,7,\tag{16}$$

а для зразків виготовлених з суміші 1 (коефіцієнт регресії $R^2 = 0.975$):

$$\gamma_1 = 8,1971 \cdot \sigma + 1596,5 \tag{17}$$

Графічні відображення визначених рівнянь у – σ приведені на рисунку 3.

Встановлені залежності, які визначають основні параметри отриманих матеріалів, від тиску пресування були визначені в досить широкому діапазоні тисків пресування – від 20,0 до 100,0 МПа. Вказаний діапазон тисків має практичне застосування в різних галузях промисловості, в т.ч. при виробниц-

тві штучних будівельних матеріалів (наприклад, в технології гіперпресування). Тому визначення оптимальних значень цього параметру при виготовленні стінових виробів на основі в'яжучих контактно-конденсаційного твердіння є визначальним.

Як було відмічено раніше, процес ущільнення порошкоподібних речовин при пресуванні проходить три стадії. З аналізу робіт [2 - 4, 6], що до визначення ефективності дії тисків на основні фізико-механічні властивості матеріалів отриманих методом пресування, є друга стадія, процес ущільнення при якій проходить за рахунок пластичних деформацій. З існуючих рівнянь пресування, які дають можливість розділити вказані процеси пресування на певні стадії, є рівняння Хекеля.

Для визначення основних параметрів рівняння Хекеля у графічному вигляді були використані дані отримані експериментально та рахунковим методом.

На рисунку 4 наведена залежність відносної густини зразків від тиску пресування.



Рис. 4. Залежність відносної густини зразків від тиску пресування визначених за рівнянням Хекеля

Основні значення складових рівняння Хекеля становлять: $\alpha - 14^0$ 60', k = 0,2608, A = 1,63, вихід тиску $(P_y) = 1/k = 1/0,2608 = 3,834$, $\rho_o = 0,332$, $\rho_B = 1,308$.

Значення виходу тиску P_y має низьке значення, що вказує на низький опір дії тиску, і добре ущільнення та легкий стиск матеріалу.

З графіку видно, що починаючи з тиску 32 МПа існує практично лінійна залежність відносної густини зразків від прикладених тисків. Це вказує на те, що ущільнення головним чином проходить за рахунок пластичної деформації. Параметр ρ_o характеризує початок фази ущільнення, яке проходить за рахунок перебудови та фрагментації часток, і характеризує момент, коли дія тиску дорівнює нулю. Чим більше значення ρ_o , тим більша ступінь упаковки.

Лінійна ділянка рівняння Хекеля, яка характерна для пластичної деформації матеріалів починається при тиску вище 32,0 МПа. В діапазоні вибраних в дослідженнях тисків пресування до 100,0 МПа вона має лінійну залежність. Таким, чином у вибраному діапазоні визначено тільки дві зони характерні для рівняння Хекеля – зону А та початок зони В.

Для визначення тисків пресування які, характеризують кінець зони В та початок зони С – зони дії пружних деформацій було побудоване графічне рівняння Хекеля за результатами значень середньої густини зразків від тиску пресування визначених за формулою (10).

Отримані данні для тиску пресування, яка характеризує дію пластичних деформацій (зона В), для дослідних сумішей знаходиться в інтервалі тисків від 32,0 МПа до 158,0 МПа. Збільшення тиску вище вказаного призводить до переходу пластичних деформацій в пружні деформації, при яких ущільнення проходить за рахунок руйнування часток під дією високих тисків.

Таким чином для дослідних сумішей на основі в'яжучих контактноконденсаційного твердіння встановлено, що для забезпечення максимально ефективної дії тисків (які забезпечують пластичні деформації при ущільненні і забезпечують найбільш щільну упаковку частинок порошку), існує межа робочих тисків в інтервалі від 40 до 150 МПа.

Список літературі:1. Глуховский В.Д. Вяжущие и композиционные материалы контактного твердения / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, С.Е. Максунов. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с. 2. Попильский Р.Я. Прессование порошкообразных керамических материалов / Р.Я. Попильский, Ю.Е. Пивинский. – К.: Вища школа, 1991. – 243 с. 3. Белоусов В.А.Основы дозирования и таблетирования лекарственных порошков / В.А. Белоусов, М.Б. Вальтер. – М.: Медицина, 1980. – 216 с. 4. Кунин Н.Ф. Закономерности уплотнения порошков из различных материалов / Н.Ф. Кунин, Б.Д. Юрченко // Порошковая металлургия. – 1963. – № 6(18). – С. 3 – 10. 5. Тимашев В.В. Агломерация порошкообразных силикатных материалов / В.В. Тимашев, Л.М. Сулименко, Б.С. Альбац. – М.: Стройиздат, 1978. – 136 с. 6. Odeku O. A. Compaction Properties of Three Types of Starch / O.A. Odeku, O.A. Itiola // Services Iranian Journal of Pharmaceutical Research. – 2007. – № 6. – С. 17 – 23.

Надійшла до редколегії 18.05.12

Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПІ», *О.В. ПИЛИПЧАТІН*, инж.-техн., ПАТ «Завод «Червоний Жовтень», Харків, *Я.О. ГАЛУШКА*, магістрант, НТУ «ХПІ», *Л.О. МІХЕЄНКО*, научн. сотрудн., НТУ «ХПІ»

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ПОРИЗАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ ПОРИСТО-ПУСТОТІЛОЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ

Здійснено технологічну оцінку органічних і неорганічних поризуючих добавок, що можуть використовуватися у виробництві пористо-пустотілої кераміки. Досліджено фізичні і технологічні властивості поризаторів. Визначено вплив виду і кількості поризаторів на середню щільність, механічну міцність і коефіцієнт конструктивної якості керамічних матеріалів. Надано рекомендації щодо промислового використання комбінованих поризуючих добавок.

Проведена технологическая оценка органических и неорганических поризующих добавок, которые могут использоваться в производстве пористо-пустотелой керамики. Исследованы физические и технологические свойства поризаторов. Установлено влияние вида и количества добавок на среднюю плотность, механическую прочность и коэффициент конструктивного качества керамических материалов. Даны рекомендации по промышленному использованию комбинированных поризующих добавок.

Technological evaluation of organic and inorganic additives to create a porosity that can be used in the production of building ceramics is implemented. The physical and technological properties of additives to create porosity are investigated. The influence of the type and amount of additives to create porosity on mean density, mechanical strength and quality constructive factor of ceramic materials is determined. The recommendations for the industrial use of combined additives to create porosity are given.

Вступ. На сьогодні у багатьох країнах СНД прийняті нові стандарти будівництва, в яких посилені вимоги до теплового захисту огороджуючих конструкцій будівель. Дотримання цих вимог вимагає пошуку нових технічних рішень для стінових конструкцій, в тому числі таких, які б базувалися на використанні нових теплоефективних матеріалів. Світовий досвід показав, що у цьому напрямку найбільш прогресивним рішенням є створення багатошарових стінових конструкцій з використанням таких матеріалів, як ніздрюватий бетон, високопустотні керамічні камені, мінеральні та синтетичні утеплювачі. У світовій практиці будівництва найбільш поширеними конструктивними рішеннями зовнішніх стін з використанням керамічних матеріалів є такі: суцільні стіни із пористо-пустотілих керамічних каменів; двохшарові стіни із керамічних каменів та утеплювача; трьохшарові стіни із керамічних каменів, утеплювача та лицьової керамічної цегли. При усій своїй різноманітності наведені варіанти об'єднує одна загальна риса — використання пористо-пустотілих керамічних каменів для спорудження стіни або одного з шарів у стіновій конструкції. Завдяки високій пустотності каменів (50 % пустот), їх низькій щільності (на рівні 1000 кг/м³) та теплопроводності (0,34 Вт/м·К), а також відносно невеликій вазі при крупних розмірах вони забезпечують ефективну термічну та акустичну ізоляцію стін, зменшують навантаження на фундамент будівлі і забезпечують економічне та швидке будівництво.

Постановка задачі. Розвиток технології пористо-пустотілих керамічних каменів відбувається в напрямку покращення їх конструкційної якості, під якою розуміється поєднання в одному матеріалі підвищеної механічної міцності та малої об'ємної ваги. Зазвичай це досягається використанням у складах керамічних мас поризуючих добавок, які створюють в матеріалі різні види поруватості, що дозволяє регулювати теплопровідність, щільність і міцність кераміки за рахунок структури матеріалу. У даний час на виробництвах використовується обмежений перелік поризаторів, таких як, наприклад, деревна тирса, луска і торф.

Метою даної роботи є технологічна оцінка різних видів пороутворюючих добавок, які могли б використовуватися у виробництві пористопустотілої кераміки високої конструктивної якості.

Експериментальна частина. Як поризатори досліджувалися різні матеріали, які були розділені на дві групи за походженням – органічні та неорганічні. Відходи вуглезбагачення та паливний шлак – добавки, які представляють собою органо-мінеральні суміші з переважним вмістом мінеральної складової, були умовно віднесені до неорганічних поризаторів. При виборі поризаторів орієнтувалися також на відходи різних галузей промисловості. Нами було розглянуто відходи сільського господарства (висівки, луска рослин), деревообробної, целюлозно-паперової галузей промисловості (деревна тирса, лігносульфонат натрію (ЛСТ), паперовий скоп), вищезазначені відходи вугільної та паливної галузей промисловості, а також відходи газовидобування (буровий шлам, що містить високомолекулярні органічні сполуки).

Для обох груп поризаторів були вивчені їх основні фізичні і технологічні характеристики: вологість, вихідний фракційний склад, насипна щільність, питома поверхня для порошкоподібних матеріалів. Були визначені втрати при прожарюванні поризаторів як головна фізична властивість, що обумовлює їх пороутворюючу здатність. Втрати при прожарюванні (далі «в.п.п.») визначалися після термічної обробки матеріалів при температурі 1000 °C і витримці протягом 2 годин при вільному доступі кисню [1]. Результати такого дослідження наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Побавка	Втрати при	Побавка	Втрати при
(поризатор)	прожарюванні,		прожарюванні,
	мас. %	(поризатор)	мас. %
Борошно	100	Лігносульфонат натрію	84
Крохмаль картопляний	100	Паперовий скоп	59
Пінополістирол	100	Відходи вуглезбагачення	40
Висівки	97	Мергель глинистий	26
Луска соняшника	97	Крейда	24
Деревна тирса	97	Паливний шлак	24
Солома	95	Буровий шлам	10
Торф	95	Перліт неспучений	4,4

Втрати маси матеріалів при їх термічній обробці

В якості глинистої сировини для отримання керамічної матриці була прийнята легкотопка глина, продукти випалу якої при температурі 1000 °C характеризувалися середньою щільністю 1800 кг/м³ та межею міцності при стиску 19 МПа. Зразки з різною кількістю поризаторів отримували пластичним формуванням і випалювали при температурі 1000 °C. Для кожного поризатора досліджувалися свої об'ємні кількості у масі, переведені на масові відсотки з урахуванням насипної щільності добавки. Після випалу зразків були проаналізовані пороутворюючі властивості поризаторів за критерієм їхнього впливу на середню щільність та міцність керамічних матеріалів (табл. 2).

Результати та їх обговорення. Аналіз взаємозв'язку між середньою щільністю зразків та втратами при прожарюванні добавок показав наявність закономірної тенденції до зменшення щільності зразків при збільшенні в.п.п. поризаторів. Так, з використанням органічних добавок, які характеризуються високими значенням в.п.п., нижня межа середньої щільності становить 1005 кг/м³, а при використанні неорганічних – 1212 кг/м³. В той же час в ряду дослідних добавок зустрічаються пари органічних та неорганічних поризаторів, які при практично однакових кількостях дають майже однаковий рівень середньої щільності. З табл. 2 видно, що 10 % мергелю (в.п.п. = 26 %) та

9,1 % борошна (в.п.п. = 100 %) приводить до зниження вихідної щільності керамічного зразка до 1660 кг/м³ та 1624 кг/м³ відповідно.

			Межа	1	1		Межа
Пори- затор	Кількість добавки у шихті, мас. %	Середня щільність, кг/м ³	міцності при стиску, МПа	Пори- затор	Кількість добавки у шихті, мас. %	Середня щільність, кг/м ³	міцності при стиску, МПа
Борошно	2,9	1768	15,4		6,3	1782	14,5
	6,5	1636	12,6	Скоп	18,8	1683	13,1
	9,1	1624	15,5		28,3	1583	8,9
	2,9	1777	20,93	Відходи	15	1697	17,6
Крохмаль	6,5	1579	17,44	вуглезба-	35	1444	9,8
	9,1	1506	15,80	гачення	50	1369	7,4
Висівки	3,3	1662	10,72	Мергель	10	1660	20,2
	9,2	1358	5,08		20	1634	18,3
	14,5	1258	3,39		30	1527	15,2
Луска	1,8	1722	18,39	Крейда	10	1707	18,1
	5,1	1477	5,18		20	1644	17,9
Соняшника	8,2	1345	3,80		30	1510	10,0
Π	2,1	1733	18,71	Полирний	15	1596	12,2
деревна тиреа	3,6	1647	16,08	ппании	35	1352	7,5
пирса	5,8	1528	10,49	шлак	50	1212	6,9
	0,8	1747	18,63	Геторий	20	1829	31,1
Солома	1,3	1686	9,55	Буровии	50	1804	30,6
	2,0	1655	8,31	шлам	80	1752	25,9
Торф	2,0	1747	14,33		3,38	1841	23,4
	10,0	1369	5,88	Перліт	4,76	1855	20,3
	22,0	1005	1,19		20	1795	18,5
Піно-полі-	0,3	1675	16,08	ПСТ	3,5	1841	16,1
стирол	0,7	1480	7,25	JICI	9,8	1660	6,0

Фізико-механічні властивості керамічних матеріалів

Таблиця 2

Аналогічна ситуація спостерігається при використанні 10 % мергелю і 9,8 % ЛСТ з власними втратами при прожарюванні 84 %, досягнута середня щільність зразків в обох випадках становить лише 1660 кг/м³. Означену тенденцію можна пояснити дуже високою дисперсністю борошна та ЛСТ (питома поверхня – 711 м²/кг і 592 м²/кг відповідно), яка сприяє кращому ущільненню зразка при формуванні, що, у свою чергу, перешкоджає доступу кисню всередину зразка, необхідного для вигоряння добавки.

Аналізуючи вплив кількості добавок на щільність зразків, можна побачити, що не для всіх добавок фактор кількості є значимим. Так, наприклад, для бурового шламу та перліту збільшення їх кількості з мінімальної до максимальної мало впливає на щільність зразків. Те ж саме відноситься до цілого ряду органічних добавок (солома, паперовий скоп, борошно, ЛСТ), використання яких дає можливість знизити щільність кераміки лише на 5 – 10 % при збільшенні кількості самих добавок у масі майже у 3 рази.

Оцінка впливу поризуючих добавок на межу міцності при стиску керамічних зразків показала, що при використанні органічних добавок рівень механічної міцності матеріалів є нижчим, ніж для матеріалів з неорганічними добавками. Максимальний показник механічної міцності, який може бути досягнутий при використанні органічних поризаторів, становить 20,9 МПа (2,9 % крохмалю), при використанні неорганічних поризаторів – 31 МПа (20 % бурового шламу). При збільшенні кількості органічних поризаторів у 3 рази в найбільшому ступені знижують механічну міцність: луска соняшника (на 72 %), ЛСТ (на 63 %), солома (на 55 %), висівки (на 50 %), в найменшому – паперовий скоп (лише на 10 %). Серед неорганічних добавок значно знижують міцність наступні: крейда (на 45 %) і вуглецьвміщуючі добавки – відходи вуглезбагачення (на 58 %) і паливний шлак (на 43 %).

Як показали дослідження макроструктури зразків з однаковою середньою щільністю, отриманих з використанням тирси, пінополістиролу, крейди та глинистого мергелю, органічні добавки, взяті у максимальних кількостях, знижують механічну міцність матеріалів за рахунок утворення великої кількості крупних пор. Більш високий рівень механічної міцності зразків з неорганічними добавками можна пояснити не тільки меншим розміром утворених пор, але й тим, що неорганічні добавки можуть приймати участь у формуванні керамічної матриці, що позитивно впливає на механічну міцність.

Аналізуючи вплив добавок на провідні властивості зразків в цілому, можна зробити висновок, що з ряду рекомендованих до використання поризаторів мають бути виключені луска, солома та ЛСТ як добавки, які при зростанні їх кількості значно знижують міцність матеріалів при слабкому впливі на середню щільність. Також недоцільним є використання борошна за причини його слабкої дії як поризатора. Цей же компонент, як і крохмаль, недоцільно застосовувати у масовому виробництві з економічної точки зору за причини їх порівняно високої вартості. Із переліку придатних для виробництва поризаторів слід також виключити пінополістирол за причини його надмалої насипної маси (0,03 т/м³) і пов'язаних з цим незручностей, які можуть виникнути на виробництві при транспортуванні та дозуванні цієї добавки.

Найбільш ефективними поризуючими добавками, які при їх використанні в мінімальних кількостях дозволяють зменшити середню щільність чистої глинистої сировини при несуттєвому зниженні її механічної міцності є такі: тирса, торф, відходи вуглезбагачення та карбонатні поризатори (крейда і мергель). При цьому важливо зазначити, що керамічні матеріали, отримані з використанням органічних поризаторів, мають невисокі значення коефіцієнтів конструктивної якості K_{κ} [2] на відміну від матеріалів з неорганічними поризаторами. Так, при середній щільності 1528 кг/м³ зразки з добавкою тирси мають K_{κ} , що дорівнює 6,9·10³ Н·м/кг, а зразки, отримані з використанням мергелю, характеризуються $K_{\kappa} = 10·10^3$ Н·м/кг.

При однаковій щільності 1369 кг/м³ матеріали з добавкою торфу мають $K_{\kappa} = 4,3 \cdot 10^3 \text{ H} \cdot \text{м/кг}$, а для матеріалів з відходами вуглезбагачення цей показник знаходиться на рівні 5,4 $\cdot 10^3 \text{ H} \cdot \text{м/кг}$.

Висновки. Органічні поризатори у порівнянні з поризуючими добавками неорганічного походження виявляють кращу пороутворюючу здатність при їх використанні у менших кількостях. При цьому органічні добавки негативним чином впливають на механічну міцність керамічних матеріалів за причини утворення великої кількості крупних пор. Особливістю неорганічних поризаторів являється їх комплексна дія, що полягає в одночасній тонкій поризації матеріалу та взаємодії поризатора з керамічною масою. Це зміцнює керамічну матрицю і забезпечує більш високий коефіцієнт конструктивної якості матеріалів, які отримують з використанням навіть значних кількостей неорганічних поризаторів. Серед шляхів досягнення високої конструктивної якості пористо-пустотілої кераміки найбільш доцільним є відпрацювання оптимальних комбінацій неорганічних та органічних поризуючих добавок.

Список литературы: 1. Андрианов Н.Т. Практикум по технологии керамики: учеб. пособие для вузов / [Н.Т. Андрианов, А.В. Беляков, А.С. Власов и др.]; под ред. И.Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2005. – 336 с. 2. Слободяник И.Я. Строительные материалы и изделия / И. Я. Слободяник. – К.: Будівельник, 1966. – 440 с.

Надійшла до редколегії 20.05.12

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПІ», *Н.С. ЦАПКО*, канд. техн. наук, стажист-викладач, НТУ «ХПІ», *Р.М. ВОРОЖБІЯН*, аспірант, НТУ «ХПІ», *К.М. КУДРЯШОВА*, студент, НТУ «ХПІ»

РОЗРОБКА НОСІЇВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ КАЛЬЦІЮ

У даній статті наведені результати розробки отримання пористих носіїв каталізаторів на основі алюмінатів кальцію та барію з регульованою кількістю та розподілом пор на поверхні каталізатору. Представлені результати дослідження особливостей процесу виготовлення складу носіїв каталізатору. Визначено оптимальну область складів пемзоподібного високопористого носія каталізатору із залученням комплексу сучасних фізико-хімічних методів аналізу.

В данной статье приведены результаты разработки получения пористых носителей катализаторов на основе алюминатов кальция и бария с регулируемым числом и распределением пор на поверхности катализатора. Представлены результаты исследования особенностей процесса изготовления состава носителей катализатора. Определена оптимальная область составов пемзоподобного высокопористого носителя катализатора с привлечением комплекса современных физико-химических методов анализа.

In this article the results of the development of a porous catalyst based on aluminates of calcium and barium with adjustable number and distribution of pores on the surface of catalyst. The results of study of the manufacturing process of the catalyst. The optimum storage area pumice-similar highly porous catalyst with the use of modern physicochemical methods of analysis.

Технічний прогрес хімічної, нафтохімічної, нафтопереробної та ін. видів промисловості щільно пов'язан з використанням каталізаторів [1]. Каталізатори дозволяють значно знизити собівартість продукції та, зазвичай, поліпшують її якість. Велике значення добувають каталізатори також і у вирішення проблеми очистки газів від небажаних домішок, що відходять у процесі роботи.

Для окиснення метанолу у формальдегід використовують срібний каталізатор типу «срібло на пемзі» [2]. Проте срібний каталізатор виявляється дуже чутливим до таких з'єднань, як сірчисті, галоїдні, миш'якові, фосфорні, ацетилен і ін. [3]. На розвиненій поверхні з участю високоактивних хімічних реагентів відбувається поява побічних продуктів реакції, що значно скорочує строк експлуатації пористих матеріалів, ускладнює процес виділення основних продуктів і негативно відображається на екологічній обстановці.

Для вирішення цієї проблеми необхідні стійкі до впливу агресивних середовищ високопористі матеріали з підвищеною механічною міцністю.

В зв'язку з цим актуальним є цілеспрямований синтез пористих матеріалів спеціального призначення як носіїв каталізаторів для хімічних і нафтохімічних процесів, що протікають в жорстких умовах [4].

При дослідженні носіїв каталізаторі на основі алюмінатів кальцію та барію, а також для проведення експериментальних робіт використовувалися сировинні матеріали [5]:

- пісок Водолазького родовища (Харківська область);

- високоглиноземний цемент марки «Gorkal 70»;

- високоглиноземний цемент виробництва ТОВ «Елавус ЛТД» (м. Хар-ків).

Для того, щоб отримати матеріал, по своєму хімічному складу аналогічний натуральній пемзі, але без шкідливих домішок, було висунуто припущення, що оптимальне поєднання вказаного хімічного складу можна отримати при використанні тугоплавких сполук: алюмінатів кальцію та барію у суміші зі значною кількістю тонкомолотого піску (кінцевий продукт повинен містити SiO₂ не менше 70 %) [3].

Хімічний склад сировинних матеріалів наведено у табл. 1.

Таблиця 1

Найменування матеріалу		Вміст речовини, мас. %						
		Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	ВПП	
Пісок Водолажського родовища (Харківська область)		0,57	98,6	0,39	0,2	0,04	0,2	
								Високоглиноземний цемент марки
«Gorkal 70»	-	0,25	0,23	70,5	2)	-	_	
Високоглиноземний цемент								
виробництва ТОВ «Елавус ЛТД»		1,22	0,92	72,21	18,41	6,94		
(м. Харків)								
Синтетичний алюмінат барію		-	-	39,94	-	-	-	

Хімічний склад сировинних матеріалів

Основні вимоги до сировинних матеріалів при виробництві носіїв каталізаторів, обумовлені необхідністю одержання продукту визначеного фазового складу. Тому найважливішою умовою при виборі сировини є чистота й однорідність його хімічного складу. Цим вимогам задовольняють природні і штучно отримані технічні матеріали [5].

При підборі носіїв слід мати на увазі деякі їх основні характеристики:

- необхідні механічні властивості, у тому числі міцність на стиск та стирання, твердість;

- стабільність в умовах реакції та регенерації (у тому числі термостійкість та корозійна стійкість);

- пористість, яка визначається середнім розміром пор та розподіленням пор по об'єму.

Для синтезу пористих носіїв каталізаторів були розраховані наступні сировині суміші:

1) 90 % SiO₂ + 10 % «Gorkal-70»

2) 90% SiO₂ + 10 % ВГЦ

3) 90 % $SiO_2 + 10$ % $BaAl_2O_4$.

Крім наведених сировинних сумішей були виготовлені суміші з підвищеним вмістом високоглиноземного цементу: 15 % ВГЦ та 85 % SiO₂, 15 % «Gorkal-70».

Для отримання зразків були проведені наступні технологічні операції, а саме: ретельне просіювання (повний прохід через сито № 008), змішування сировинних компонентів, затворення водою, та просочення губки, яка мала різну форму та розмір пор, сушка на повітрі. Зразок випалювався в силітовій печі при температурі 1200 °С та ізотермічній витримці при максимальній температурі 3 год. [6].

Зразки носіїв каталізатору після випалу мали добре розвинену пористу структуру (рис. 1). Зразки на суміші піску та алюмінату барію показали недостатньо міцну структуру, були крихкими. На нашу думку, це можна пояснити тим, що стінки пор у матеріалі є досить тонкими, а молекулярна маса алюмінату барію занадто велика для таких стінок.

Дослідження фазового складу продуктів випалу розроблених носіїв каталізаторів здійснювалося із залученням рентгенофазового методу аналізу [6].

Проведені дослідження міцності на стиск зразків на основі «Gorkal-70» та ВГЦ показали, що значення міцності на стиск для розроблених матеріалів (3 – 3,5 МПа) у 2 рази перевищують даний показник для пемзи (1,4 МПа).

За показниками значення міцності на стиск оптимальними складами розроблених пористих матеріалів були вибрані склади 4 і 5, оскільки вони

мають високі характеристики міцності, є пористими, що дозволяє використовувати як носії каталізаторів [7].



Рис. 1. Розроблений носій каталізатору на основі високоглиноземного цементу

Дослідження розроблених носіїв каталізатору з використанням поляризаційного мікроскопу доводять (рис. 2), що високопористі носії каталізаторів на основі високоглиноземного цементу мають округлі пори, що рівномірно розподілені в об'ємі носія.

Розмір пор коливається у межах 1,254 – 2,451 мм. Носій каталізатору на основі «Gorkal-70» має пори неправильної форми та серед них багато сполучених між собою.



a)

б)

Рис. 2. Мікроструктура розроблених носіїв каталізаторів а) носії каталізаторів на основі ВГЦ; б) носії каталізаторів на основі «Gorkal-70».

За допомогою методики визначення уявної щільності, відкритої пористості, та водопоглинання згідно ГОСТ 2409-95 були визначені дані показники для носіїв каталізаторів на основі високоглиноземного цементу [7, 8]. Результати розрахунків та випробовувань на міцність розроблених носіїв каталізаторів наведені у табл. 2.

Таблиця 2

Носій	Густина,	Пористість,	Водопоглинання,	Міцність на
каталізатору	г/см ³	%	%	стиск, МПа
На основі Горкал-70	2,64	70,0	66,07	3,5
На основі ВГЦ	2,54	82,85	73,92	3
Пемза	2,0-2,5	80,0	50,0-60,0	1,4

Результати розрахунків та випробовувань на міцність розроблених носіїв каталізаторів

У результаті проведених досліджень установлена можливість отримання носіїв каталізаторів на основі алюмінатів барію і кальцію та використання їх в промисловості.

Таким чином, розроблені синтетичні носії в порівнянні з природними, мають ряд переваг, таких як постійність хімічного складу; можливість регулювання пористої структури; позбавлення від трудомісткої та теплоємної очистки натуральної пемзи від небажаних домішок заліза.

Список літератури: 1. Якерсон В.И. Цементсодержащие катализаторы / В.И. Якерсон, Е.З. Голосман // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, № 5. – С. 778-805. 2. Голосман Е.З. Цементсодержащие катализаторы и носители для органического и неорганического катализа / Голосман Е.З. // Химическая промышленность. – 1986. – № 7. – С. 3-7. 3. Якерсон В.И. К вопросу о роли алюмината кальция в смешанных катализаторах / Якерсон В.И., Голосман Е.З., Соболевский В.С. // Доклады АН СССР. – 1969. – № 5. – С. 1106-1109. 4. Голосман Е.З. Использование цементов в катализаторах, носителях, адсорбентах / Голосман Е.З. – М.: НИИТЭХИМ, 1985. – 37с. – (Обзорная информация. Серия «Азотная промышленность»). 5. Голосман Е.З. Катализаторы и носители на основе цементов / Голосман Е.З. – М., 1986. – Деп. в ОНИИТЭХИМ 02.01.86, № 10Л211. 6. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов / Дзисько В.А. – Новосибирск: Наука, 1983. – 263 с. 7. Кузнецова Т.В. Изучение процесса гидратации катализаторов на основе технических алюминатов кальция / Кузнецова Т.В., Рязин В.Н., Гусева В.И. // Труды ВНИИ Цементной промышленности. – 1977. – № 46. – С. 76-80. 8. Залдат Г.И. Использование высокоглиноземистых цементов алюминотермического производства для изготовления катализаторов / Г.И. Залдат, Е.З. Голосман // ЖПХ. – 1991. – Т. 64, № 1. – С. 86-89.

Надійшла до редколегії 21.05.12

Ю.И. КОВАЛЕНКО, канд. техн. наук, научн. сотр., НТУ «ХПИ», *Е.В. ВОРОНИНА*, студент, НТУ «ХПИ», *Б.И. БАЙРАЧНЫЙ*, докт. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА

Вивчено кінетичні параметри електросинтезу кисню і водню на сплавах заліза з нікелем, кобальтом та ванадієм. Показано, що величина перенапруги виділення кисню менше на сплаві ферованадій на 300 ÷ 400 мВ і водню на сплаві Fe-Co на 150 ÷ 200 мВ в порівнянні зі сталлю і сплавом ферум-нікель. Використання ферованадієвого та Fe-Co сплаву в технічному електролізі води дозволяє знизити енергетичні витрати на електросинтез кисню і водню.

Изучены кинетические параметры электросинтеза кислорода и водорода на сплавах железа с никелем, кобальтом и ванадием. Показано, что величина перенапряжения выделения кислорода меныше на сплаве феррованадий на 300 ÷ 400 мВ и водорода на сплаве Fe-Co на 150 ÷ 200 мВ по сравнению со сталью и сплавом ферум-никель. Использование феррованадиевого и Fe-Co сплава в техническом электролизе воды позволяет снизить энергетические затраты на электросинтез кислорода и водорода.

The kinetic parameters of electrosynthesis of oxygen and hydrogen are studied on the alloys of iron with a nickel, cobalt and vanadium. It is rotined that size of overstrain of selection of oxygen on an alloy ferrovanadium on $300 \div 400$ mV and hydrogen on an alloy Fe-Co on $150 \div 200$ mV less than as compared to steel and alloy of ferum is a nickel. The use of ferrovanadievogo and Fe-Co alloy in the technical electrolysis of water allows to reduce power expenses on the electrosynthesis of oxygen and hydrogen.

Металлы и сплавы, обладающие электрокаталитическими свойствами, широко используются в химической промышленности, водородной и солнечной энергетике. Преимущественное использование в производстве водорода и кислорода в техническом электролизе находят сплавы железа с никелем [1]. Однако на этих материалах перенапряжение водорода и кислорода составляет значительную величину (350 ÷ 500 мВ), что отрицательно влияет на баланс перенапряжения электролиза и как следствие повышения электропотребления при электролизе воды [2]. Одним из реальных направлений снижения перенапряжения при электролизе воды является применение модифицированных электродных материалов в виде покрытий железа с добавками никеля, кобальта, ванадия, серебра и редкоземельных металлов. Особенно эти процессы актуальны для анодных материалов при электросинтезе кислорода.

Механизм выделения кислорода зависит от состава поверхностного слоя анода и образования молекул кислорода. Он включает непосредственное окисление ионов ОН[–], и формирования на аноде оксидных слоёв [3].

В данной работе изучены механизм и кинетические параметры выделения кислорода и водорода на электролитических сплавах железа с никелем, кобальтом, композиционным покрытием Fe-Ni с включениями оксидов редкоземельных металлов (La, Ce) и сплаве Fe-V (феррованадий).

Сплавы Fe-Ni, Fe-Co и Fe-Ni (La, Ce) получали электролизом из сульфаминовокислых электролитов, а Fe-V термически составом 50 % Fe и 50 % V.

Покрытия толщиной 15 ÷ 20 мкм наносили электролизом на стальные пластины (сталь 08КП), которые в дальнейшем подвергали поляризации в 20 % растворе КОН при температуре 20 – 25 °C в стандартной ячейке с разделенным анодным и катодным пространством.

Потенциалы измерялись с помощью хлоридносеребрянного электрода сравнения и пересчитывались на водородную шкалу.

На рис. 1 показаны вольтамперные зависимости формирования покрытий Fe-Ni (кр. 1), Fe-Co (кр. 2) и Fe-Ni (La, Ce) (кр. 3) на стальных электродах.



Рис. 1. Вольтамперные кривые осаждения сплавов Fe-Ni (1), Fe-Co (2) и композиционного покрытия Fe-Ni (La, Ce) (3)

Из характера приведенных зависимостей видно, что при смещении потенциалов в отрицательную область от стационарных до $E_i = -1,2$ В растет скорость катодных реакций совместного восстановления железа, легирующих добавок и ионов водорода. В интервале плотностей тока $0.5 \div 10 \text{ A/cm}^2$ при осаждении сплавов Fe-Ni и Fe-Co предельная плотность тока отсутствует. Выход по току осаждения сплава с ростом плотностей тока выше 5 A/cm^2 снижается, что обусловлено преимущественным восстановлением протонов.

Катодные реакции при формировании покрытий имеют электрохимическую природу, что подтверждается линейной зависимостью поляризации от lgj_k.

По данным анализа сплавов и покрытий, полученных из сульфаминовокислых электролитов, содержащих 250 – 300 г/дм³ сульфата основной соли, 50 – 100 г/дм³ сульфаминовокислых никеля или кобальта, осаждаются сплавы, содержащие 75 – 80 % железа, 20 – 25 % никеля или кобальта, а композиционные покрытия – 5 – 8 % редкоземельных металлов. В зависимости от режима электролиза возможно формировать крупнокристаллические покрытия с развитой поверхностью или блестящие мелкокристаллические.

Электрокаталитические свойства указанных сплавов определялись по величинам перенапряжения кислорода и водорода при электролизе воды.

На рис. 2 показаны зависимости анодного перенапряжения выделения кислорода от логарифма плотности тока.



Рис. 2. Анодные зависимости поляризации от плотности тока в растворе КОН (3,57М) на металлах и сплавах:

1 - Fe-Ni, 2 - Fe-Co, 3 - Fe-V; 4 - Fe-Ni (La, Ce).

Из приведённых зависимостей видно, что в интервале плотностей тока $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}$ A/cm² перенапряжение выделения кислорода в значительной

степени зависит от легирующей добавки в железе. Так на сплаве Fe-Ni $\Delta E_a = 700 \div 800$ мB, а на Fe-V $\Delta E_a = 100 \div 180$ мB. Такое различие перенапряжений на этих сплавах связано с механизмом разряда гидроксильных ионов и образованием молекул кислорода через промежуточное образование поверхностного гидроксида легирующего металла и последующего его разложения по предположительным реакциям [2]:

 $4OH^- + Me \rightarrow 4MOH + 4e$ $4MOH \rightarrow 2MO + 2M + 2M_2O$ $2MO \rightarrow 2M + O_2$

Величина коэффициента b в уравнении Тафеля для стадий 1 ÷ 3 соответствует 0,1 и выше.

Кислородное перенапряжение зависит от проводимости поверхностного оксидного слоя, который содержит оксиды ванадия с более высокой проводимостью по сравнению с оксидами никеля и кобальта.

На рис. 3 показаны тафелевские зависимости водородного перенапряжения от плотности тока, которые также свидетельствуют о влиянии природы легирующей добавки на величину перенапряжения. В отличие от кислородного водородное перенапряжение минимальное для сплава Fe-Co (кр.2), что обусловлено более высокой каталитической активностью кобальта в реакции восстановления протонов.



Рис. 3. Катодные зависимости поляризации от плотности тока в растворе КОН (3,57М) на металлах и сплавах: 1 – Fe-Ni, 2 – Fe-Co, 3 – Fe-V, 4 – Fe-Ni (La, Ce).

В таблице приведены эмпирические уравнения зависимости перенапряжений H_2 и O_2 от плотности тока, с помощью которых возможно вычислить их значения в заданном интервале плотностей тока.

Таблица

N⁰	Сплав	Способ получения	Перенапряжение			
			водорода, В	кислорода, В		
1	Fe-Ni	электрохимический	$-\Delta E = 0,54 + 0,13 \text{ lg j}^*$	$\Delta E = 0.92 + 0.23 \text{ lg j}^*$		
2	Fe-Co	электрохимический	$-\Delta E = 0,22 + 0,18 \text{ lg j}$	$\Delta E = 0.63 + 0.10 \text{ lg j}$		
3	Fe-V	термический	$-\Delta E = 0,40 + 0,2 \lg j$	$\Delta E = 0,1 + 0,2 \text{ lg j}$		
4	Fe-Ni (La, Ce)	электрохимический	$-\Delta E = 0.45 + 0.12 \text{ lg j}$	$\Delta E = 0,7 + 0,24 \text{ lg j}$		
$\frac{1}{2}$						

Электролитические зависимости перенапряжений H₂ и O₂ от плотности тока

 j^* интервал плотностей тока $1 \cdot 10^{-4} \div 1 \cdot 10^{-1}$ A/см

В реальных условиях при синтезе водорода и кислорода электролиз, как правило, ведут при плотностях тока $1 \div 10 \text{ A/дм}^2$. В балансе напряжения на стальных электродах перенапряжение составляет для O₂ 0,5 ÷ 0,68 B, для H₂ 0,45 ÷ 0,5B. На используемых электродах из Fe-V $\Delta E_{O_2} = 0,2 \div 0,3$ B, для Fe-Co $\Delta E_{H_2} = 0,25 \div 0,3$ B и Fe-Ni (La, Ce) $\Delta E_{H_2} = 0,08 \div 0,1$ B. Из этих данных следует, что при использовании модифицированных электродов из Fe-V и Fe-Co сплавов напряжение на электролизёре снижается на 0,2 ÷ 0,3 B.

Вывод.

Использование стальных электродов, поверхность которых модифицирована ванадием и кобальтом, позволяет снизить падение напряжения на электролизёре при электросинтезе H_2 и O_2 на $0,2 \div 0,3$ B, что создаёт условия снижения энергетических затрат и экономии электроэнергии.

Список литературы: 1. Якименко Г.Я. Електролиз воды / Г.Я. Якименко. – М.: Химия, 1990. – 262 с. 2. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підручник / Л.І. Антропов; [пер. з рос. В.П. Ріжко]. – К.: Либідь, 1993. – 544 с. 3. Феттер К. Электрохимическая кинетика: монография / К. Феттер; [пер. с нем. под ред. Я.М. Колотыркина]. – М.: Химия, 1967. – 857 с. 4. Байрачный Б.И. Электродные процессы на каталитических сплавах – железа с никелем, кобальтом, ванадием и титана с никелем / [Б.И. Байрачный, Е.Б Мишина, Ю.И. Коваленко, А.Г. Тульская] // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (1). – С. 44 – 46

Поступила в редколлегию 25.10.11

Г.Г. ЖУНЬ, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПИ"

ВАКУУМНО-ДЕСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

У статті описаний розроблений новий метод визначення питомої поверхні теплоізоляційних матеріалів по ємності молекул води в адсорбованому на їх поверхні моношару. Ємність моношару встановлена з результатів досліджених для матеріалів процесів вакуумування та газовідділення.

В статье описан разработанный новый метод определения удельной поверхности теплоизоляционных материалов по емкости молекул воды в адсорбированном на их поверхности монослое. Емкость монослоя установлена из результатов исследованных для материалов процессов вакуумирования и газоотделения.

The paper describes a new method for determining specific surface area of thermal insulation materials by measuring volume of the water molecules adsorbed in monolayer at their surface. The monolayer capacity was established from the results of studies of vacuum pumping and gassing processes in these materials.

В последние десятилетия резко возросло использование криогенных температур и жидких кироагентов в различных отраслях науки и техники. Это потребовало изготовления значительного количества различных криососудов, криоемкостей и криостатов для транспортирования, хранения и использования жидкого азота, водорода и гелия. К данным криогенным устройствам предъявляются жесткие условия – потери из них жидких криоагентов должны быть минимальными. В связи с этим в их теплозащите стали использовать наименее теплопроводную криогенную экранно-вакуумную теплоизоляцию (ЭВТИ). Она представляет размещенную в среде оптимального вакуума ($P \le 10^{-3}$ Па) систему тонких экранов толщиной (б) 5 – 12 мкм с высокой лучистой отражательной способностью, разделенных прокладочным масопротивлением териалом С значительным термическим толщиной $\delta = 40$ мкм.

С каждым годом промышленность выпускает все новые различные материалы, которые возможно использовать в качестве экранов и прокладок в теплозащитных ЭВТИ. Некоторые из них, возможно, являются более эффективными в сравнении с используемыми в современных криоустройствах. Поэтому, с целью совершенствования их теплозащитных характеристик для

175

уменьшения потерь криоагентов, необходимо регулярно проводить исследования новых таких материалов для выявления более эффективных из них по газодинамическим, вакуумным и другим параметрам, а также по величине удельной поверхности (S_y). Установлено, что чем больше удельная адсорбционная поверхность прокладочного изоляционного материала, используемого в ЭВТИ, тем ниже достигается в нем давление газов из продуктов газоотделения (в процессе эксплуатации криососудов) и, соответственно, его теплопроводность.

Методов, специально разработанных для определения удельной поверхности S_y изоляционных материалов, не существует. В литературе описаны лишь многочисленные экспериментальные методики определения данной характеристики для различных катализаторов и адсорбентов по емкости молекул Ar или N₂ в адсорбированном на их поверхности монослое при азотной температуре [1]. Однако, все они сложные, требуют использования криогенной температуры, хроматографов и другой аппаратуры, а также чистых рабочих газов (N₂ или Ar).

Для определения удельной поверхности новых изоляционных материалов мы решили использовать результаты, получаемые при проводимых для них исследованиях особенностей вакуумных процессов (изменения их давления (P) и газоотделения (W) от времени (τ) откачки) до достижения оптимальной величины газоотделения $W_o \leq 5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \Pi a \cdot \kappa r^{-1} \cdot c^{-1}$. Связано это с тем, что только после достижения данного газоотделения W_o (при технологическом процессе термовакуумной дегазации) в теплозащитном пакете ЭВТИ возможно получение и длительное поддержание необходимого оптимального давления $P_o \leq 10^{-3}$ Па после заполнения криососуда жидким азотом.

Длительное вакуумирование материалов из межстенной полости криососудов (или вакуумной камеры) должно представлять (согласно теоретической работе [2]) четыре последовательно протекающие процессы, схематично представленные на рис. 1.

Их анализ показывает, что третий этап представляет процесс вакуумирования и газоотделения для молекул газа, адсорбированных в монослое на поверхности материала (в интервале давлений от P_{M} до $P_{M.O.}$ и газоотделения от W_{M} до $W_{M.O.}$).

Определение из экспериментальных данных методом интегрирования объема молекул в заполненном монослое (V_{Σ}), а также установление природы адсорбированных молекул и их посадочной площадки (ω_0), дает возмож-

ность рассчитать удельную поверхность материала S_y по известному соотношению [1]:

$$S_{\nu} = V_{\Sigma} \cdot \omega_o \cdot N, \tag{1}$$

где N – число Авогадро.



- Рис. 1. Схематичное представление (согласно теории [2]) этапов длительного процесса вакуумирования P(τ_в) и газоотделения W(τ_в) вакуумной камеры с материалом: 1 – откачка газа из свободного объема;
- 2 десорбционный процесс вакуумирования и газоотделения молекул газа из полислоев, адсорбированных на поверхности материала;
 - 3 десорбционный процесс вакуумрования и газоотделения для молекул газа из монослоя;
 - 4 диффузионный процесс вакуумирования и газоотделения для молекул газа, растворенных во внутренней структуре материалов.

Идея определения удельной поверхности для теплоизоляционных материалов (по выше предложенной нами методике) была апробирована в настоящей работе на примере экспериментальных результатов для изоляции ЭВТИ-7 (изготовленной из стеклянных волокон), а также УСНТ-10 (состоящей из целлюлозных, лавсановых и углеродных волокон). Данные результаты получены на опытной установке [3] для изоляционных материалов после их хранения в условиях окружающей среды и представлены на рис. 2.

Сделано предположение, что откачиваемыми с поверхности исследуемых материалов ЭВТИ-7 и УСНТ-10 газами являются молекулы воды, поскольку их теплота адсорбции (равная ~50000 Дж/моль [1]) в 2 – 4 раза выше в сравнении с основными компонентами воздуха (N_2 , O_2 и Ar). Поэтому в условиях окружающей среды поверхность материалов должна быть покрыта в основном адсорбированными молекулами воды.



Рис. 2. Зависимость давления (P) и газоотделения (W) от времени вакуумирования ($\tau_{\rm B}$) для теплоизоляционных материалов при температуре 294 К и скорости откачки $v_{\rm o} = 2,94\cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{c}$:

1, 2 – теплоизоляции УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;

- 3, 5 экспериментальные точки, полученные для материалов после их хранения в условиях окружающей среды;
- 4, 6 опытные данные, установленные для материалов после откачки с их поверхности адсорбированного вещества и последующего насыщения парами воды.

Для проверки этого исследуемые материалы после откачки в течение трех суток при температуре 390 К и последующего их насыщения парами воды из емкости с дистиллированной водой, снова подвергались вакуумированию при температуре 294 К. Полученные для таких материалов экспериментальные точки 4 и 6,как видно, удовлетворительно согласуются с результатами для них после хранения в условиях окружающей среды (точки 3 и 4). Этим было показано, что поверхности исследуемых материалов (а также других) в условиях окружающей среды покрываются адсорбированными слоями молекул воды.

Далее проведены исследования по определению величины давления $P_{\rm M}$ и газоотделения $W_{\rm M}$ для молекул H_2O в начале откачки заполненного на поверхности материала монослоя. Для этого, после откачки камеры с опытным материалом до давления (6 – 8)·10⁻² Па (соответствующего началу диффузи-

онного режима газоотделения), процесс вакуумирования прекращался и исследовалось изменение в ней давления.

Полученные результаты представлены на рис. 3.





материалов [1].

Их анализ показывает, что после прекращения откачки, в результате интенсивного газоотделения из внутренней структуры материала, происходит повышение давления в камере и адсорбция молекул H₂O на их поверхности. По мере заполнения монослоя газоотделение из внутренней структуры материала замедляется в 7 – 10 раз, достигая минимальной величины после образования монослоя на его поверхности. Об этом свидетельствует (согласно [1]) образование точки перегиба "В" на зависимостях P(τ) 1 и 2 (рис. 3). Продление образовавшихся после точки "В" спряженных участков линиями 1' и 2' до пересечения с осью давления P позволило определить (согласно [1]) величины давления P_м для молекул H₂O в заполненном на поверхности материалов монослое. Для изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7 данные давления P_м оказались равными 0,14 Па и 0,2 Па, соответственно. Вторым граничным параметром на зависимостях $P(\tau)$ и $W(\tau)$ для монослоя является давление $P_{M.0.}$ и газоотделение $W_{M.0.}$, соответствующих окончанию процесса вакуумирования его с поверхности материала. После чего начинается процесс вакуумирования и газоотделения для молекул, растворенных внутри материала. Для их определения участки исследованных зависимостей $P(\tau_B)$ и $W(\tau_B)$ для опытных материалов (рис. 2), полученных в течение от ~100 до ~300 часов вакуумирования, представлены (для удобства анализа) в увеличенном масштабе на рис. 4.



Рис. 4. Зависимость давления (Р) и газоотделения (W) для изоляционных материалов УСНТ-10 и ЭВТИ-7 от времени вакуумирования (т_в) при температуре 294 К и различных скоростях вакуумирования:

 1, 2 – теплоизоляция УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;
 3, 4 – давление Р_м и газоотделение W_м для молекул H₂O при заполненном монослое на поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;

- 5, 6 давление и газоотделение в конце откачки монослоя в десорбционном режиме с поверхности изоляций УСНТ-10 и ЭВТИ-7, соответственно;
 - 1, 2 зависимости, полученные при скорости откачки $v_0 = 2,94 \cdot 10^{-2} \text{ м}^3/\text{с};$

8 – зависимости, полученные в диффузионном режиме при скорости откачки v_o = 5,9·10⁻² м³/c.

Анализ представленных на рис. 4 результатов показывает, что через 290 часов вакуумирования на зависимостях $P(\tau_B)$ 1 и $W(\tau_B)$ 1 для изоляции УСНТ-10 появляется точка перегиба (излом) 5. Аналогичный излом 6 также появляется и на зависимости $P(\tau_B)$ 2 и $W(\tau_B)$ 2 для изоляции ЭВТИ-7 через 230 часов откачки. Сделано предположение, что это связано с окончанием откачки молекул H_2O из поверхностного монослоя в десорбционном режиме (ко-
торый зависит от скорости вакуумирования v_0) и переходом на очень медленный режим диффузионной откачки молекул H₂O из внутренней структуры материала (не зависящего от скорости вакуумирования). Подтверждается это согласием между экспериментальными точками 8 (полученными в диффузионном режиме при в 2 раза больших скоростях откачки 5,9·10⁻² м³/с) и результатами, соответствующими процессам вакуумирования со скоростями 2,94·10⁻² м³/с. В десорбционном режиме повышение скорости вакуумирования материалов обуславливает увеличение интенсивности откачки и газоотделения, что видно на примере анализа зависимостей 7 на рис. 4. Данные исследования позволили определить граничные давления ($P_{m.o.}$) и газоотделения ($W_{m.o.}$) для молекул H₂O в конце процесса их откачки из монослоя на поверхности изоляции УСНТ-10 ($P_{m.o.} = 8,5 \cdot 10^{-2}$ Па и $W_{m.o.} = 8,5 \cdot 10^{-5}$ м³·Па·кг⁻¹·с⁻¹), а также для ЭВТИ-7 ($P_{m.o.} = 9,2 \cdot 10^{-2}$ Па и $W_{m.o.} = 9,2 \cdot 10^{-5}$ м³·Па·кг⁻¹·с⁻¹).



Рис. 5. Вакуумно-десорбционный метод определения емкости молекул H₂O (V_м)
в адсорбированном при температуре 294 К монослое на поверхности изоляции ЭВТИ-7:
1 – десорбционный процесс вакуумирования полислоев; 2 – давление P_м и газоотделение W_м для молекул H₂O, соответствующие заполненному монослою;
3 – процесс вакуумирования и газоотделения для молекул H₂O из монослоя;
4 – давление P_{м.о.} и газоотделение W_{м.о.}, соответствующие окончанию вакуумирования монослоя; 5 – диффузионный процесс вакуумирования P(т_в) и газоотделения W(т_в) из
внутренней структуры материала; А, Б, В, Г, Д, Е, Ж – границы элементарных участков по давлению (ΔP), газоотделению (ΔW) и продолжительности откачки (Δτ_в),

на которые разбит участок 3 зависимости $P(\tau_{\scriptscriptstyle B})$ и $W(\tau_{\scriptscriptstyle B})$ для монослоя.

После определения данных граничных параметров для монослоя на материалах следующей задачей исследований является нахождение суммарных объемов молекул воды (V_Σ), которые адсорбированы на поверхности изоляций ЭВТИ-7 и УСНТ-10 в монослое. Рассмотрим решение данной задачи на примере изоляции ЭВТИ-7. Для этого на рис. 5 представлен участок (2 – 4) зависимостей P($\tau_{\rm B}$) и W($\tau_{\rm B}$), соответствующий процессу откачки и газоотделению молекул H₂O из адсорбированного на поверхности ЭВТИ-7 монослоя.

Разбиваем его на элементарные участки A – Б, Б – В, В – Г, Г – Д, Д – Е и Е – Ж по давлению (ΔP), газоотделению (ΔW) и продолжительности откачки ($\Delta \tau_B$), как показано на рис. 5. После этого на границах участков A, Б... Ж определяем величины газоотделения W_A, W_b... W_ж, а также продолжительности вакуумирования молекул H₂O из каждого элементарного участка монослоя $\Delta \tau_{A-E}$, $\Delta \tau_{E-B}$... $\Delta \tau_{E-K}$. Далее рассчитываем средние значения газоотделения для таких участков:

$$W_{A-B}^{cp} = \frac{W_A + W_B}{2}; W_{B-B}^{cp} = \frac{W_B + W_B}{2}; \dots W_{E-\mathcal{K}}^{cp} = \frac{W_E + W_{\mathcal{K}}}{2}, \quad \mathcal{M}^3 \Pi a \cdot \kappa e^{-1} c^{-1}.$$
(2)

Полученные результаты позволяют определить объемы для десорбированных молекул H₂O со всех элементарных участков монослоя по аналогии, например, с участком A – Б:

$$V_{A-E} = \frac{W_{A-E}^{cp} \cdot \Delta \tau_{A-E} \cdot 3600 \cdot 273}{760 \cdot 294 \cdot 133,3}, \text{HM}^3 / \text{K2}.$$
 (3)

Сложив их, получаем суммарный объем V_{Σ} для молекул H_2O , которые были десорбированы из монослоя изоляции ЭВТИ-7:

$$V_{\Sigma} = V_{A-B} + V_{B-B} + \dots + V_{E-\mathcal{K}}, \ \mathcal{HM}^3/\mathcal{K2}.$$
(4)

Он оказался равным 153 нм³/кг.

Найденный аналогичным методом объем V $_{\Sigma}$ для изоляции УСНТ-10 оказался равным 187 нм³/кг.

Рассчитанные по уравнению (1) с использованием полученных результатов V_Σ, а также посадочной площадки для молекул воды ω_0 (равной 13·10⁻²⁰ Å² [1]) удельные поверхности S_y оказались равными для изоляций ЭВТИ-7 и

УСНТ-10, соответственно, 528 и 617 м²/кг. Большая на ~15 % удельная поверхность для изоляционных прокладок УСНТ-10 обусловлена использованием в ее структуре волокон из углеродных материалов для увеличения их адсорбционной способности к продуктам газоотделения.

Проведенные исследования показали, что применение в теплозащитных пакетах ЭВТИ на криостатах прокладок УСНТ-10 с большей удельной поверхностью (вместо ЭВТИ-7) обеспечивает получение в нем на ~30 % меньшего давления. Это обуславливает улучшение теплозащитных характеристик таких ЭВТИ и уменьшение потерь жидких криоагентов из криососудов.

Таким образом в данной работе показано, что необходимую важную характеристику для новых изоляционных материалов (какой является их удельная поверхность S_y) возможно установить из результатов проведенного для них исследования процессов вакуумирования $P(\tau_B)$ и газоотделения $W(\tau_B)$. Для этого из участка данных зависимостей, соответствующих откачке молекул H_2O из адсорбированного монослоя, следует определить их суммарный объем V_{Σ} , а затем и искомую для него удельную поверхность S_v .

Список литературы: 1. *Кельцев Н.В.* Основы адсорбционной техники / *Н.В. Кельцев.* – М.: Химия, 1976. – 512 с. 2. *Гетманец В.Ф.* Адсорбционно-диффузионная модель газовыделения вакуумных систем / *В.Ф. Гетманец* // Расчет и исследование криогенных систем. – К.: Наук. думка, 1981. – С. 22 – 32. 3. *Жунь Г.Г.* Исследование десорбционно–диффузионных процессов вакуумирования и газоотделения материалов / *Г.Г. Жунь* // Вопросы атомной науки и техники. – 1998. – (Сер. «Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники»). – Вып. 1(2). – С. 22 – 30.

Поступила в редколлегию 21.05.12

Г.М. ШАБАНОВА, докт. техн. наук, проф., НТУ "ХПІ", *В.В. ТАРАНЕНКОВА*, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПІ", *Г.Л. СМАЛЬ*, студент, НТУ "ХПІ", *Є.Д. КУЗЬМЕНКОВ*, студент, НТУ "ХПІ"

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ГІДРАТАЦІЇ МАГНЕЗІАЛЬНОГО В'ЯЖУЧОГО НА ОСНОВІ КАУСТИЧНОГО ДОЛОМІТУ

У статті наведені результати досліджень продуктів гідратації магнезіального в'яжучого на основі каустичного доломіту і природного бішофіту за різних умов тверднення. Встановлено, що при повітряному твердненні основними продуктами гідратації є пентаоксигідрохлорид магнію та гідроксид магнію. Виявлено, що при вологому зберіганні оксихлориди магнію руйнуються, що призводе до втрати міцності в'яжучого на основі каустичного доломіту.

В статье представлены результаты исследования продуктов гидратации магнезиального вяжущего на основе каустического доломита и природного бишофита при различных условиях твердения. Установлено, что при воздушном твердении основными продуктами гидратации являются пентаоксигидрохлорид магния и гидроксид магния. Выявлено, что при водном хранении оксихлориды магния разрушаются, что приводит к потере прочности вяжущего на основе каустического доломита.

The results of researches of hydration products of magnesia binder on the base caustic dolomite and natural bischofite under various hardening conditions are given. It is determined that magnesium pentaoxyhydrochloride and magnesium hydroxide are main hydration products under air hardening. It is revealed that under moist curing oxyhydrochlorides are destroyed and this fact leads to strength loss of caustic dolomite based binder.

Доломітові породи – один з найбільш поширених в Україні різновидів мінеральної сировини. Вони можуть застосовуватися для виробництва різних типів магнезіальних в'яжучих речовин і будівельних матеріалів на їх основі.

Основними перевагами магнезіальних в'яжучих речовин є значно менші енергетичні витрати на їх виробництво (порівняно з виробництвом вапна та портландцементу), висока механічна міцність при швидкому її зростанні у початковий період тверднення, підвищені (порівняно з іншими в'яжучими) показники меж міцності при вигині, щільна структура затверділого магнезіального каменю при невисокій середній щільності, низька теплопровідність, висока міцність зчеплення з заповнювачами при виготовленні магнезіальних бетонів і розчинів, а також досить висока корозійна стійкість. Проте на даний час такі в'яжучі практично не випускаються промисловістю.

Основними причинами, що стримують широке застосування магнезіальних в'яжучих речовин в Україні є відсутність покладів магнезиту, недостатній обсяг виробництва каустичного доломіту, висока вартість і дефіцитність солей магнію, розчини яких застосовуються як замішувачі.

Застосування у виробництві будівельних матеріалів магнезіального в'яжучого, що замішується хлоридом магнію, викликає необхідність знання особливостей його гідратації та тверднення, що зумовлюють необхідні властивості магнезіального каменя та виробів на його основі, а саме, високу міцність, водостійкість, стійкість до розтріскування та інш.

Беручи до уваги усе вищевикладене, метою нашої роботи було дослідження продуктів гідратації магнезіального в'яжучого на основі каустичного доломіту та природного бішофіту при повітряному та вологому твердненні.

Як в'яжуче для отримання магнезіального цементу використо-вувався каустичний доломіт (Єленівське родовище, Донецька обл.) випалений при температурі 700 °C з витримкою при максимальній температурі випалу 2 години.

Як замішувач використовувався розчин природного мінералу бішофіту MgCl₂·6H₂O (Новоподільське родовище, Чернігівська обл.) щільністю 1,2 г/см³.

Застосування природного бішофіту замість кристалічного хлориду магнію дозволить суттєво знизити собівартість в'яжучого.

Фізико-механічні властивості отриманого магнезіального цементу наведено в табл.

Таблиця

Фізико-механічні властивості магнезіального в'яжучого на основі каустичного доломіту та природного бішофіту

В/Ц	Термін тужавіння, год. – хв.		Міцність на стиск, МПа					
	Початок	Кінець	Повітряне тверднення,				Зберігання у воді	
			доба				(28 діб)	
			1	3	7	28	Вологі	висушені
0,42	4-20	5-00	33	71	80	96	_	_

Для вивчення новоутворень, що виникають при твердненні магнезіального цементу, застосовувалися рентгенофазовий та диференційно-термічний методи аналізу. На рис. 1 наведено результати рентгенофазового дослідження зразка після 28 діб повітряного тверднення.



Рис. 1. Рентгенограма каустичного доломіту замішаного бішофітом після 28 діб повітряного тверднення

Встановлено, що основними продуктами гідратації є пентаоксигідрохлорид магнію 5MgO·MgCl₂·13H₂O, якому відповідають наступні дифракційні максимуми (d·10⁻¹⁰м = 2,393; 2,426; 2,64; 2,975; 3,734; 4,148; 7,487).

Саме пентаоксигідрохлорид магнію є головною, і найбільш стабільною складовою магнезіального каменя замішаного хлоридом магнію, що забезпечує його міцність та стійкість до розтріскування [1 – 4].

На рентгенограмі спостерігаються дифракційні максимуми, що відповідають CaCO₃ (d·10⁻¹⁰м = 1,872; 1,905; 2,089; 2,277; 3,03; 3,837), який створює центри кристалізації, підвищуючи щільність виробів.

Окрім того, на рентгенограмі фіксується дифракційний максимум що відповідає залишку доломіту (d·10⁻¹⁰м = 2,885)

На термограмі (рис. 2) спостерігаються наступні ендотермічні ефекти:

- при 180 °C та 620 °C – відповідають розкладанню пентаоксигідрохлориду магнію;

- при 420 °С – розкладання Мg(OH)₂;

- при 910 °С – декарбонізація СаСО₃.

Таким чином, основними продуктами гідратації каустичного доломіту замішаного розчином бішофіту (щільність 1,2 г/см³) за повітряних умов тверднення є пентаоксигідрохлорид магнію та гідроксид магнію.



Рис. 2. Термограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб повітряного тверднення

На рис. 3 наведено рентгенограму, а на рис. 4 – термограму зразка замішаного бішофітом після 28 діб зберігання у воді.

Виявлено, що на рентгенограмі значно знижуються (а деякі практично зникають) дифракційні максимуми, а на ДТА – зменшуються ендотермічні ефекти, що відповідають оксихлоридам магнію.



Рис. 3. Рентгенограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб тверднення у воді



Рис. 4. Термограма каустичного доломіту замішаного, бішофітом після 28 діб тверднення у воді

Таким чином, результати фазового аналізу та показники міцності пояснюють втрату міцності та неводостійкість цементу на основі каустичного доломіту.

Висока міцність магнезіального в'яжучого, що твердне на повітрі, обумовлена утворенням оксихлоридів магнію.

При водному зберіганні ці сполуки руйнуються, структура стає крихкою та малозв'язаною, і цим можна пояснити відсутність водостійкості у магнезіальних в'яжучих.

Отже, виникає необхідність застосування добавок здатних утворювати з продуктами тверднення водонерозчинні сполуки.

Список літератури: 1. *Крамар Л.Я.* Особенности твердения магнезиального вяжущего / *Л.Я. Крамар, Т.Н. Черных, Б.Я. Трофимов* // Цемент и его применение. – 2006. – сентябрь-октябрь. – С. 58 – 61. 2. *Ведь С.І.* Дослідження продуктів тверднення хлор магнезіального цементу / *С.І. Ведь, В.К. Бочаров, М.Е. Косоголова* // Вісник XIII. Хімія і хімічна технологія неорганічних речовин. – 1973. – Вип. 5. – С. 74 – 76. 3. *Rogić V.* Magnezij-oksikloridni cement od polukalciniranog dolomita / V. *Rogić, B. Matković* // Cement (SFRJ). – 1972. – Vol. 16, № 3. – P. 119 – 126. 4. *B. Matković*. Microstructure of magnesium oxychloride cements / *B. Matković, J.F. Young* // Nature. Phys. Sci.. – 1973. – Vol. 246, № 153. – P. 79 – 80.

Поступила в редколлегию 18.05.12

1.	Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, Е.Б. МИШИНА	3		
	СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ТИТАНЕ			
2.	Т.Б. ГОНТАР, С.М. ВИЛКОВ, О.Б. СКОРОДУМОВА, Я.М. ГОНЧАРЕНКО			
	РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЇ ОТРИМАННЯ ЕКЗОТЕРМІЧНИХ СУМІШЕЙ ДЛЯ			
	ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО РЕМОНТУ ТЕПЛОВИХ АГРЕГАТІВ			
3.	А.А. МАЙЗЕЛИС, Л.В. ТРУБНИКОВА, В.М. СОРОЧИНСКИЙ			
	ЦИКЛИЧЕСКАЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ НА НИКЕЛЕ В			
	ПИРОФОСФАТНО-АММОНИЙНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ			
4.	Л.В. ТРУБНІКОВА, В.М. АРТЕМЕНКО, А.В. КУЛИК, А.О. МАЙЗЕЛІС	14		
	КОРОЗІЙНА СТІЙКІСТЬ ПОКРИТТІВ СПЛАВОМ ЦИНК-НІКЕЛЬ, ОСАДЖЕНИХ З			
	АМОНІЙНО-ГЛІЦИНАТНОГО ЕЛЕКТРОЛІТУ			
5.	А.Н. ДУБОВЕЦ, В.И. ТОШИНСКИЙ, М.А. ПОДУСТОВ, И.И. ЛИТВИНЕНКО,	18		
	Е.И. ЛИТВИНЕНКО ".			
	СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ЛОТОВОГО УРОВНЕМЕРА			
6.	Е.В. КОНДРАЩЕНКО, А.А. БАРАНОВА, К.А. БАРАНОВ	23		
	ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИКАЦИОННОГО СОСТАВА ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО,			
	ПОЛУЧЕННОГО ПО ДВУХСТАДИЙНОЙ ТЕХНОЛОГИИ			
7.	М.Д. САХНЕНКО, О.І. ІЛЬЇНСЬКИЙ, С.І. ЛЯБУК, О.В. БОГОЯВЛЕНСЬКА,	30		
	Г.О. ДАНИЛЕНКО			
	ЕЛЕКТРОСИНТЕЗ КОМПОЗИТНОЇ ПЛІВКИ НА ОСНОВІ МІДІ ТА ЇЇ МЕХАНІЧНІ			
	ВЛАСТИВОСТІ			
8.	В.И. УБЕРМАН, А.Е. ВАСЮКОВ, Л.А. ПОЛОСУХИНА, В.В. КАРТАШЕВ,	34		
	А.М. КАСИМОВ, А.Н. АЛЕКСАНДРОВ, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ			
	ТЕПЛОСТОЙКИЙ НАПОЛНИТЕЛЬ «ПРЕМИКС» – РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ,			
	ПРИНАДЛЕЖНОСТЬ КО ВТОРИЧНОМУ СЫРЬЮ			
9.	E.B. MA3YP	49		
	ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ СОЗДАНИЯ КАПИЛЛЯРНО-ПОРИСТОЙ			
	СТРУКТУРЫ МАСЛИЧНОГО МАТЕРИАЛА			
10.	Е.В. КОНДРАЩЕНКО, В.И. КОНДРАЩЕНКО, В.Д. КУДРЯВЦЕВА,	54		
	Д.А. ГРЕБЕННИКОВ, А.В. СЕМАК			
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ РАСТВОРНЫХ И БЕТОННЫХ			
	СМЕСЕЙ			
11.	В.И. СТРЕЛЬНИКОВ, Ю.Н. ШУМИЛОВ	61		
	СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОЛЯТОРОВ.			
	К ВОПРОСУ О ПРОЧНОСТИ ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА			
12.	В.И. СТРЕЛЬНИКОВ, Ю.Н. ШУМИЛОВ	67		
	СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА ИЗОЛЯТОРОВ.			
	АНАЛИЗ ЗЕРНОВОГО И МИНЕРАЛОГИЧЕСКОГО СОСТАВА МАСС			
13.	С.Н. ЯИЦКИЙ, Л.Л. БРАГИНАН.С. ЯИЦКИЙ	72		
	ОСОБЕННОСТИ РАЗРУШЕНИЯ ОГНЕУПОРНОЙ ФУТЕРОВКИ			
	СТЕКЛОВАРЕННЫХ ПЕЧЕЙ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА			
14.	Н.О. ДОРОГАНЬ, В.А. СВІДЕРСЬКИЙ, Л.П.ЧЕРНЯК	77		
	РЕГУЛЮВАННЯ КОАГУЛЯЦІЙНОЇ СТРУКТУРИ ШЛАМУ БІЛОГО ЦЕМЕТУ			

15.	Е.В. ХРИСТИЧ, Г.Н. ШАБАНОВА, С.М. ЛОГВИНКОВ, О.Л. РЕЗИНКИН,	82		
	ИЗГОТОВЛЕНИЕ СЕГНЕТОКЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ МАТЕРИАЛОВ НА			
	ОСНОВЕ БАРИЙСТРОНЦИЕВЫХ ТИТАНАТОВ			
16.	Н.Д. БАЛЕРА, Л.В. САЕНКО, А.С. СОРОКОТЯГА, С.Ю. БАЛЕРА			
	ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПЫЛЕОЧИСТКИ В АСПИРАЦИОННЫХ			
	СИСТЕМАХ ТШМ			
17.	В.А. ВЕКШИН, Л.М. РОДИН, В.А. ЛОБОЙКО			
	ИЗУЧЕНИЕ ВРЕМЕНИ ПРОБЕГА НАНЕСЕННОГО ПЛАТИНОВОГО			
	КАТАЛИЗАТОРА ПРОМЫШЛЕННОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ ОТ NOx			
18.	Д.Г. КОРОЛЯНЧУК, В.Г. НЕФЕДОВ	100		
	ВЛИЯНИЕ рН РАСТВОРА НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ТОНКИХ СЛОЕВ С			
	ПОВЕРХНОСТЬЮ ВОЗДУХ-ЭЛЕКТРОЛИТ			
19.	А.В. СУПРЯГА	106		
	РЕГЛАМЕНТНІ ІСПИТИ ЦЕМЕНТНО-ДОЛОМІТОВОЇ СУМІШІ НА АКТИВАТОРІ			
	ТАРІЛЧАСТО-ВАЛКОВОГО ТИПУ			
20.	O.B. CABBOBA	111		
	ТЕРМОДИНАМІЧНА ОЦІНКА МОЖЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ФОСФАТІВ КАЛЬЦІЮ			
	В СИСТЕМІ CaO – P_2O_5			
21.	Т.А. КАРАВАЄВ, В.А. СВІДЕРСЬКИЙ	116		
	ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ТА СТРУКТУРИ ВІТЧИЗНЯНИХ І			
	ЗАКОРДОННИХ КАРБОНАТНИХ НАПОВНЮВАЧІВ			
22.	Г.В. ЛІСАЧУК, Л.П. ЩУКІНА, Л.О. БІЛОСТОЦЬКА, Ю.Д. ТРУСОВА,	125		
	Л.В. ПАВЛОВА			
	СТВОРЕННЯ ТЕРМОСТІЙКИХ СКЛОКРИСТАЛІЧНИХ ПОКРИТТІВ ПО КЕРАМІЦІ			
23.	С.М. ЛОГВИНКОВ, О.В. ШАЛЫГИНА, Л.Л. БРАГИНА, Н.А. КУРЯКИН,			
	Г.И. МИРОНОВА			
	ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ			
	РАСПЛАВОВ ЭМАЛЕВЫХ ФРИТТ			
24.	В.В. БРЕМ, В.Я. КОЖУХАР, І.В. ДМИТРЕНКО, С.П. БУГА			
	ВИБІР ІОННОЇ СИСТЕМИ ДЛЯ ФТОРИДНО-ОКСИДНОГО РОЗПЛАВУ			
25.	Т.С. ДАШКОВА, В.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, І.В. ГЛУХОВСЬКИЙ, В.А.СВІДЕРСЬКИЙ	149		
	ЗАЛЕЖНІСТЬ ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВИРОБІВ НА ОСНОВІ			
	НЕОРГАНІЧНИХ В'ЯЖУЧИХ ВІД ПАРАМЕТРІВ ПРЕСУВАННЯ			
26.	Л.П. ЩУКІНА, О.В. ПИЛИПЧАТІН, Я.О. ГАЛУШКА, Л.О. МІХЕЄНКО	159		
	ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ТА НЕОРГАНІЧНИХ ПОРИЗАТОРІВ НА ВЛАСТИВОСТІ			
	ПОРИСТО-ПУСТОТІЛОЇ БУДІВЕЛЬНОЇ КЕРАМІКИ			
27.	Г.М. ШАБАНОВА, Н.С. ЦАПКО, Р.М. ВОРОЖБІЯН, К.М. КУДРЯШОВА	165		
	РОЗРОБКА НОСІЇВ КАТАЛІЗАТОРІВ НА ОСНОВІ АЛЮМІНАТІВ КАЛЬЦІЮ			
28.	Ю.И. КОВАЛЕНКО, Е.В. ВОРОНИНА, Б.И. БАЙРАЧНЫЙ	170		
	ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ ЖЕЛЕЗА			
29.	Г.Г. ЖУНЬ	175		
	ВАКУУМНО-ДЕСОРБЦИОННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ			
	ПОВЕРХНОСТИ ТЕПЛОЗАЩИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ			
30.	Г.М. ШАБАНОВА, В.В. ТАРАНЕНКОВА, Г.Л. СМАЛЬ, Є.Д. КУЗЬМЕНКОВ,	184		
	ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОДУКТІВ ГІДРАТАЦІЇ МАГНЕЗІАЛЬНОГО В'ЯЖУЧОГО НА			
	ОСНОВІ КАУСТИЧНОГО ДОЛОМІТУ			

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ "ХПІ"

Серія

"Хімія, хімічна технологія та екологія"

Збірник наукових праць

Випуск № 32 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. № 101-12

Підп. до друку <u>02.07.2012 р.</u> Формат 60х84 1/16. Папір офісний. RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10,5. Обл.-вид. арк. 10,5. Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 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 № 24800170000040432 від 21.03.2001 р. 61024, м. Харків, вул. Фрунзе, 16