

ISSN 2079-0821



ВІСНИК
НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ
“ХПІ”

27'2014

Харків

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ
Національний технічний університет
«Харківський політехнічний інститут»

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 27 (1070) 2014

Збірник наукових праць

Видання засноване у 1961 р.

Харків
НТУ «ХПІ», 2014

Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – 155 с.

Державне видання

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

Збірник виходить українською та російською мовами.

Вісник Національного технічного університету «ХПІ» внесено до «Переліку наукових фахових видань України, в яких можуть публікуватися результати дисертаційних робіт на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук», затвердженого Постановою президії ВАК України від 26 травня 2010 р., № 1 – 05/4 (Бюлетень ВАК України, № 6, 2010 р., с. 3, № 20).

Координаційна рада:

Л.Л. ТОВАЖНЯНСЬКИЙ, д-р техн. наук, проф. (**голова**);
К.О. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук, доц. (**секретар**);
А.П. МАРЧЕНКО, д-р техн. наук, проф.; Є.І. СОКОЛ, д-р техн. наук, чл.-кор. НАН України;
Є.Є. АЛЕКСАНДРОВ, д-р техн. наук, проф.; А.В. БОЙКО, д-р техн. наук, проф.;
Ф.Ф. ГЛАДКИЙ, 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. ДМИТРИЄНКО, д-р техн. наук, проф.; І.Ф. ДОМНІН, д-р техн. наук, проф.;
В.В. СПІФАНОВ, канд. техн. наук, проф.; Ю.І. ЗАЙЦЕВ, канд. техн. наук, проф.;
П.О. КАЧАНОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;
С.І. КОНДРАШОВ, 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.І. НІКОЛАЄНКО, канд. іст. наук, проф.; П.Г. ПЕРЕРВА, д-р екон. наук, проф.;
В. А. ПУЛЯЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.І. РИЩЕНКО, д-р техн. наук, проф.;
В.Б. САМОРОДОВ, д-р техн. наук, проф.; Г.М. СУЧКОВ, д-р техн. наук, проф.;
Ю.В. ТИМОФІЄВ, д-р техн. наук, проф.; М.А. ТКАЧУК, д-р техн. наук, проф.

Редакційна колегія серії:

Відповідальний редактор: М.І. Рищенко, д-р техн. наук, проф.

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

Члени редколегії: 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.;

А.М. Каратєєв, д-р хім. наук, проф.; М.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.;

О.Я. Лобойко, 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.

У квітні 2013 р. Вісник Національного технічного університету «ХПІ», серія «Хімія, хімічна технологія та екологія» включений у довідник періодичних видань бази даних «Ulrich's Periodicals Directory» (New Jersey, USA).

З номеру 42'2012 Вісник НТУ «ХПІ» має власну подвійну нумерацію: № 42 (948).

Рекомендовано до друку Вченою радою НТУ «ХПІ».

Протокол № 5 від 30 травня 2014 р.

Зміст

В.Б. БАЙРАЧНИЙ, А.Г. ТКАЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, ХАССАН МУССА ДИАБ

Розробка конструкції апарату для одержання
концентрованих розчинів активного хлору 3

О.В. БІЛОУС, І.М. ДЕМИДОВ

Дослідження ефективності антиоксиданту з листя горіху
волоського при окисненні соняшникової олії 8

В.В. БЫКАНОВА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ

Синтез и фотокаталитические свойства покрытий $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$ 13

К.Ю. ДЕЙНЕКА

Визначення інерційних параметрів завантаження
барабанного млина 20

А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО, С.В. АРШИННИКОВ

Модернизация устройств для распределения жидких сред
по измерительным системам и малообъемным
технологическим объектам 27

М.Н. ИВАШУРА

Оценка температур службы композиционных материалов с
кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым
волокном 34

Е.И. ЛИТВИНЕНКО, С.Н. БЫКАНОВ, А.А. ЛИТВИНЕНКО, Б.Д. ДАНИЛЬЧУК

Технология получения сахарного сиропа при производстве
Кваса 40

Ю.В. НАУМЕНКО

Моделювання трифазного режиму руху
внутрішньокамерного завантаження барабанного млина 45

О.А. ОВЧАРЕНКО, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ

Физико-механические свойства электролитических фольг,
армированных наноразмерным оксидом 53

О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН

Вплив іонів SeO_3^{2-} на зарядно-розрядні характеристики та
електричну ємність оксидно-нікелевої активної маси 59

О. Л. ПРОЦЕНКО, Т. Ф. ЖУКОВСЬКИЙ, С. Л. БОРИСЕНКО

Впровадження технічних та природоохоронних рішень зі
зниження викидів оксидів вуглецю та пилу в атмосферне
повітря на свд тов фірма „Екіна” 64

Н.С. ПРЯДКО, Л.Ж. ГОРОБЕЦ, К.А. ЛЕВЧЕНКО, И.В. ВЕРХОРОБИНА

Принципы акустической оптимизации тонкого измельчения 71

Е.Н. РЯБОВОЛ, А.А. ЮДИНА, М.Г. ЗИНЧЕНКО, Г.А. АНОХИН	
Исследование процесса теплопередачи в роторно-пленочном аппарате при концентрировании томатного сока	82
А.В. СУВОРИН	
Экологическая и экономическая эффективность совмещенных процессов в технологии катализаторов	94
Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, И.В. СЕНКЕВИЧ, С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ	
Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполяризацией SO ₂	102
И.В. ХИТРОВА, Ю.В. ГУНБИНА	
Исследование процесса очистки жирсодержащих сточных вод молокозаводов с применением пенополиуретановых фильтров	107
В.П. ШАПОРЕВ, В.В. СЕБКО, А.В. ШЕСТОПАЛОВ	
Технологические закономерности процессов, которые лежат в основе массового производства вискерев неорганических тугоплавких соединений. 1. синтез нитевидных кристаллов при проведении твердофазных реакций.	114
Л.П. ЩУКИНА, Я.О. ГАЛУШКА, Л.А. МИХЕЕНКО, В.В. ЦОВМА	
Структура и свойства теплоизоляционной керамики, получаемой методом введения удаляемых и газообразующих добавок	142
А.Д. ОСИПОВ	
О зависимостях энтальпий образования у некоторых материалов, содержащих элементы IV группы, и других характеристик	148

В.Б. БАЙРАЧНИЙ, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПІ",
А.Г. ТКАЧЕНКО, магістрант, НТУ "ХПІ",
Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, д-р. техн. наук, доц., НТУ "ХПІ",
ХАССАН МУССА ДИАБ, асп., НТУ "ХПІ"

РОЗРОБКА КОНСТРУКЦІЇ АПАРАТУ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ КОНЦЕНТРОВАНИХ РОЗЧИНІВ АКТИВНОГО ХЛОРУ

Проаналізована можливість використання мембранного хлорного електролізера для розробки на його основі апарату для одержання концентрованих розчинів активного хлору. Показано, що технологічні параметри роботи мембранного хлорного електролізера для одержання концентрованих розчинів активного хлору значно відрізняються від номінальних. Встановлено, що при електролізі водного розчину хлоридів при температурі не вище за 298 К, у складі анодного газу присутній двоокис хлору.

Ключові слова: гіпохлорит натрію, оксид хлору (IV), мембранний електроліз, активний хлор.

Вступ. Для дезінфекції, знезараження, дезодорування води, вибілювання волокон тканин та паперу використовують газоподібний хлор. Перевагами застосування газоподібного хлору є простота його застосування у найрізноманітніших процесах водообробки та доступна вартість. Однак, потенційна небезпека виникнення надзвичайних ситуацій, утворення хлорорганічних сполук, у тому числі канцерогенних, технічні складності при транспортуванні, зберіганні та дозуванні, корозійна агресивність хлору зумовлюють актуальність пошуку можливостей його заміни в цих процесах.

Мембранний електроліз водних розчинів NaCl є основою для одержання оксигенвмісних сполук хлору високої чистоти. В залежності від умов проведення електрохімічного синтезу мембранний електроліз дозволяє керувати напрямком перебігу анодної реакції з метою одержання не тільки газоподібного хлору, для подальшого виробництва NaClO, але й ClO₂ [1, 2].

Результати досліджень електрохімічного синтезу розчинів активного хлору є основою для розробки технології одержання концентрованих розчинів гіпохлориту натрію та діоксиду хлору [3, 4]. У зв'язку з цим розробка керованого по цільовій речовині електрохімічного синтезу сполук активного хлору є актуальною науковою та прикладною задачею.

© В.Б. Байрачний, А.Г. Ткаченко, Г.Г. Тульський, Х.М. Диаб, 2014

Методика експерименту. Експериментальне дослідження кінетичних параметрів анодних процесів проводили із залученням методів стаціонарної та циклічної вольтамперометрії. Полярizaційні вимірювання виконували за допомогою потенціостата ПИ-50-1.1 із застосуванням ячейки ЯСЭ-2 з варіюванням швидкості сканування потенціалу в діапазоні від 1 до 50 мВ·с⁻¹. В якості аноду використовували титановий струмопідвід з оксидним рутенієво-титановим (ОРТА), оксидно-іридієвим (ОІТА), MnO₂ шаром, платину. В якості допоміжного електрода використовували платиновий електрод. Електродом порівняння був насичений хлоридсрібний. В роботі потенціали перераховані за шкалою нормального водневого електрода.

Для проведення ресурсних випробувань лабораторного електролізера для одержання концентрованих розчинів «активного хлору» використовували джерело постійного струму Б5-47 та СИП-35. Термостатування здійснювалось за допомогою термостата УТ-15, (регулювання температури відбувалось у межах заданої $\pm 0,1$ °С).

Для приготування електроліту та розчинів для аналізу використано реактиви марки х.ч. та ч.д.а.: NaCl, Na₂SO₄, Na₂S₂O₃, KI, NaOH, *o*-толідин, етандіову (H₂C₂O₄), хлоридну, сульфатну і ацетатну кислоти.

Розділення анодного газу проводили пропусканням суміші газів через поглинаючі розчини: для поглинання ClO₂ – суміш H₂C₂O₄ та HCl; для поглинання Cl₂ – розчин NaOH. Для визначення вмісту NaClO і NaClO₃ застосовано йодометричний метод. Вміст діоксиду хлору визначали йодометричним та фотокалориметричним методами.

Результати досліджень та їх обговорення. Найбільш простою схемою електролізної установки з мінімальними можливими капітальними витратами є схема, при якій в якості розсолу використовують природні електроліти – підземні мінералізовані і морські води. У цьому випадку, експлуатаційні витрати визначаються в основному витратами електроенергії, тому з метою зниження енергетичних витрат процес доцільно вести в напрямку одержання низько концентрованих розчинів гіпохлориту натрію із вмістом активного хлору 0,2 ... 1 г·дм⁻³.

Очевидно, що застосування таких установок обмежено районами, розташованими в прибережних зонах, і підземні мінеральні води можуть використовуватися тільки в тих випадках, коли поблизу очисних споруд перебувають пробурені свердловини багатocільового призначення. У зв'язку із вищевикладеним, найбільше розповсюдження будуть знаходити установки, що

працюють на розчинах хлориду натрію.

Проведені попередні дослідження дозволили реалізувати принцип роботи мембранного електролізу, який представлений на рисунку. У відповідності з запропонованим принципом, в процесі електролізу з анодної камери виходить газорідинна суміш, що містить у своєму складі хлор, діоксид хлору, кисень та водний розчин хлориду натрію, а протонувана вода переходить через мембрану до катодної камери.

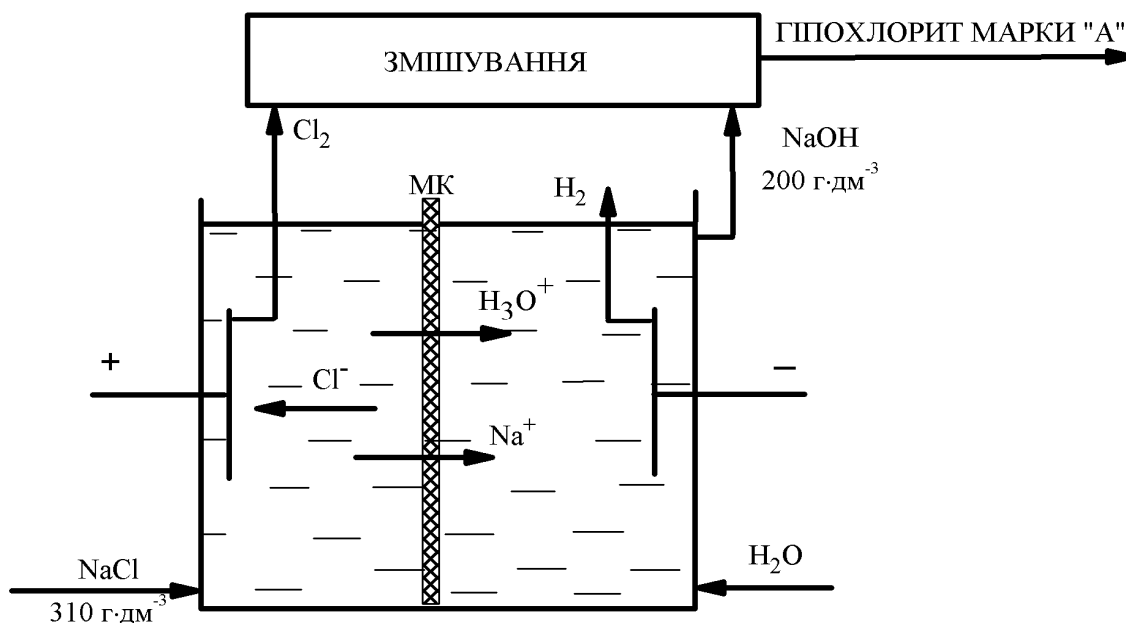


Рисунок – Принцип роботи мембранного електролізу для одержання концентрованого водного розчину NaClO

Такий принцип роботи дозволяє мінімізувати вміст хлориду натрію в концентрованих розчинах гіпохлориту натрію, відмовитись від систем нагріву вхідних складових електролізу та охолодження продуктів катодної та анодної реакцій. Запропонована технологія одержання концентрованих розчинів активного хлору передбачає застосування мембранного електролізу. Використання іонообмінної мембрани для відокремлення анодного і катодного простору електролізера дозволяє запобігти протіканню побічних реакцій, збільшити концентрацію гідроксиду натрію та ступінь використання вихідного розчину солі. Просторове відокремлення стадій електролізу та утворення гіпохлориту дозволяє проводити кожну з них при оптимальній температурі (електроліз – при підвищеній, утворення гіпохлорита – при 283 ... 303 К).

Широке впровадження мембранних технологій для виробництва гіпохлориту натрію гальмується через значну вартість катіонообмінних мембран і високі вимоги до чистоти хлоридних розчинів, що надходять на електроліз.

Але зважаючи на такі переваги як можливість роботи при високих густинах струму ($3 \dots 5 \text{ кА}\cdot\text{м}^{-2}$) і менших питомих витратах електричної енергії – мембранний метод має значні перспективи у промисловому використанні.

На підставі кінетичних параметрів електродних та мембранних процесів при одержанні суміші Cl_2 і ClO_2 та концентрованого розчину гіпохлориту натрію були встановлені технологічні показники цих процесів (таблиця).

Таблиця – Технологічні характеристики роботи електрохімічного генератора концентрованих розчинів «активного хлору»

Параметр електролізу	$\text{Cl}_2 + \text{ClO}_2$	Гіпохлорит натрію ($180 \text{ г}\cdot\text{дм}^{-3} \text{ NaClO}$)
Концентрація NaCl , $\text{г}\cdot\text{дм}^{-3}$	280 – 310	280 – 310
Температура електролізу, К	286 ... 293	283 ... 303
pH електроліту	3,5 ... 4,5	2,5 ... 3,0
Анодний матеріал	RuO_2 (30%) + TiO_2 (70%)	IrO_2 (30%) + TiO_2 (70%)
Густина струму $\text{А}\cdot\text{м}^{-2}$	1000 – 1500	1000 – 3000
Напруга на ячейці, В	3,75 – 3,97	3,85 – 4,07
Питомий витрати ел. енергії, $\text{кВт}\cdot\text{год}\cdot\text{кг}^{-1}$	Cl_2 – 3,23 ... 3,42 ClO_2 – 91,85 ... 97,25	2,90 ... 3,05

Висновки:

- Технологія одержання концентрованих розчинів активного хлору передбачає застосування мембранного електролізу. Використання іонообмінної мембрани для відокремлення анодного і катодного простору електролізера дозволяє запобігти перебігу побічних процесів, збільшити концентрацію гідрооксиду натрію та ступінь використання вихідного розчину солі.

- Просторове відокремлення стадій електролізу та утворення гіпохлориту дозволяє проводити кожну з них при оптимальній температурі (електроліз – при підвищеній, утворення гіпохлориту – при 283 ... 303 К).

- В ході дослідних випробувань електрохімічний генератор концентрованих розчинів активного хлору показав стабільні характеристики роботи та довів ефективність експлуатації запропонованої технології в системах централізованого господарсько-питного водозабезпечення та водовідведення населених пунктів.

Список літератури: 1. Горбачов А.К. Технічна електрохімія: підручник у 4 ч. / А.К. Горбачов; за ред. д-ра техн. наук, проф. Б. І. Байрачного. – Х.: ВАТ «Видавництво «Прапор»», 2002. – Ч. I: Електрохіміч-

ні виробництва хімічних продуктів. – 2002. – 254 с. **2.** *Петров В.Б.* Установки по производству электролитического NaClO / *В.Б. Петров, А.Е. Синяков, В.Л. Драгинский* // Водоснабжение и санитарная техника. – 2007. – № 1. – С. 33 – 36. **3.** *Тульский Г.Г.* Совершенствование технологии электрохимического синтеза растворов «активного хлора» / *Г.Г. Тульский, А.А. Смирнов, А.Ю. Бровин* // Вопросы химии и химической технологии. – 2011. – № 4 (2). – С. 236 – 238. **4.** *Wintner B.* Chlorine dioxide a versatile, high-value sterilant for the biopharmaceutical industry / *B. Winter, A. Contino, G. O'Nill* // BioProcess Interntional. – 2005. – № 2. – P. 42 – 46.

References: **1.** *Gorbachov A.K* Technical electrochemistry / *A.K Gorbachov*; for Ed. Dr. tehn. Sciences, prof. *B.I. Bayrachnyi*. – Kh.: BAT "Vidavnistvo" Prapor "", 2002. – Part I: Elektrohimični virobništva himičnih produktiv. – 2002. – 254 p. **2.** *Petrov V.B* Installations for the manufacture of electrolytic NaClO / *V.B Petrov, A.E Sinjakov, V.L Draginsky* // Water supply and sanitary engineering. – 2007. – № 1. – P. 33 – 36. **3.** *Tulskiy G.G* Improving technology solutions electrochemical synthesis of "active chlorine" / *G.G Tulskiy, A.A Smirnov, A.Y Brovin* // Questions of chemistry and chemical technology. – 2011. – № 4 (2). – P. 236 – 238. **4.** *Wintner B.* Chlorine dioxide a versatile, high-value sterilant for the biopharmaceutical industry / *B. Winter, A. Contino, G. O'Nill* // BioProcess Interntional. – 2005. – № 2. – P. 42 – 46.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.03.14

УДК 621.357

Розробка конструкції апарату для одержання концентрованих розчинів активного хлору / В.Б. БАЙРАЧНИЙ, А.Г. ТКАЧЕНКО, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, Х.М. ДИАБ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 7. – Бібліогр.: 4 назв.

Проанализирована возможность использования мембранного хлорной электролизера для разработки на его основе аппарата для получения концентрированных растворов активного хлора. Показано, что технологические параметры работы мембранного хлорного электролизера для получения концентрированных растворов активного хлора значительно отличаются от номинальных. Установлено, что при электролизе водного раствора хлоридов при температуре не выше 298 К, в составе анодного газа присутствует двуокись хлора.

Ключевые слова: гипохлорит натрия, оксид хлора (IV), мембранный электролиз, активный хлор.

UDC 621.357

Development of the construction of apparatus for obtaining concentrated solutions of chlorine / **V.B. BAYRACHNYI, A.G.TKACHENKO, G.G.TULSKIY, H.M. DIAB** // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 7. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The possibility of using a membrane electrolyzer to develop bleach on its basis an apparatus for producing concentrated solutions of active chlorine. It is shown that the technological parameters of the membrane electrolyzer hlrouj for concentrated solutions of active chlorine are significantly different from the nominal. It is established that during the electrolysis of aqueous sodium chloride at a temperature not higher than 298 K, the anode gas comprising chlorine dioxide is present.

Keywords: sodium hypochlorite, chlorine oxide (IV), membrane electrolysis, active chlorine.

О.В. БІЛОУС, асп., НТУ «ХПІ»,

І.М. ДЕМИДОВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕФЕКТИВНОСТІ АНТИОКСИДАНТУ З ЛИСТЯ ГОРІХУ ВОЛОСЬКОГО ПРИ ОКИСНЕННІ СОНЯШНИКОВОЇ ОЛІЇ

У статті розглядається вплив рослинного антиоксиданту на стабілізацію олій до процесів окиснення. У якості рослинного антиоксиданту використовується екстракт із листя горіху волоського. Досліджені та проаналізовані періоди індукції при окисненні соняшникової олії без додавання екстракту та з додаванням екстракту.

Ключові слова: рослинний антиоксидант, соняшникова олія, процеси окиснення, період індукції.

Вступ. У наш час є великий попит на антиоксиданти, тому що ці речовини здатні сповільнювати процеси окиснення. Сповільненню процесів окиснення приділяється значна увага, бо окиснення призводить до зміни органолептичних показників продукту та зміни показників безпечності продукту, що тісно зв'язані зі здоров'ям людини. Дуже важливим є вживати тільки якісні та безпечні продукти харчування, тому дослідження антиоксидантів та розширення їх асортименту є актуальною задачею.

Аналіз останніх досліджень та літератури.

Найбільш поширений зараз у промисловості синтетичний антиоксидант бутилгідроксітолуол. Однак, ряд проведених дослідів дає вченим право стверджувати що такий антиоксидант не є безпечним для здоров'я людини. Саме тому антиоксиданту Е321 бутилгідроксітолуол надан статус "не безпечний". Та незважаючи на можливу шкоду, антиоксидант Е321 бутилгідроксітолуол продовжують застосовувати як вітчизняні, так і деякі зарубіжні виробники продовольчих товарів. Про шкоду харчового антиоксиданту Е321 бутилгідроксітолуол вперше заговорили ще в 70х роках минулого століття, коли були виявлені канцерогенні та токсичні властивості цієї хімічної сполуки. У багатьох країнах прийняли рішення припинити використання антиоксиданту Е321 бутилгідроксітолуол. На даний час використання антиоксиданту Е321 бутилгідроксітолуол заборонено у Російській Федерації, на території Євро-союзу, США, а також у Азії.

© О.В. Білоус, І.М. Демидов, 2014

Однак, в Україні продовжують використання бутилгідроксітолуолу у харчових продуктах. Найчастіше бутилгідроксітолуол застосовується для сповільнення процесів окиснення у хлібобулочних виробках, рослинних та тваринних жирах, а також у жувальній гумці.

Є зараз і рослинні антиоксиданти та відомо їх багато [1, 2], але переважна кількість з них занадто коштовні. Але, незважаючи на це, бачиться тенденція у переході на рослинні антиоксиданти, бо вони безпечніші з точки зору гігієни харчування.

Взагалі, інгібітори окиснення за механізмом дії можна розбити на класи. По-перше, це інгібітори, що обривають ланцюги по реакції з пероксидними радикалами. До них відносять феноли, ароматичні аміни, гідроксиламіни, амінофеноли. По-друге, це інгібітори, що обривають ланцюги по реакції з алкільними радикалами. До них відносять хінони, нітрокисьні радикали. По-третє, це інгібітори, що руйнують гідропероксид. До них відносять сульфіді, дисульфіді, ефіри фосфорної кислоти. Якщо у складі інгібітора є компоненти, що відносяться до різних класів, то часто можна спостерігати явище синергізму. При синергізмі інгібітори посилюють антиоксидантну силу один одного. О ефективності інгібітору можна судити по періоду індукції. Чим більший період індукції, тим сильніші антиоксидантні властивості досліджуваного інгібітору [3].

Мета досліджень, постановка проблеми. Нашою метою було збільшення строку зберігання соняшникової олії і за для цього ми вводили до складу олії розроблений нами інгібітор – екстракт із листя горіху волоського [4]. У складі екстракту із листя горіху волоського є хінони, флавоноїди, дубильні речовини, вітамін В, аскорбінова кислота. Всі ці компоненти є інгібіторами окиснення, та ще й відносяться до різних класів інгібіторів, що дає право очікувати явище синергізму.

Виходячи з вищесказаного, мета дослідження – дослідити вплив екстракту із листя горіху волоського на період індукції соняшникової олії.

Матеріали досліджень.

Антиоксидантну силу визначали шляхом оцінки періодів індукції при окисненні соняшникової олії без додавання інгібітору та з додаванням інгібітору. Для визначення періодів індукції застосовували волюметричну установку. Ця установка дозволяє дослідити кінетику поглинання кисню [5].

У першому випадку брали 3 мл соняшникової рафінованої олії; 0,2 мл 0,05 N розчину азоізобутиронітрилу у ксилолі (у якості ініціатору окиснен-

ня); 1,8 мл ксилолу. У другому випадку брали 3 мл соняшникової рафінованої олії; 0,4 мл екстракту із листя горіху волоського; 0,2 мл 0,05 N розчину азоізобутиронітрилу у ксилолі (у якості ініціатору окиснення); 1,4 мл ксилолу.

Результати досліджень.

Графіки залежності кількості поглиненого кисню $[O_2]$ від часу реакції, наведені на рис.1 та рис.2

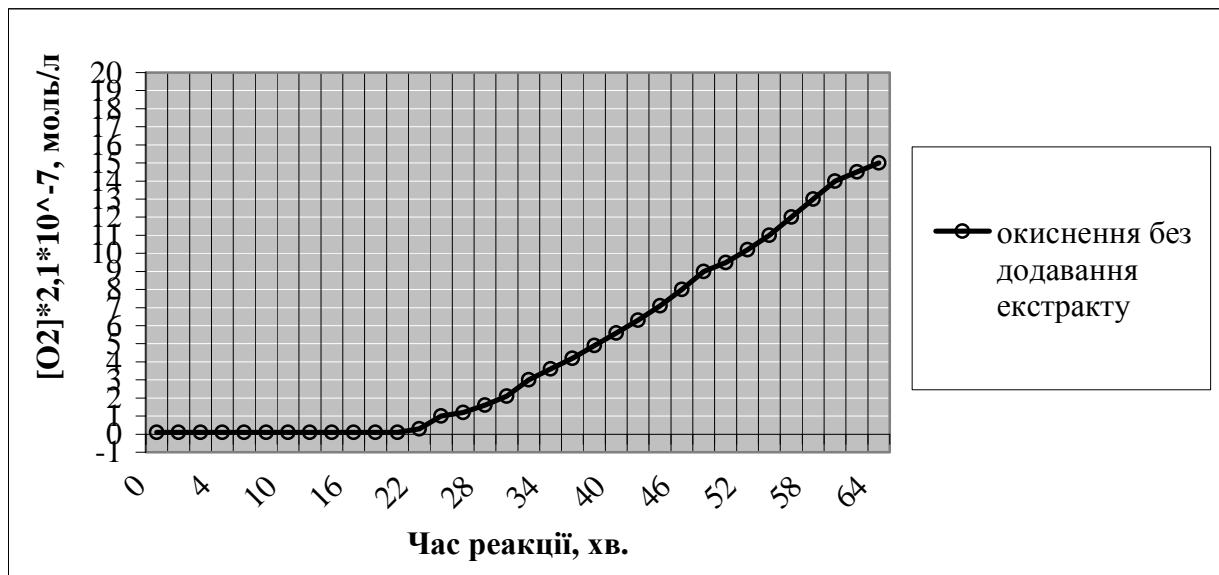


Рис. 1 – Графік залежності кількості поглиненого кисню від часу при окисненні без додавання екстракту

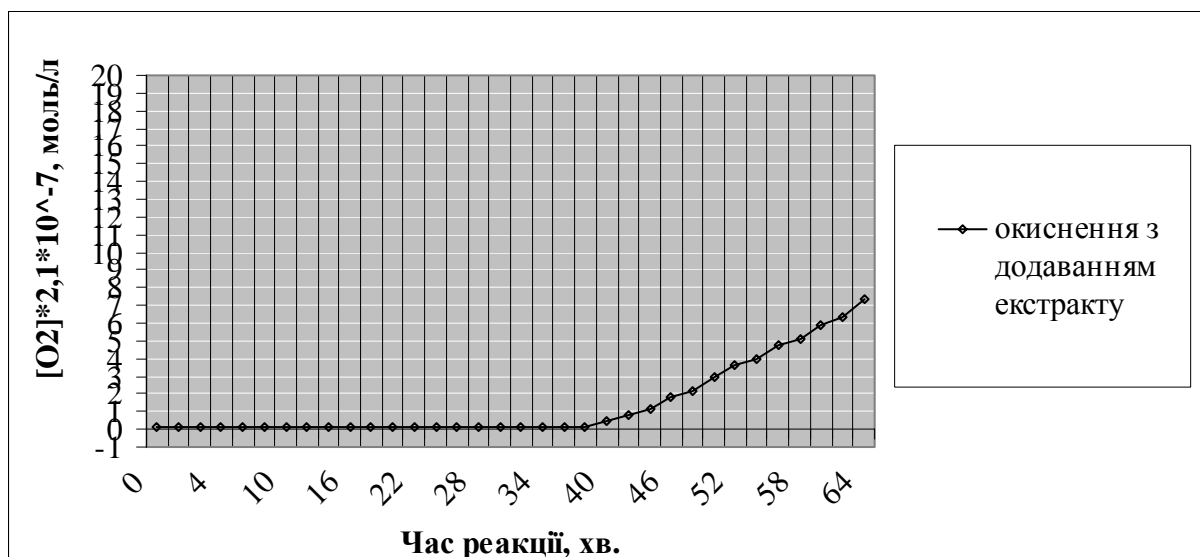


Рис. 2 – Графік залежності кількості поглиненого кисню від часу при окисненні з додаванням екстракту

При окисненні суміші без додавання екстракту період індукції склав 23 хвилини. При окисненні суміші з додаванням екстракту період індукції склав 45 хвилин. Це означає що екстракт із листя горіху волоського має у своєму складі антиоксидантні речовини, що здатні сповільнювати окиснення соняшникової олії. Додавання екстракту із листя горіху волоського сповільнює процес окиснення майже у два рази.

Отриманий період індукції характеризує взаємодію компонентів рослинного екстракту із листя горіху волоського з сумою токоферолів соняшникової олії. У подальших дослідах планується дослідити взаємодію антиоксидантів екстракту із токоферолами соняшникової олії у широкому спектрі концентрацій.

Висновки.

1. Екстракт із листя горіху волоського є природним інгібітором окиснення.
2. Розроблений екстракт здатен сповільнювати окиснення соняшникової олії.
3. Період індукції збільшується у два рази при додаванні екстракту із листя горіху волоського до соняшникової олії.

Список літератури: 1. Пат. 28571А Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб стабілізації соняшникової олії до окиснення / *Коршунова Г.Ф.*; заявник та патентовласник Донецький державний університет. – № 97073487; заявл. 02.07.97; опубл. 16.10.00, Бюл. № 5. 2. Пат. 69987 Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб стабілізації рослинної олії / *Усатюк С.І.*; заявник та патентовласник Національний університет харчових технологій. – № 201112464; заявл. 24.10.11 ; опубл. 25.05.12, Бюл. № 10. 3. *Денисов Е.Т.* Кінетика гомогенних хімічних реакцій / *Е.Т. Денисов.* – М.: “Высшая школа”, 1988. – 391 с. 4. Пат. 89254 Україна, МПК С11В 5/00. Спосіб гальмування окиснення жирів, олій та жировмісних продуктів / *Білоус О.В., Демидов І.М.*; заявник та патентовласник *Білоус О.В., Демидов І.М.* – № u 201314021; заявл. 02.12.13; опубл. 10.04.14, Бюл. № 7. 5. *Денисов Е.Т.* Ингибирование цепных реакций / *Е.Т. Денисов., Н.М. Эмануэль, В.В. Азатян.* – Черногловка: ИХФ РАН, 1997. – 370 с.

References: 1. Pat. 28671A Ukraine, IPC C11B 5/00. A method of stabilization a sunflower oil to oxidation / *Korshunova G.F.*; applicant and patentee Donetsk State University. – № 97073487; appl. 07.02.97; publ. 16.10.00, Bull. № 5. 2. Pat. 69987 Ukraine, IPC C11B 5/00. Method of stabilizing vegetable oil / *Usatyuk S.I.*; applicant and patentee National University of Food Technologies. – № 201112464; appl. 24.10.11, publ. 25.05.12, Bull. № 10. 3. *Denisov E.T.* Kinetics of homogeneous chemical reactions / *E.T. Denisov.* – М.: "Higher School", 1988. – 391 p. 4. Pat. 89254 Ukraine. IPC C11B 5/00. Way inhibition of oxidation of fats, oils and fat-containsng products / *Bilous O.V., Demidov I.M.*; applicant and patentee *Bilous O.V., Demidov I.M.* – № u 201314021; appl. 02.12.13; publ. 10.04.14, Bull. № 7. 5. *Denisov*

E.T. Inhibition of chain reactions / E.T. Denisov, N.M. Emanuel, V.V. Azatian. – Chernogolovka: Institute of Chemical Physics RAS, 1997. – 370 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 25.04.14

УДК 664.31

Исследование эффективности антиоксиданта из листьев ореха грецкого при окислении подсолнечного масла / О.В. БЕЛОУС, И.Н. ДЕМИДОВ // Вестник НТУ «ХПИ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серия: Химия, химическая технология и экология). – С. 8 – 12. – Библиогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье рассматривается влияние растительного антиоксиданта на стабилизацию масел к процессам окисления. В качестве растительного антиоксиданта используется экстракт из листьев грецкого ореха. Исследованы и проанализированы периоды индукции при окислении подсолнечного масла без добавления экстракта и с добавлением экстракта.

Ключевые слова: растительный антиоксидант, подсолнечное масло, процесс окисления, период индукции.

UDC 664.31

Investigation the effectiveness of antioxidant from leaves of walnut by oxidation sunflower oil / O.V. BILOUS, I.M. DEMIDOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 8 – 12. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The article examines the impact of an antioxidant to stabilize vegetable oils to oxidation. As the antioxidant used vegetable extract from leaves of walnut. Investigated and analyzed the induction periods during oxidation of sunflower oil in 2 conditions: with adding of extract and without.

Keywords: vegetable extracts, sunflower oil, oxidation processes, the period of induction.

В.В. БЫКАНОВА, асп., НТУ «ХПИ»,
Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ И ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$

Анодным оксидированием сплава титана марки ВТ1-0 и циркония марки Э-125 в водных растворах электролитов H_2SO_4 и $K_4P_2O_7$ получены монооксидные покрытия состава Zr/ZrO_2 , Ti/TiO_2 , а также смешанные оксидные системы $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$. Показано, что в зависимости от pH электролита покрытия содержат от 0,17 до 2,1 масс. % циркония. Установлена каталитическая активность синтезированных контактных масс в реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого под действием УФ-облучения.

Ключевые слова: покрытия, диоксид титана, электрохимическое анодирование, фотокаталитическая активность, оксид циркония, азокрасители, метиловый оранжевый,

Современный этап развития нанотехнологий позволяет синтезировать материалы с уникальными функциональными свойствами, среди которых особое место занимает широкозонный полупроводниковый диоксид титана. Диапазон использования TiO_2 простирается в зависимости от его структуры и степени дисперсности от изготовления пигментов, функциональной диэлектрической керамики, газовых сенсоров до наиболее перспективного направления прикладного характера – фотокатализа [1, 2].

Фотокаталитические процессы позволяют решать такие проблемы, как разложение токсичных органических и неорганических соединений в газовых выбросах и сточных водах, создание устройств нанофотоники, получение водорода и интенсификация процессов органического синтеза [3, 4]. Однако практическое использование чистого TiO_2 затруднено вследствие достаточно невысокой активности фотокатализатора в видимой области спектра. Эффективным путем повышения спектральной чувствительности материала является допирование полупроводниковых наноструктур оксидами переходных металлов в количестве 1 – 10 масс. % [5 – 7].

Одной из перспективных является система $Ti_nO_m - ZrO_2$, обладающая высокой каталитической активностью в различных химических реакциях [8, 9]. Вместе с тем, такие методы синтеза порошковых и пленочных систем на

© В.В. Быканова, Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2014

основе оксидов титана и циркония, как пропитка, химическое осаждение из газовой фазы, химическое соосаждение из растворов, золь-гель технология требуют применения органических прекурсоров, существенных временных и энергетических затрат [10]. Кроме того, эффективность использования порошковых фотокатализаторов в жидкофазных процессах снижается из-за дополнительной стадии отделения порошка из суспензии на заключительном этапе. Поэтому наиболее целесообразным представляется метод синтеза тонких пленок и покрытий $Ti_nO_m - ZrO_2$ на различных подложках.

Целью данной работы является формирование покрытий диоксидом титана, допированных оксидом циркония, путем анодного оксидирования сплавов титана, а также исследование фотокаталитической активности полученных систем в модельной реакции окисления азокрасителя метилового оранжевого (МО).

Формирование покрытий Ti/TiO_2 и Zr/ZrO_2 проводили методом анодного оксидирования технического сплава титана марки ВТ1-0 и сплава циркония Э-125 соответственно из водных растворов электролитов на основе 0,5 М серной кислоты и 1 М пирофосфата калия. Для получения смешанных оксидных систем состава $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$ в растворы электролитов дополнительно вводили 10 г/дм³ оксида циркония (Sigma–Aldrich) квалификации “ч.д.а”.

Титановые пластины размером 60 × 20 × 5 мм предварительно полировали, обезжировали в растворе карбоната натрия, а затем травили в смеси плавиковой и азотной кислот в соотношении 1 : 1, промывали дистиллированной водой до pH 7 после каждой из перечисленных операций. Заключительный этап – сушка на воздухе.

Оксидирование проводили в стандартной электрохимической ячейке по двухэлектродной схеме: рабочий электрод – пластины из сплава титана, вспомогательный электрод – проволока из нержавеющей стали марки Х18Н10Т. Анодные пленки $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$ формировали в гальваностатическом режиме с использованием источника постоянного тока Б5-50, при плотности тока $i = 0,5$ А/дм² до напряжения 60 В; продолжительность обработки составляла 60 минут. Температура электролита не превышала 25 °С. Образцы с покрытиями промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе, а затем отжигали в муфельной печи при температуре 450 °С в течение 4 часов.

Такой режим отжига обеспечивает переход аморфной пленки титан (IV) оксида в кристаллический анатаз.

В соответствии с приведенной методикой были сформированы и моно-

оксидные системы – покрытия индивидуальными диоксидами титана и циркония (табл.), что позволило провести сравнительный анализ свойств полученных материалов.

Таблица – Покрытия, полученные методом анодного оксидирования

№ образца	Материал подложки	Состав электролита	Состав покрытия
1	BT1-0	H ₂ SO ₄ – 0,5 М	Ti/TiO ₂
2	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М	Ti/TiO ₂
3	Э-125	H ₂ SO ₄ – 0,5 М	Zr/ZrO ₂
4	Э-125	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М	Zr/ZrO ₂
5	BT1-0	H ₂ SO ₄ – 0,5 М; ZrO ₂ – 10 г/дм ³	Ti/Ti _n O _m – ZrO ₂
6	BT1-0	K ₄ P ₂ O ₇ – 1 М; ZrO ₂ – 10 г/дм ³	Ti/Ti _n O _m – ZrO ₂

Морфологию и состав синтезированных систем исследовали комплексом физико-химических методов: сканирующей электронной микроскопией (СЭМ) с помощью микроскопа высокого разрешения “JSM 7500F“ (JEOL, Япония) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (ЭРС) на спектрометре “INCA Penta FET-x3“ (Oxford Instruments, Великобритания) с регистрацией изображений в режиме вторичных электронов (SEI-детектор).

Фотокаталитические свойства покрытий тестировали в модельной реакции окисления азокрасителя МО. Исследования проводили в термостатированном фотокаталитическом реакторе при температуре 25 °С и непрерывном перемешивании, концентрация красителя составляла $2 \cdot 10^{-2}$ г/дм³ (C₀).

Раствор с пластинами фотокатализаторов освещали ртутной лампой DeLux EBТ-01, излучающей мягкий ультрафиолет А. Содержание красителя МО в реакторе определяли через равные промежутки времени фотоколориметрическим методом согласно [11]. Параллельно проводили исследование процесса окисления МО без ультрафиолетового облучения. В серии отдельных экспериментов оценивали степень фотодеструкции азокрасителя на монооксидных катализаторах TiO₂ и ZrO₂.

Анализ морфологии и состава полученных материалов Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ на сплаве BT1-0 свидетельствует о различном составе и характере поверхности пленок. Установлено, что покрытия, сформированные в кислом электролите на основе H₂SO₄ (рис. 1, а), имеют пористую структуру с размером пор 50...100 нм и содержанием циркония в поверхностном слое ~ 2,1 масс. %. Из щелочного электролита на основе K₄P₂O₇ циркония в оксидный слой включается на порядок меньше (0,17 масс. %), а поверхность покрыта кристаллита-

ми с размерами до 1 мкм (рис. 1, б). Следует отметить, что смещение рН в щелочную область приводит не только к уменьшению содержания в пленках циркония, но и к росту содержания титана. Такое поведение объясняется кислотной природой оксидов циркония и титана, химическая устойчивость которых в щелочной среде снижается. Низкое содержание примесей в покрытиях можно объяснить высокой степенью чистоты сплава ВТ1-0.

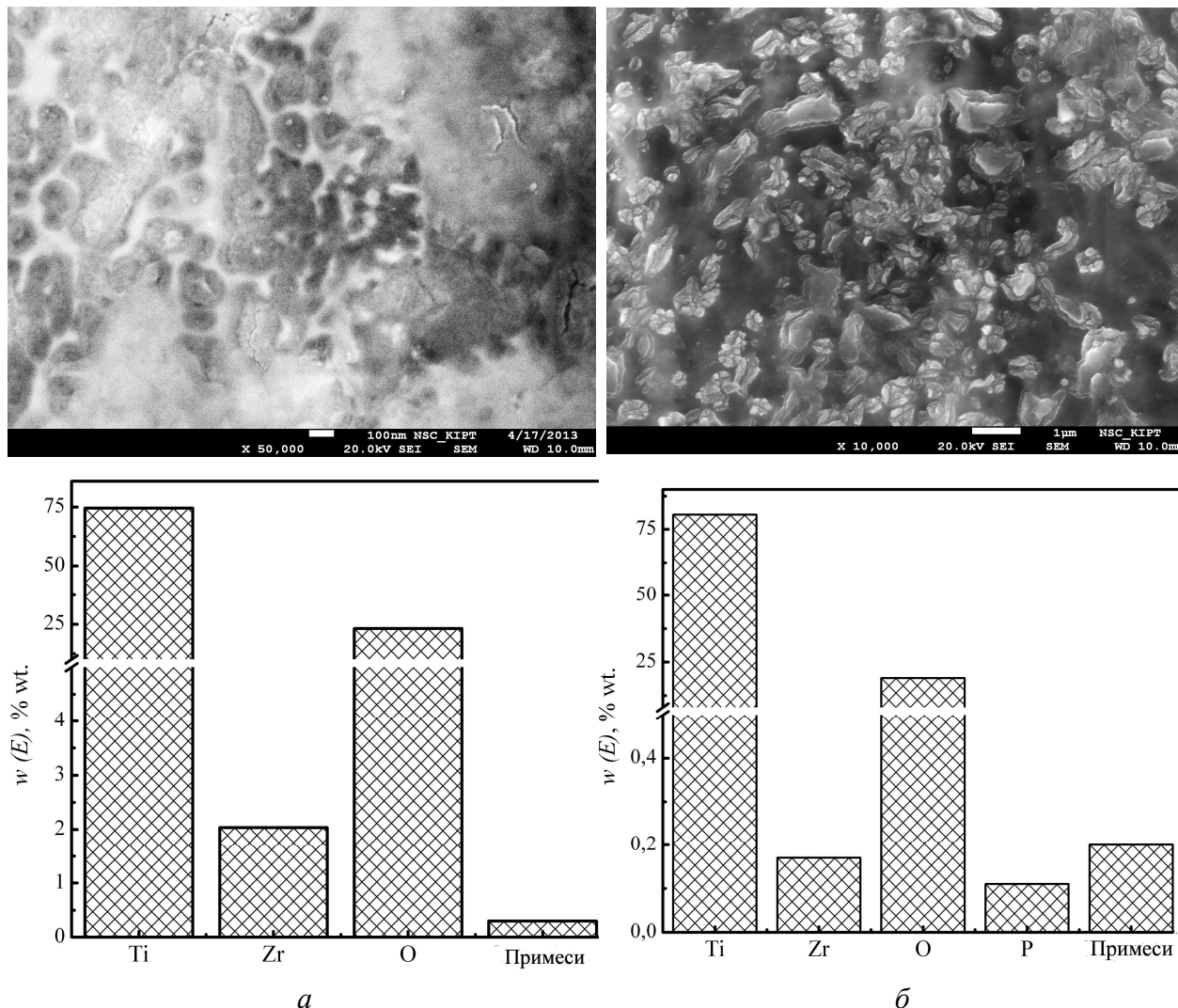


Рис. 1 – Морфология и состав покрытий $Ti/Ti_nO_m-ZrO_2$, полученных из сернокислого ($\times 50000$, а) и пирофосфатного ($\times 10000$, б) электролита

При облучении поверхности покрытий происходит процесс фотовозбуждения катализатора вследствие образования электронов e^- и дырок h^+ , которые либо непосредственно взаимодействуют с молекулами красителя, либо инициируют образование радикалов OH^\bullet , обладающих высокой реакционной способностью. Таким образом, происходит процесс деструкции МО с интенсивным обесцвечиванием раствора (рис. 2).

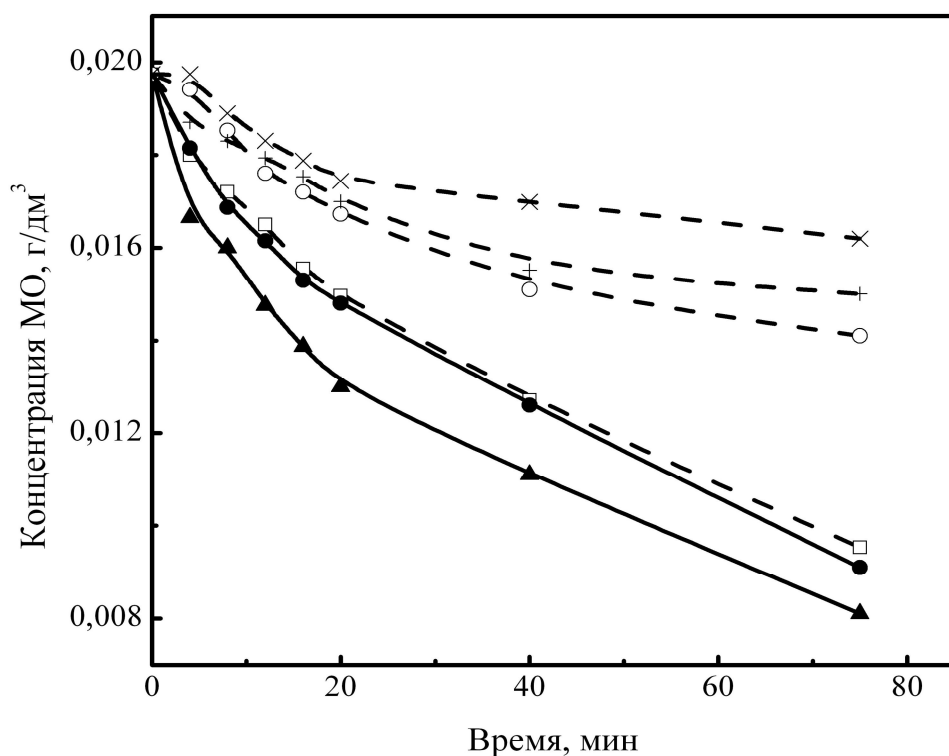


Рис. 2 – Хронограммы концентрации МО при фотокаatalитическом окислении на покрытиях: 1 – ○; 2 – □; 3 – +; 4 – ×; 5 – ▲; 6 – ●. Условия процесса: $t = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $C_0 = 2 \cdot 10^{-2} \text{ г/дм}^3$, pH 7.

Испытания фотокаatalитической активности показали, что процесс окисления МО под действием УФ-облучения на покрытия $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$, полученном из сернокислотного электролита, протекает с большей скоростью и степенью деструкции в сравнении с монооксидными Ti/TiO_2 и Zr/ZrO_2 . Смешанные оксидные композиции, сформированные из пирофосфатного электролита, продемонстрировали меньшую степень деструкции красителя, что можно объяснить низким содержанием допанта.

Таким образом, в результате анодного оксидирования сплава ВТ1-0 в сернокислых и пирофосфатных электролитах возможно получение смешанных оксидных систем состава $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ с пористой и микрокристаллической структурой поверхности и содержанием циркония до 2 масс. %. Установлено, что увеличение pH электролита приводит к существенному снижению содержания циркония в пленках. Показано, что контактные массы Ti/TiO_2 , Zr/ZrO_2 и $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ фотокаatalитически активны в реакции деструкции метилового оранжевого под действием УФ-облучения, причем смешанные покрытия $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$, сформированные из сернокислого электролита, обладают более высокой каталитической активностью в сравнении как с индивидуальными оксидами, так и с $\text{Ti/Ti}_n\text{O}_m - \text{ZrO}_2$ нанесенными

из пирофосфатных электролитов. Полученные результаты свидетельствуют о возможности создания фотокаталитических преобразователей с использованием смешанных оксидных систем, сформированных на металлических носителях, для очистки сточных вод от органических ароматических соединений.

Список литературы: 1. Zhao L. Production of Rutile TiO₂ Pigment from Titanium Slag Obtained by Hydrochloric Acid Leaching of Vanadium-Bearing Titanomagnetite / [L. Zhao, Y. Liu, L. Wang, H. Zhao] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53 (1). – P. 70 – 77. 2. Marinel S. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes / [S. Marinel, D.H Choi, R Heuguet, D. Agrawal] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 299 – 306. 3. Klare M. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation / [M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs] // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38 (9). – P. 2013 – 2027. 4. Kim J. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components / J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi // *Energy and Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – P. 7647 – 7656. 5. Chai S. Novel Sieve-Like SnO₂/TiO₂ Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater / [S. Chai, G. Zhao, P. Li, Y. Lei] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. 115. – P. 18261 – 18269. 6. Zhang Z. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand / [Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang] // *Talanta*. – 2007. – Vol. 73. – P. 523–528. 7. García-Ramírez E. Band gap coupling in photocatalytic activity in ZnO – TiO₂ thin films / E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, O. Zelaya-Angel // *Applied Physics A: Materials Science and Processing*. – 2012. – Vol. 108 (2). – P. 291 – 297. 8. Luo Q. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation / [Q. Luo, Q. Cai, X. Li, Z. Pan] // *Transactions Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – № 23. – P. 2945 – 2950. 9. Maver K. Low-temperature synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalytically active thin films / [K. Maver, U.L. Štangar, U. Černigoj, S. Gross] // *Journal of Photochemical and Photobiological Sciences*. – 2009. – Vol. 8 (5). – P. 657–662. 10. Hernandez-Alonso M.D. Sol-gel preparation of TiO₂ – ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity / [M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria] // *Thin Solid Films*. – 2006. – Vol. 502. – P. 125 – 131. 11. Исаев А.Б. Влияние давления кислорода на фотокаталитическое окисление азокрасителя хромового коричневого с использованием в качестве катализатора TiO₂ / [А.Б. Исаев, Г.А. Магомедова, Н.А. Закараева, Н.К. Адамадзева] // *Кинетика и катализ*. – 2011. – Т. 52 (2). – С. 204 – 208.

References: 1. Zhao L. Production of Rutile TiO₂ Pigment from Titanium Slag Obtained by Hydrochloric Acid Leaching of Vanadium-Bearing Titanomagnetite / [L. Zhao, Y. Liu, L. Wang, H. Zhao] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2014. – Vol. 53 (1). – P. 70 – 77. 2. Marinel S. Broadband dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional processes / [S. Marinel, D.H Choi, R Heuguet, D. Agrawal] // *Ceramics International*. – 2013. – Vol. 39. – P. 299 – 306. 3. Klare M. Degradation of nitrogen containing organic compounds by combined photocatalysis and ozonation / [M. Klare, G. Waldner, R. Bauer, H. Jacobs] // *Chemosphere*. – 1999. – Vol. 38 (9). – P. 2013 – 2027. 4. Kim J. Simultaneous production of hydrogen with the degradation of organic pollutants using TiO₂ photocatalyst modified with dual surface components / J. Kim, D. Monllor-Satoca, W. Choi // *Energy and Environmental Science*. – 2012. – Vol. 5. – P. 7647 – 7656. 5. Chai S.

Novel Sieve-Like SnO₂/TiO₂ Nanotubes with Integrated Photoelectrocatalysis: Fabrication and Application for Efficient Toxicity Elimination of Nitrophenol Wastewater / [S. Chai, G. Zhao, P. Li, Y. Lei] // The Journal of Physical Chemistry C. – 2011. – Vol. 115. – P. 18261 – 18269. **6.** Zhang Z. Preparation of photocatalytic nano-ZnO/TiO₂ film and application for determination of chemical oxygen demand / [Z. Zhang, Y. Yuan, Y. Fang, L. Liang] // Talanta. – 2007. – Vol. 73. – P. 523–528. **7.** García-Ramírez E. Band gap coupling in photocatalytic activity in ZnO – TiO₂ thin films / E. García-Ramírez, M. Mondragón-Chaparro, O. Zelaya-Angel // Applied Physics A: Materials Science and Processing. – 2012. – Vol. 108 (2). – P. 291 – 297. **8.** Luo Q. Preparation and characterization of ZrO₂/TiO₂ composite photocatalytic film by micro-arc oxidation / [Q. Luo, Q. Cai, X. Li, Z. Pan] // Transactions Nonferrous Metals Society of China. – 2013. – № 23. – P. 2945 – 2950. **9.** Maver K. Low-temperature synthesis and characterization of TiO₂ and TiO₂-ZrO₂ photocatalytically active thin films / [K. Maver, U.L. Štancar, U. Černigoj, S. Gross] // Journal of Photochemical and Photobiological Sciences. – 2009. – Vol. 8 (5). – P. 657–662. **10.** Hernandez-Alonso M.D. Sol-gel preparation of TiO₂ – ZrO₂ thin films supported on glass rings: Influence of phase composition on photocatalytic activity / [M.D. Hernandez-Alonso, I. Tejedor-Tejedor, J.M. Coronado, J. Soria] // Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 502. – P. 125 – 131. **11.** Isaev A.B. Influence of the oxygen pressure to photocatalytic oxidation of chrome brown dye with use as catalyst a TiO₂ / [A.B. Isaev, G.A. Magometova, N.A. Zakargaeva, N.K. Adamadzieva] // Kinetic and catalysis. – 2011. – Vol. 52 (2). – C. 204 – 208.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.04.2014

УДК 621.35

Синтез и фотокаталитические свойства покрытий Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ / В.В. БЫКАНОВА, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 13 – 20. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Анодным окисдуванням сплаву титану марки VT1-0 та цирконію марки E-125 у водних розчинах електролітів H₂SO₄ і K₄P₂O₇ одержано монооксидні покритви складу Zr/ZrO₂, Ti/TiO₂, а також змішані оксидної системи Ti/Ti_nO_m – ZrO₂. Показано, що в залежності від рН електроліту, покритви містять від 0,17 до 2,1 мас. % цирконію. Встановлено каталітичну активність синтезованих контактних мас у реакції окиснення азобарвника метилового жовтогарячого під дією УФ-випромінювання.

Ключові слова: покритви, диоксид титану, електрохімічне анодування, фотокаталітична активність, оксид цирконію, азобарвники, метиловий жовтогарячий.

UDC 621.35

Synthesis and photocatalytic activity of Ti/Ti_nO_m – ZrO₂ coatings / V.V. BYKANOVA, N.D. SAKHNENKO, M.V. VED // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 13 – 20. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Anodic oxidation of VT1-0 titanium and E-125 zirconium alloy in aqueous solutions of H₂SO₄ and K₄P₂O₇ electrolytes was used to obtain monoxide coatings composed of Zr/ZrO₂, Ti/TiO₂, and mixed ox-

ide systems $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$. It was shown that, depending on the electrolyte pH, the films contain up to 0,17 до 2,1 wt. % of zirconium. The catalytic activity of the synthesized coatings in the reaction of the methyl orange azo dye oxidization under the effect of UV irradiation was established.

Key words: coatings, titanium dioxide, electrochemical anodization, photocatalyst activity, zirconium oxide, azo dyes, methyl orange.

УДК 621.926.5:539.215:531.36

К.Ю. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, НУВГП, Рівне

ВИЗНАЧЕННЯ ІНЕРЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАВАНТАЖЕННЯ БАРАБАННОГО МЛИНА

Розглянуто розрахунок осьового моменту інерції, координати центра мас та дилатансії завантаження. Для візуалізації картин руху в перерізі камери використано сітки. На основі принципу твердіння враховано всю масу завантаження.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, автоколивання, осьовий момент інерції, координата центра мас, дилатансія, принцип твердіння, візуалізація, розрахункові сітки.

Самозбудження автоколивань [1] істотно підвищують циркуляцію завантаження в робочих камерах барабанних млинів [2].

Згідно одержаної умови [1] чинниками нестійкості руху млина є варіації осьового моменту інерції, моменту опору та дилатансія завантаження.

При експлуатації млинів значення моменту інерції, положення центра мас, що визначає момент опору, та щільності завантаження змінюються.

Залучення принципу твердіння [3] суттєво спрощує задачу визначення змінних інерційних параметрів завантаження.

За мету роботи було поставлено визначення осьового моменту інерції, положення центра мас та дилатансії внутрішньокамерного завантаження барабанного млина за допомогою методу візуалізації картин руху середовища.

Осьовий момент інерції доцільно оцінювати по відношенню до моменту при повному заповненні камери, що є максимальним для певного її радіуса R , а жорсткість характеристики – по відношенню до моменту для пристінкового шару, що є максимальним для певного R та ступеня заповнення камери завантаженням k .

© К.Ю. Дейнека, 2014

ide systems $Ti/Ti_nO_m - ZrO_2$. It was shown that, depending on the electrolyte pH, the films contain up to 0,17 до 2,1 wt. % of zirconium. The catalytic activity of the synthesized coatings in the reaction of the methyl orange azo dye oxidization under the effect of UV irradiation was established.

Key words: coatings, titanium dioxide, electrochemical anodization, photocatalyst activity, zirconium oxide, azo dyes, methyl orange.

УДК 621.926.5:539.215:531.36

К.Ю. ДЕЙНЕКА, канд. техн. наук, НУВГП, Рівне

ВИЗНАЧЕННЯ ІНЕРЦІЙНИХ ПАРАМЕТРІВ ЗАВАНТАЖЕННЯ БАРАБАННОГО МЛИНА

Розглянуто розрахунок осьового моменту інерції, координати центра мас та дилатансії завантаження. Для візуалізації картин руху в перерізі камери використано сітки. На основі принципу твердіння враховано всю масу завантаження.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, автоколивання, осьовий момент інерції, координата центра мас, дилатансія, принцип твердіння, візуалізація, розрахункові сітки.

Самозбудження автоколивань [1] істотно підвищують циркуляцію завантаження в робочих камерах барабанних млинів [2].

Згідно одержаної умови [1] чинниками нестійкості руху млина є варіації осьового моменту інерції, моменту опору та дилатансія завантаження.

При експлуатації млинів значення моменту інерції, положення центра мас, що визначає момент опору, та щільності завантаження змінюються.

Залучення принципу твердіння [3] суттєво спрощує задачу визначення змінних інерційних параметрів завантаження.

За мету роботи було поставлено визначення осьового моменту інерції, положення центра мас та дилатансії внутрішньокамерного завантаження барабанного млина за допомогою методу візуалізації картин руху середовища.

Осьовий момент інерції доцільно оцінювати по відношенню до моменту при повному заповненні камери, що є максимальним для певного її радіуса R , а жорсткість характеристики – по відношенню до моменту для пристінкового шару, що є максимальним для певного R та ступеня заповнення камери завантаженням k .

© К.Ю. Дейнека, 2014

Вираз для відносного моменту інерції по відношенню до значення при повному заповненні камери ($\kappa = 1$) має вигляд

$$\psi_{I1} = I/I_1 \quad (1)$$

де $I = \int_m r^2 dm$ – поточне значення моменту інерції завантаження відносно осі

обертання (рис. 1а), m – маса, r – радіальна координата, $I_1 = m_1 R^2 / 2$ – момент інерції при $\kappa = 1$ (рис. 1б), m_1 – маса завантаження при $\kappa = 1$.

Замість осьового I можна використати полярний I_p момент інерції. Залежність між ними, враховуючи, що $m = Fl\rho$, можна представити у вигляді $I = I_p l\rho$, де F – площа перерізу, l – довжина камери, ρ – об'ємна густина завантаження. Тоді

$$\psi_{I1} = I_p / I_{p1}; \quad (2)$$

де $I_p = \int_F r^2 dF$ – поточне значення полярного моменту інерції перерізу (рис.

1а), $I_{p1} = \pi R^4 / 2$ – момент при $\kappa = 1$.

Можна використати безрозмірні полярні моменти інерції за умови $R = 1$

$$\psi_{I1} = I_{p\bar{\sigma}} / I_{p1\bar{\sigma}}; \quad (3)$$

де $I_{p\bar{\sigma}} = \int_F r^2 dF (R = 1)$ – поточне значення безрозмірного полярного моменту

інерції, $I_{p1\bar{\sigma}} = \pi / 2$ – безрозмірний момент при $\kappa = 1$. Остаточоно $\psi_{I1} = 2I_{p\bar{\sigma}} / \pi$.

Вираз для відносного моменту інерції по відношенню до значення для пристінкового шару, аналогічно (1), має вигляд $\psi_{I_{us}} = I / I_{us}$, де $I_{us} = \pi(R^4 - R_0^4)l\rho / 2 = \pi R^4 [1 - (1 - \kappa^2)]l\rho / 2$ – момент інерції пристінкового шару (рис. 1в), R_0 – радіус вільної поверхні шару.

Після перетворень, подібних (2) та (3), $\psi_{I_{us}} = 2I_{p\bar{\sigma}} / \left\{ \pi [1 - (1 - \kappa)^2] \right\}$.

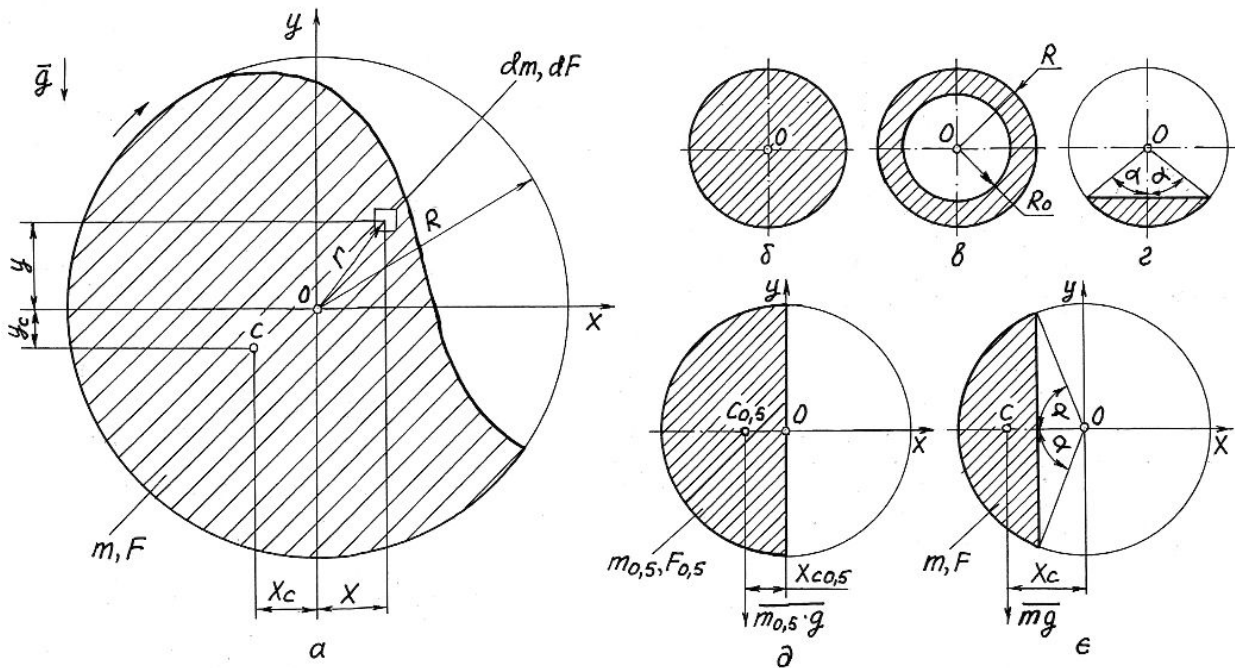


Рис. 1 – Розрахункові схеми: а – для поточного значення інерційних параметрів, б – для осевого моменту інерції при $\kappa = 1$, в – те саме для пристінкового шару при поточному κ , г – те саме в стані спокою, д – для умовного максимального моменту опору при $\kappa = 0,5$, е – те саме при поточному κ .

В стані спокою переріз завантаження має вигляд сегмента (рис. 1г), а його момент інерції набуває мінімального значення.

Вираз для полярного моменту інерції сегментного перерізу має вигляд $I_{pc} = R^4 [6\alpha - \sin 2\alpha(2 - \cos 2\alpha)]/12$, де α – половина центрального кута сегмента в перерізі.

Для визначення моменту інерції методом візуалізації розрахункова область перерізу камери покривається сіткою комірок у вигляді кільцевого сектора з центром c_{ij} (рис. 2а). Вираз для безрозмірного полярного моменту інерції завантаження, що визначається за допомогою такої сітки має вигляд:

$$I_{p\bar{c}} = \sum_{i=1}^k \sum_{j_i=1}^{m_{j_i}} I_{p\bar{c}i}; \quad (4)$$

де $i = r_i/\Delta r$ – індекс радіальної координати, r_i – безрозмірна радіальна координата комірки, Δr – безрозмірний радіальний розмір комірки, $k = 1/\Delta r$ – число кільцевих шарів комірок в сітці, $j_i = \varphi_{j_i}/\Delta\varphi_{j_i}$ – індекс кутової координати в кільцевому шарі з радіальним індексом i , φ_{j_i} – кутова координата комі-

рки в шарі i , $\Delta\varphi_{j_i}$ – кутовий розмір комірки в шарі i , $m_{j_i} = 2\pi/\Delta\varphi_{j_i}$ – число комірок в кільцевому шарі i , $I_{p\delta\delta i}$ – безрозмірний момент заповненої комірки.

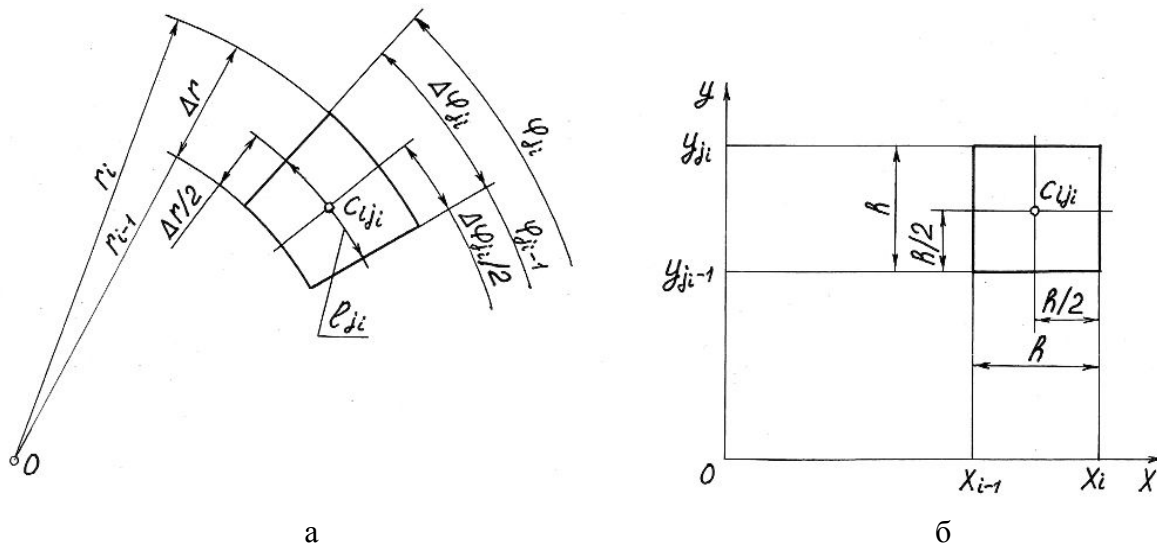


Рис. 2 – Схеми комірок розрахункових сіток: а – для полярного моменту інерції, б – для статичного моменту.

Виходячи з пропорційної залежності числа комірок в шарі із його радіальною координатою можна одержати $m_{j_i} = (2i-1)m_{j_1}$, де m_{j_1} – число комірок в першому кільцевому шарі.

Для спрощення форми сітки можна надати співвідношенню дугового та радіального розмірів для всіх комірок сталого значення $l_{j_i}/\Delta r = c$, де $l_{j_i} = \Delta\varphi_{j_i}(r_i - \Delta r/2)$ – центральний дуговий розмір комірки, c – константа. Задавши умовою $c \rightarrow 1$ можна одержати $m_{j_i} \rightarrow \pi$, і прийняти $m_{j_i} = 3$.

Вираз для безрозмірного моменту комірки набуває вигляду

$$I_{p\delta\delta i} = \pi(r_i^4 - r_{i-1}^4)/2m_{j_i}. \quad (5)$$

Тоді після підстановки (5) в (4) та перетворення можна одержати

$$I_{p\delta} = \frac{\pi}{2k^4 m_{j_1}} \sum_{i=1}^k \sum_{j_i=1}^{m_{j_i}} \frac{i^4 - (i-1)^4}{2i-1} n_{ij_i}; \text{ де } n_{ij_i} \text{ – число заповнених комірок.}$$

Величину моменту опору завантаження обертання барабана доцільно оцінювати по відношенню до значення умовного максимального моменту при половинному заповненні камери, що є максимальним для певного R , а

жорсткість характеристики – по відношенню до умовного максимального моменту при поточному значенні κ , що є максимальним для певного R та κ .

Умовний максимальний момент (рис. 1д, є) відповідає розподілу матеріалу в поперечному перерізі у вигляді ідеального квазітвердотілого сегмента, що повернуто разом із барабаном відносно стану спокою на прямий кут.

Вираз для відносного моменту опору по відношенню до умовного максимального значення при половинному заповненні ($\kappa = 0,5$) має вигляд

$$\psi_{M0,5} = M/M_{0,5\max}; \quad (6)$$

де $M = g \int x dm$ – момент активних масових сил опору завантаження (рис. 1а), x – горизонтальна центральна вісь перерізу камери, g – гравітаційне прискорення, $M_{0,5\max} = gx_{C0,5}m_{0,5}$ – умовний максимальний момент опору при $\kappa = 0,5$ (рис. 1д), $x_{C0,5}$ – горизонтальна координата центра мас $C_{0,5}$ сегмента, $m_{0,5}$ – маса половинного завантаження.

Замість моменту опору M можна використати статичний момент перерізу завантаження S_y , пропорційний горизонтальній координаті центра мас завантаження x_C . Залежності між цими параметрами можна представити у вигляді $M = S_y l \rho g$, $S_y = x_C F_z$, де F_z – площа перерізу завантаження. Тоді

$$\psi_{M0,5} = S_y/S_{y0,5\max}; \quad (7)$$

де $S_y = \int x dF$ – поточне значення статичного моменту перерізу відносно вертикальної центральної осі y (рис. 1а), $S_{y0,5\max} = 2R^3/3$ – умовний максимальний статичний момент перерізу відносно y при $\kappa = 0,5$.

Можна використати безрозмірні статичні моменти за умови $R = 1$. Тоді

$$\psi_{M0,5} = S_{y\bar{b}}/S_{y0,5\max\bar{b}}; \quad (8)$$

де $S_{y\bar{b}} = \int x dF$ ($R = 1$) – поточне значення безрозмірного статичного моменту, $S_{y0,5\max\bar{b}} = 2/3$ – безрозмірний умовний максимальний момент при $\kappa = 0,5$.

Остаточно після перетворень $\psi_{M0,5} = 3S_{y\bar{b}}/2$.

Вираз для відносного моменту опору по відношенню до умовного максимального при поточному значенні κ , аналогічно (6), має вигляд $\psi_{Mc} = M/M_{c\max}$, де $M_{c\max} = m_3 x_C g = 2R^3 \sin^3 \alpha \rho g$ – умовний максимальний момент опору при поточному κ (рис. 1є), m_3 – маса завантаження.

Після перетворень, подібних до (7) та (8) $\psi_{Mc} = 3S_{y\bar{b}} / (2\sin^3 \alpha)$.

Для визначення моменту опору методом візуалізації розрахункова область перерізу камери покривається сіткою із рядним розташуванням квадратних комірок із безрозмірним розміром h та центром c_{ij} (рис. 2б). Вираз для безрозмірного статичного моменту перерізу завантаження, що визначається за допомогою такої сітки, аналогічно (4), має вигляд

$$S_{y\bar{b}} = \sum_{i=-k}^k \sum_{j_i=-m_{j_i}}^{m_{j_i}} S_{y\bar{b}i}; \quad (9)$$

де $i = x_i/h$ – індекс горизонтальної координати, x_i – безрозмірна горизонтальна координата комірки, $k = 1/h$ – половина числа вертикальних шарів комірок, $j_i = y_{j_i}/h$ – індекс вертикальної координати у вертикальному шарі з горизонтальним індексом i , y_{j_i} – безрозмірна вертикальна координата комірки у вертикальному шарі i , $S_{y\bar{b}i}$ – безрозмірний статичний момент заповненої комірки, $m_{j_i} = \{1/[2\arccos x_{i-1} - \sin(2\arccos x_{i-1})] - 1/[2\arccos x_i - \sin(2\arccos x_i)]\} / 4h$ – половина числа комірок у вертикальному шарі i .

Вираз для статичного моменту комірки можна представити у вигляді

$$S_{y\bar{b}i} = h^2(x_i - h/2). \quad (10)$$

Тоді після підстановки (10) в (9) та перетворення можна одержати

$$S_{y\bar{b}} = \frac{1}{2k^3} \sum_{i=-k}^k \sum_{j_i=-m_{j_i}}^{m_{j_i}} (2i-1)N_{ij_i}; \text{ де } N_{ij_i} \text{ – число заповнених комірок.}$$

Вираз для дилатансії завантаження в камері має вигляд $\nu = F/(\pi R^2 \kappa)$; де $F = \int_F dF$ – поточне значення заповненої площі перерізу камери. Після переходу до безрозмірних величин за умови $R = 1$ можна одержати

$$v = F_{\sigma} / (\pi \kappa); \quad (11)$$

де $F_{\sigma} = \int_F dF (R=1)$ – поточне значення безрозмірної заповненої площі.

У випадку сітки для моменту інерції вираз для F_{σ} має вигляд

$$F_{I\sigma} = \sum_{i=1}^k \sum_{j_i=1}^{m_{j_i}} F_{I\sigma\delta_i}; \quad (12)$$

де $F_{I\sigma\delta_i} = \pi(r_i^2 - r_{i-1}^2) / m_{j_i}$ – безрозмірна площа заповненої комірки. Після підстановки (12) в (11) та перетворення можна одержати $v_I = \frac{1}{k^2 m_{j_i} \kappa} \sum_{i=1}^k \sum_{j_i=1}^{m_{j_i}} n_{ij_i}$.

У випадку сітки для статичного моменту вираз для F_{σ} має вигляд

$$F_{s\sigma} = \sum_{i=-k}^k \sum_{j_i=-m_{j_i}}^{m_{j_i}} F_{s\sigma\delta_i}; \quad (13)$$

де $F_{s\sigma\delta_i} = h^2$ – безрозмірна площа заповненої комірки. Після підстановки (13)

в (11) та перетворення остаточно можна одержати $v_M = \frac{1}{\pi k^2 \kappa} \sum_{i=-k}^k \sum_{j_i=-m_{j_i}}^{m_{j_i}} N_{ij_i}$.

Одержані залежності складають основу розрахункового алгоритму для досліджень інерційних параметрів завантаження методом візуалізації.

Список літератури: 1. *Науменко К.Ю.* Нестійкі режими обертання барабанних млинів / *К.Ю. Науменко* // Вісн. НУВГП. – 2006. – Вип. 2 (34). – Ч. 2. – С. 111 – 119. 2. Пат. 42493U України, МПК В 02 С 17/00. Спосіб подрібнення в барабанному млині із автоколивним внутрішньокамерним завантаженням / *Дейнека К.Ю.* – № u200900549; заяв. 26.01.09; опубл. 10.07.09, Бюл. № 13. 3. *Бессонов А.П.* Основы динамики механизмов с переменной массой звеньев / *А.П. Бессонов.* – М.: Наука, 1967. – 279 с.

References: 1. *Naumenko K.Ju.* Tumbling mills unstable modes of rotation / *K.Ju. Naumenko* // Visn. NUVGP. – 2006. – Vol. 2 (34). – Ch. 2. – P. 111 – 119. 2. Pat. 42493U Ukraine, MPK V 02 S 17/00. Method of grinding in a tumbling mill with self-oscillation intrachamber filling / *Dejneka K.Ju.* – № u200900549; zajav. 26.01.09; opubl. 10.07.09, Bjul. № 13. 3. *Bessonov A.P.* Basics dynamics mechanisms with variable mass units / *A.P. Bessonov.* – M.: Nauka, 1967. – 279 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 30.03.14

Визначення інерційних параметрів завантаження барабанного млина / К.Ю. ДЕЙНЕКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 20 – 27. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Рассмотрен расчет осевого момента инерции, координаты центра масс и дилатансии загрузки. Для визуализации картин движения в сечении камеры использованы сетки. На основе принципа затвердевания учтена вся масса загрузки.

Ключевые слова: барабанная мельница, внутрикамерная загрузка, автоколебания, осевой момент инерции, координата центра масс, дилатансия, принцип затвердевания, визуализация, расчетные сетки.

The tumbling mill filling inertia parameters determination / K.Yu. DEJNEKA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 20 – 27. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The calculations of filling moment of inertia, centre of mass coordinate and dilatation are considered. The graticules were used for cross-section flow patterns visualization. Based on the principle of hardening, the whole filling mass was taken into account.

Keywords: tumbling mill, intrachamber filling, self-oscillation, axial moment of inertia, centre of mass coordinate, dilatation, principle of hardening, visualization, calculating graticules.

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
С.В. АРШНИКОВ, студ., НТУ «ХПИ»

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СРЕД ПО ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМ СИСТЕМАМ И МАЛООБЪЕМНЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ

В статье рассмотрены варианты модернизации устройств для распределения жидких сред по измерительным системам и малообъемным объектам.

Ключевые слова: жидкость, объект, загрузка, деление, сектор, конструкция, сфера, бункер, сборник, радиус, объем

Визначення інерційних параметрів завантаження барабанного млина / К.Ю. ДЕЙНЕКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 20 – 27. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Рассмотрен расчет осевого момента инерции, координаты центра масс и дилатансии загрузки. Для визуализации картин движения в сечении камеры использованы сетки. На основе принципа затвердевания учтена вся масса загрузки.

Ключевые слова: барабанная мельница, внутрикамерная загрузка, автоколебания, осевой момент инерции, координата центра масс, дилатансия, принцип затвердевания, визуализация, расчетные сетки.

The tumbling mill filling inertia parameters determination / K.Yu. DEJNEKA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 20 – 27. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The calculations of filling moment of inertia, centre of mass coordinate and dilatation are considered. The graticules were used for cross-section flow patterns visualization. Based on the principle of hardening, the whole filling mass was taken into account.

Keywords: tumbling mill, intrachamber filling, self-oscillation, axial moment of inertia, centre of mass coordinate, dilatation, principle of hardening, visualization, calculating graticules.

А.Н. ДУБОВЕЦ, канд. техн. наук, доц., УИПА, Харьков,
И.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.А. ПОДУСТОВ, д-р. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
С.В. АРШНИКОВ, студ., НТУ «ХПИ»

МОДЕРНИЗАЦИЯ УСТРОЙСТВ ДЛЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЖИДКИХ СРЕД ПО ИЗМЕРИТЕЛЬНЫМ СИСТЕМАМ И МАЛООБЪЕМНЫМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМ ОБЪЕКТАМ

В статье рассмотрены варианты модернизации устройств для распределения жидких сред по измерительным системам и малообъемным объектам.

Ключевые слова: жидкость, объект, загрузка, деление, сектор, конструкция, сфера, бункер, сборник, радиус, объем

В процессе реализации технологических процессов достаточно часто возникают вопросы, связанные с направлением жидкой среды (жидкости) одновременно в несколько измерительных систем или в несколько малообъемных технологических объектов. Для этого в общем случае необходимо:

- в технологические объекты (или измерительные системы) загрузить равные или неравные (но стабильные) объемы жидкой среды:

- в процессе загрузки обеспечить равноценность физических и других свойств жидких сред в каждом из технологических объектов (в каждой измерительной системе);

- минимизировать в процессе разделения жидкой среды по технологическим объектам количество выполняемых операций и энергетические на них затраты.

Очевидно, что минимально затратным (с позиций количества операций) является процесс, предполагающий деление общего потока на необходимое количество равных по величине объемов, которые далее направляются или самотеком для дальнейшей переработки или исследования качественно-количественных характеристик – показателей.

С учетом сказанного наиболее рационально деление общего объема жидкой среды осуществлять в процессе ее движения, но при этом необходимо

выбрать (или создать) такие условия движения, которые объективно обеспечивают возможность деления потока жидкой среды на необходимое количество равных (или неравных) по величине объемов при обязательном совпадении их физико-химических свойств.

Жидкие среды в процессе движения в трубопроводе могут двигаться с соблюдением ламинарного или турбулентного режима, в последнем случае жидкая среда активно перемешивается, что позволяет использовать указанный режим движения для обеспечения представительности дисперсных сред, содержащих, например, жидкую и мелкодисперсную твердую фазы.

Поэтому при решении поставленной задачи следует решать две задачи:

- деление потока однофазной жидкости на необходимое число равных и неравных объемов с обеспечением равенства физико-химических свойств в каждом объеме;

- деление потока дисперсных сред (пульпы, суспензии) на заданное число равных и неравных объемов с обеспечением равенства физико-химических свойств в каждом объеме.

Наиболее экономным (с позиций затрат энергии) является транспортировка жидкой среды из объекта, в котором сосредоточен общий объем среды, посредством вертикально установленного трубопровода. Во-первых, данный способ использует для движения и распределения энергию самой жидкости и, во-вторых, при необходимости затраты дополнительной энергии (насос, избыточное давление) являются минимальными.

В рассматриваемом варианте жидкая среда имеет максимальную скорость движения в центре трубы и симметричную относительно ее оси эпюру. Поэтому в случае деления площади поперечного сечения трубопровода на заданное число секторов обеспечивается деление потока жидкости на необходимое число равных или неравных частей, которые далее могут использоваться по назначению.

Очевидно, что вариант деления общего потока, вытекающего из вертикального трубопровода, на равные части при помощи секторных делителей максимально прост, но сложен при реализации, так как все сектора сходятся и крепятся между собой в центре (задача особенно усложняется в случае, когда число секторов значительное). Кроме того, при этом необходимо решить задачу вывода каждого объема жидкой среды из участков, ограниченных двумя радиусами и чем больше указанных участков, тем труднее установить в трубопроводе (на выходе из трубопровода) секторный делитель.

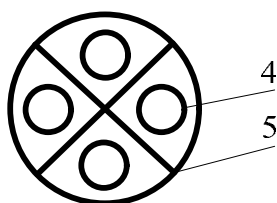
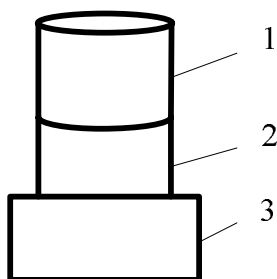


Рис. 1 – Секторный делитель

На рис. 1 показана схема реализации деления компактного струйного потока жидкости, вытекающей из вертикально установленного трубопровода, при помощи секторного делителя, в которой 1 – трубопровод, 2 – поток (струйный) жидкости, 3 – корпус секторного делителя, 4 – отводочное отверстие, 5 – радиальные перегородки.

Поэтому в случае нерациональности использования секторного делителя его модернизация должна предусматривать исключения из его конструкции узла соединения радиусов, но при сохранении (и даже увеличении) пропускной способности каждого секторного пространства. Эта задача конструктивно решается посредством увеличения диаметра секторного делителя и установки над его центром (соосно с ним) сферического преобразователя, который сдвигает поток жидкости, вытекающий из трубо-

провода от центра к периферии, преобразуя его в кольцевой, и исключая контакт жидкости с узлом соединения радиусов делителя (но при этом возможны и другие варианты).

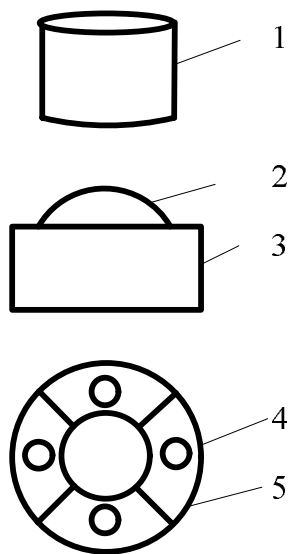


Рис. 2 – Секторный делитель со сферическим преобразователем

Схема делителя потока приведена на рис. 2, где 1 – вертикальная питающая труба, 2 – сферический преобразователь, установленный соосно с питающей трубой, 3 – корпус делителя, 4 – разгрузочные отверстия, 5 – делительные ребра, условные продолжения которых «объединяются» в центре корпуса.

Экспериментальная проверка конструкции делителя показала, что он более эффективен в сравнении с конструкцией, приведенной на рис. 1, но имеет недостаток, суть которого в том, что при значительных скоростях движения жидкости в питающем трубопроводе 1 возникают сложности разгрузки разделенных потоков из межсекторного (5-5) пространства. Кроме того, при увеличении числа секторов одновременно уменьшается диаметр отводных (разгрузочных) отверстий 4 и патрубков, по которым объемы жидкости (после деления) направляется к «потребителям».

Графическое моделирование и экспериментальная проверка его результатов показала, что причиной перечисленных недостатков является наличие в конструкции радиально направленных ребер и их можно устранить, если преобразовать струйный поток, вытекающий из питающей трубы, в радиально растекающийся и имеющий во всех зонах, равно удаленных от центра, равные динамические характеристики. Формирование потока с подобными характеристиками возможно, если перпендикулярно питающему трубопроводу, из которого вытекает сформированный струйный поток, установить сферу (или диск) так, чтобы центры трубопровода и сферы совпадали. В этом случае сформированный струйный поток преобразуется в равномерно растекающийся по поверхности сферы и движется к его периферии. В рассматриваемом варианте деления общего потока на заданные объемы может осуществляться при помощи проточных бункеров – сборников, установленных по пе-

Графическое моделирование и экспериментальная проверка его результатов показала, что причиной перечисленных недостатков является наличие в конструкции радиально направленных ребер и их можно устранить, если преобразовать струйный поток, вытекающий из питающей трубы, в радиально растекающийся и имеющий во всех зонах, равно удаленных от центра, равные динамические характеристики. Формирование потока с подобными характеристиками возможно, если перпендикулярно питающему трубопроводу, из которого вытекает сформированный струйный поток, установить сферу (или диск) так, чтобы центры трубопровода и сферы совпадали. В этом случае сформированный струйный поток преобразуется в равномерно растекающийся по поверхности сферы и движется к его периферии. В рассматриваемом варианте деления общего потока на заданные объемы может осуществляться при помощи проточных бункеров – сборников, установленных по пе-

риферии сферы, которые могут крепиться как к поверхности сферы, так и иметь общее с ним устройство для крепления.

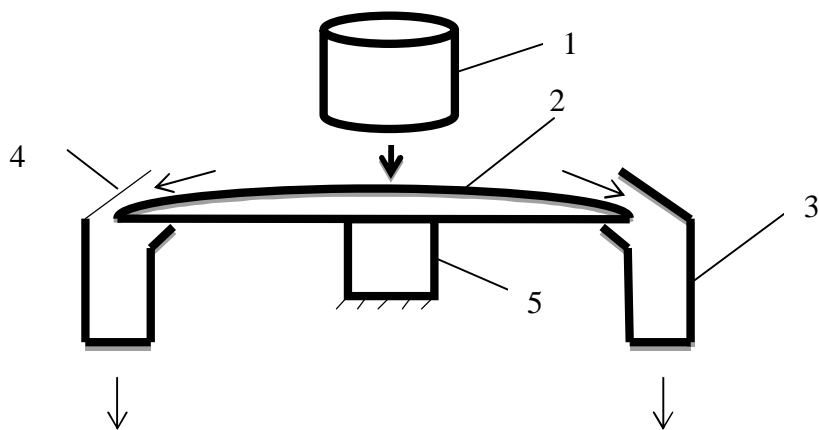


Рис. 3 – Секторный делитель на два потока жидкости

В данном случае возможно деление общего потока жидкости питающего трубопровода 1 на равные и неравные объемы, если по периферии сферического делителя 2 установлены бункеры 3 и 4 с равными или различными

расстояниями между их вертикальными стенками, из которых отобранные объемы жидкости могут транспортироваться в разные технологические объекты или измерительные системы, 5 – устройство для крепления.

На рис. 4 показано расположение сборников-бункеров 2 относительно сферического делителя 3.

При использовании конструкций делительных устройств со сферическим делителем необходимо обязательное выполнение трех условий:

1) строгая соосность центров питающего трубопровода и сферического делителя;

2) исключение возможности изменения конфигурации приемной части сферического делителя под воздействием струйного потока дисперсных жидкостей (пульп, суспензий, шламов), что приводит к нарушению равномерности распределения потока на поверхности делителя;

3) для обеспечения неизменности конструктивных параметров приемной части сферического делителя ее следует выполнять из стойких к воздействию агрессивных и абразивных свойств материалов, например, сталинита или высокопрочной керамики.

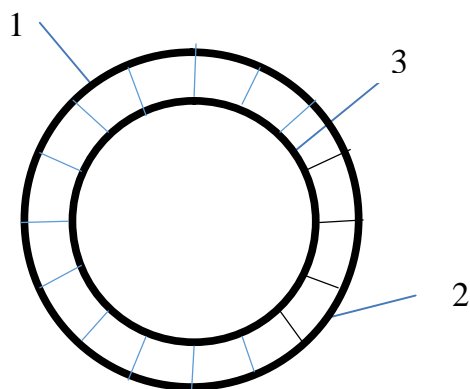


Рис. 4 – Расположение сборников-бункеров относительно сферического делителя

Экспериментально подтверждено, что в случае, когда диаметр сферического делителя в два и более раз больше диаметра питающего трубопровода, общий поток, вытекающий из вертикально установленного питающего трубо-

провода, вытекающий из вертикально установленного питающего трубо-

провода, превращается в радиально растекающийся плоский поток, движущийся после отрыва от края сферического делителя в виде жидкостного купола. Благодаря этому бункера, отбирающие конкретные объемы жидкой среды от общего потока, могут не контактировать с периферией сферического разделителя (рис. 3 и рис. 4) – находиться на некотором от нее расстоянии.

Выводы:

1. Для распределения жидкой среды по измерительным системам и малообъемным технологическим аппаратам с обеспечением в каждом из разделенных объемов идентичных физико-химических свойств могут быть использованы устройства, реализующие принцип секторного деления струйного вертикально движущегося потока на составные части, каждая из которых пропорциональна значению центрального угла сектора.

2. Рациональным вариантом конструкции, обеспечивающей равенство динамических и физико-химических свойств разделяемого потока, являются устройства, использующие для преобразования потока сферические делители, установленные соосно с питающим трубопроводом, через который движется подлежащая разделению на равные и неравные объемы жидкость.

3. Целесообразно для отвода жидкости в измерительные системы или малообъемные технологические аппараты после схода ее с поверхности сферического делителя использовать сборники – бункера, стенки которых являются продолжением радиусов делителя, а расстояния между стенками определяют равные или различные величины отбираемых объемов жидкости.

Список литературы: 1. А. с. СССР № 798548, кл. G01N11/00. Устройство для измерения вязкости / М.В. Кулаков, А.Н. Дубовец, Б.Г. Лях; патентообладатель Украинская инженерно-педагогическая академия; заявл. 26.04.78; опубл. 23.01.81, Бюл. № 3. 2. Дубовец А.Н. Методы конструирования измерительных систем: учебное пособие / А.Н. Дубовец, Б.Г. Лях, Л.Л. Товажнянский, И.И. Литвиненко. – Х.: «Торнадо», 2003. – 160 с. 3. Пат. України на корисну модель № 50137, кл. G01F 11/32, 2011. Дозуючий пристрій / В.І. Кічук, О.М. Дубовець; заявл. 25.08.11; опубл. 25.04.12, Бюл. № 8.

References: 1. A. s. USSR № 798548, kl. G01N11/00. Device for measuring the viscosity / M.V. Kulakov, A.N. Dubovets, B.G. Lyakh; patent in-zhenerno Ukrainian Pedagogical Academy; appl. 04.26.78; publ. 23.01.81, Bull. № 3. 2. Dubovets A.N. The methods of designing measurement systems: a tutorial / A.N. Dubovets, B.G. Lyakh, L.L. Tovazhnyanskyu, I.I. Litvinenko. – Kh.: "Tornado", 2003. – 160 p. 3. Pat. of Ukraine on korisnu model № 50137, kl. G01F 11/32, 2011. Dozuyuchy pristryy / V.I. Kichuk, O.M. Dubovets; appl. 25.08.2011; publ. 25.04.2012, Bull. № 8.

Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 24.03.14

УДК 66.052

Модернизация устройств для распределения жидких сред по измерительным системам и малообъемным технологическим объектам / А.Н. ДУБОВЕЦ, И.И. ЛИТВИНЕНКО, М.А. ПОДУСТОВ, Е.И. ЛИТВИНЕНКО, С.В. АРШИНИКОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 27 – 33. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуті варіанти модернізації пристроїв для розподілу рідких середовищ по вимірювальних систем і малооб'ємним об'єктам.

Ключові слова: рідина, об'єкт, завантаження, поділ, сектор, конструкція, сфера, бункер, збірник, радіус, обсяг.

UDC 66.052

Upgrading devices for distribution of liquid media for measuring systems and small-volume technological objects/ A.N. DUBOVEZ, I.I. LYTVYENENKO, M.A. PODUSTOV, E.I. LYTVYENENKO, C.V. ARSHYNIKOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 27 – 33. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The article describes the options for upgrading devices for distribution of liquid media for measuring systems and small-volume objects.

Keywords: liquid object, loading, division, sector, construction, scope, bunker, collection, range, volume.

М.Н. ИВАШУРА, канд. с.-х. наук, доц., НФаУ, Харьков

ОЦЕНКА ТЕМПЕРАТУР СЛУЖБЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С КОБАЛЬТОВОЙ ИЛИ НИКЕЛЕВОЙ МАТРИЦЕЙ И КОРУНДОВЫМ ВОЛОКНОМ

В статье представлены результаты расчетов температур и составов эвтектик в композиционных материалах с кобальтовой или никелевой металлической матрицей и корундовым волокном. Установлено субсолидусное строение трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃. Приведены графические изображения эвтектических бинарных и тройных систем. Установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, ограниченные соединениями (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄) – Al₂O₃.

Ключевые слова: температура службы, эвтектика, трехкомпонентная система, сечение, композиционный материал, металлическая матрица, кобальт, никель.

Композиционные материалы применяют во многих отраслях промышленности и прежде всего, в авиации, ракетной и космической технике, где особенно большое значение имеет снижение массы конструкций при одновременном повышении прочности и жесткости. Благодаря высоким удельным характеристикам прочности и жесткости их используют при изготовлении, например, горизонтальных стабилизаторов и закрылков самолетов, лопастей винтов и контейнеров вертолетов, корпусов и камер сгорания реактивных двигателей и др. Использование композиционных материалов в конструкциях летательных аппаратов уменьшило их массу на 30 – 40 %, увеличило полезную нагрузку без снижения скорости и дальности полета [1 – 3].

В настоящее время композиционные материалы применяют в энергетическом турбостроении (рабочие и сопловые лопатки турбины), автомобилестроении (кузова автомобилей и рефрижераторов, детали двигателей), машиностроении (корпуса и детали машин), химической и фармацевтической промышленности (автоклавы, цистерны, емкости), судостроении (корпуса лодок, катеров, гребные винты) и др [4].

Особые свойства композиционных материалов позволяют использовать их в качестве электроизоляционных материалов (органоволокниты), радиопрозрачных обтекателей (стекловолокниты), подшипников скольжения (кар-

© М.Н. Ивашура, 2014

боволокниты) и других деталей.

Преимуществом композиционных материалов на металлической основе являются более высокие значения характеристик, зависящих от свойств матрицы. Это, прежде всего, временное сопротивление и модуль упругости при растяжении в направлении, перпендикулярном оси армирующих волокон, прочность при сжатии и изгибе, пластичность, вязкость разрушения. Кроме того, композиционные материалы с металлической матрицей сохраняют свои прочностные характеристики до более высоких температур, чем материалы с неметаллической основой. Они более влагостойки, негорючи, обладают электрической проводимостью.

Наиболее перспективными материалами для матриц металлических композиционных материалов являются никель и кобальт, широко применяемые в настоящее время в качестве основного компонента жаропрочных сплавов. Упрочнение никеля, кобальта и их сплавов волокнами В, С, Al_2O_3 повышает стоимость композиционных материалов, но при этом эффективнее улучшаются некоторые свойства: например, при армировании борными волокнами модуль упругости увеличивается в 3 – 4 раза, углеродные волокна способствуют снижению плотности [5, 6].

Основная задача при создании композиционных материалов с металлической матрицей заключается в повышении рабочих температур выше $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$. Поэтому целью данной работы является установление температур и составов эвтектик в бинарных и тройных сечениях трехкомпонентных металлсодержащих системах $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$.

В состав данных систем, кроме образующих их компонентов, входят соединения $NiAl_2O_4$ и $CoAl_2O_4$, которые однозначно сосуществуют с металлом из геометро-топологических положений.

Исходя из этого строение данных трехкомпонентных систем в области субсолидуса представлено на рис. 1.

Для оценки поверхностей ликвидуса, температур и составов бинарных и тройных эвтектик чаще всего используется метод Эпштейна-Хауленда [7]. Исходные данные для расчета представлены в табл. 1 [8, 9].

Характеристики эвтектических точек систем приведены в табл. 2 и на рис. 2 – 4.

Анализ полученных данных указывает на идентичность построения эвтектических сечений как трехкомпонентных систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ и $Co - CoO - Al_2O_3$, так и их бинарных и тройных сечений.

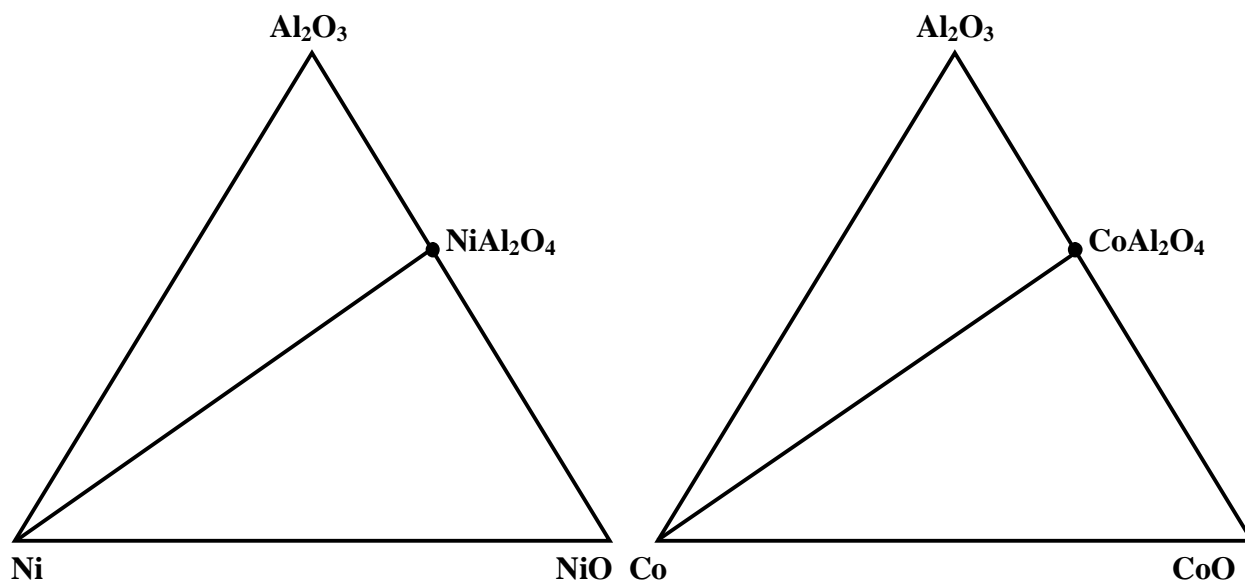


Рис. 1 – Структура трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃ в области субсолидуса

Таблица 1 – Исходные данные для расчета температур и составов эвтектик в трехкомпонентных металлсодержащих системах Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃

Соединение	Количество атомов в соединении	Температура плавления, °С
Ni	1	1455
Co	1	1495
NiO	2	1682
CoO	2	1747
Al ₂ O ₃	5	2050
NiAl ₂ O ₄	7	2110
CoAl ₂ O ₄	7	1980

Таблица 2 – Характеристики эвтектических точек в трехкомпонентных металлсодержащих системах Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃

№ п/п	Сечение	T _{эвт} , °С	Состав эвтектики*, мол. %		
			X ₁	X ₂	X ₃
1	Ni – NiAl ₂ O ₄	1379	95,5	4,5	-
2	Co – CoAl ₂ O ₄	1369	92,6	7,4	-
3	Ni – NiO – Al ₂ O ₃	965	84,2	10,2	5,6
4	Co – CoO – Al ₂ O ₃	998	84,1	4,2	6,7
5	Ni – Al ₂ O ₃ – NiAl ₂ O ₄	1279	89,2	2,4	8,4
6	Ni – NiO – NiAl ₂ O ₄	972	67,8	32,0	0,2
7	Co – Al ₂ O ₃ – CoAl ₂ O ₄	1282	87,2	8,5	4,3
8	Co – CoO – CoAl ₂ O ₄	1005	68,2	0,5	31,3

* Примечание: X₁, X₂, X₃ – соединения соответствующего сечения анализируемой системы

При этом в тройных системах можно получать композиционные материалы на основе корундового волокна с металлической матрицей для температур службы не выше 950 °С.

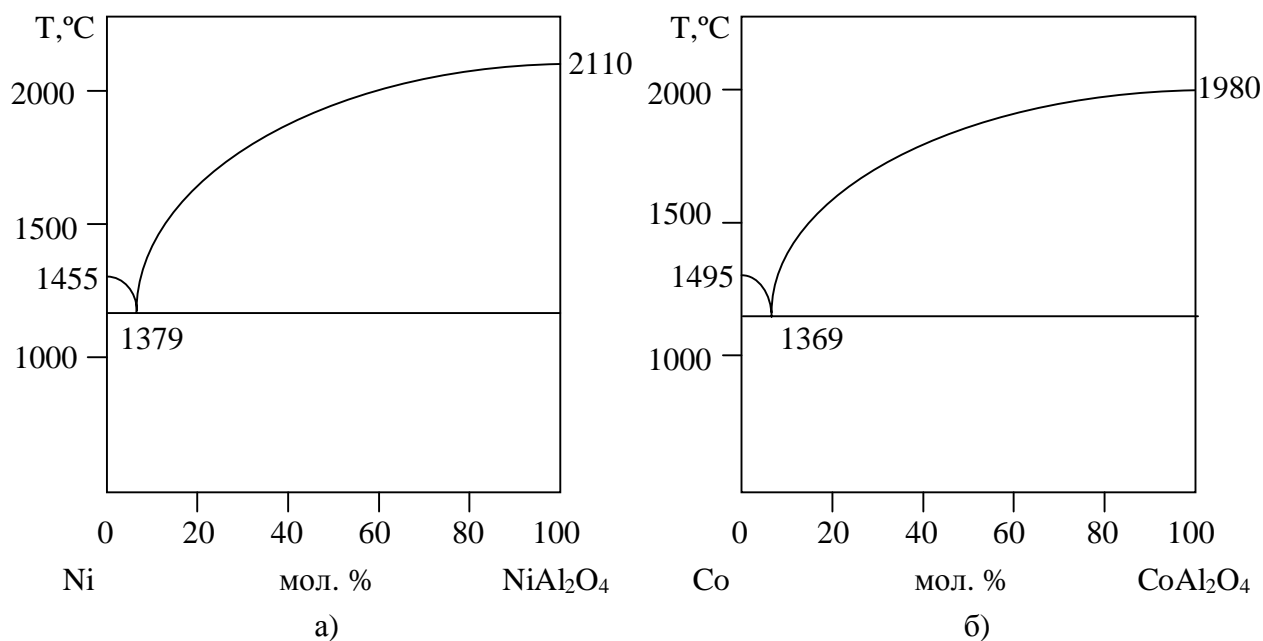


Рис. 2 – Кривые ликвидуса бинарных сечений: а) Ni – NiAl₂O₄; б) Co – CoAl₂O₄.

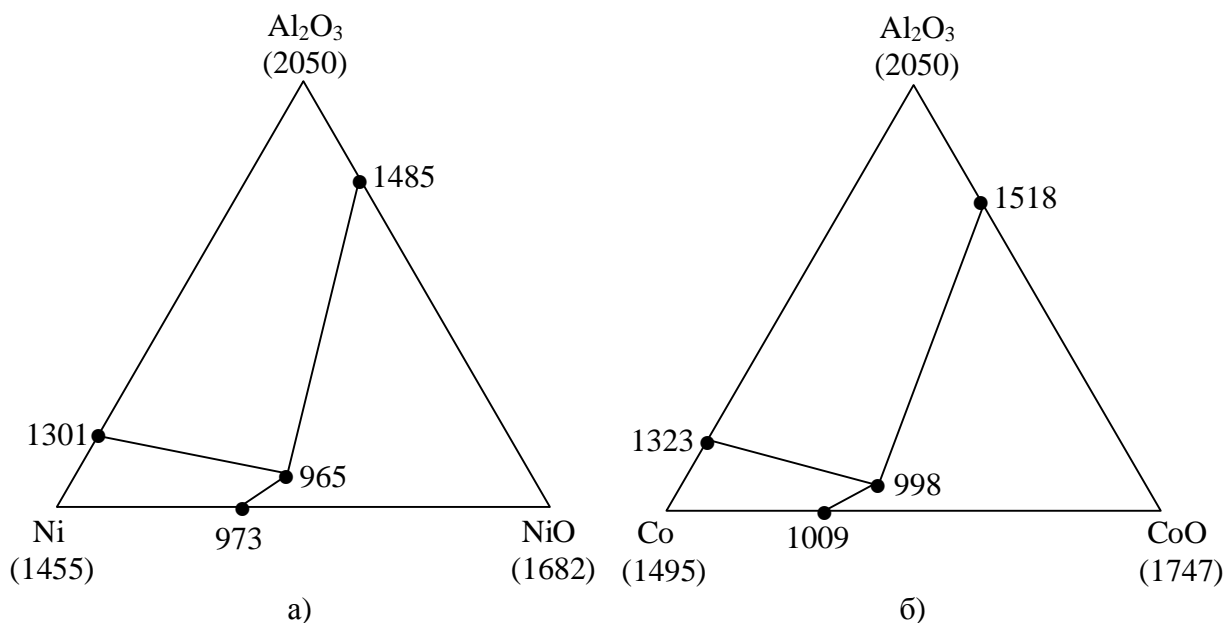


Рис. 3 – Кривые ликвидуса в трехкомпонентных системах: а) Ni – NiO – Al₂O₃; б) Co – CoO – Al₂O₃.

Для повышения температуры службы свыше 1000 °С следует выбирать составы, располагающиеся вблизи коннод Ni – NiAl₂O₄ и Co – CoAl₂O₄, причем следует избегать областей, богатых оксидами никеля и кобальта, которые способствуют снижению температуры эксплуатации.

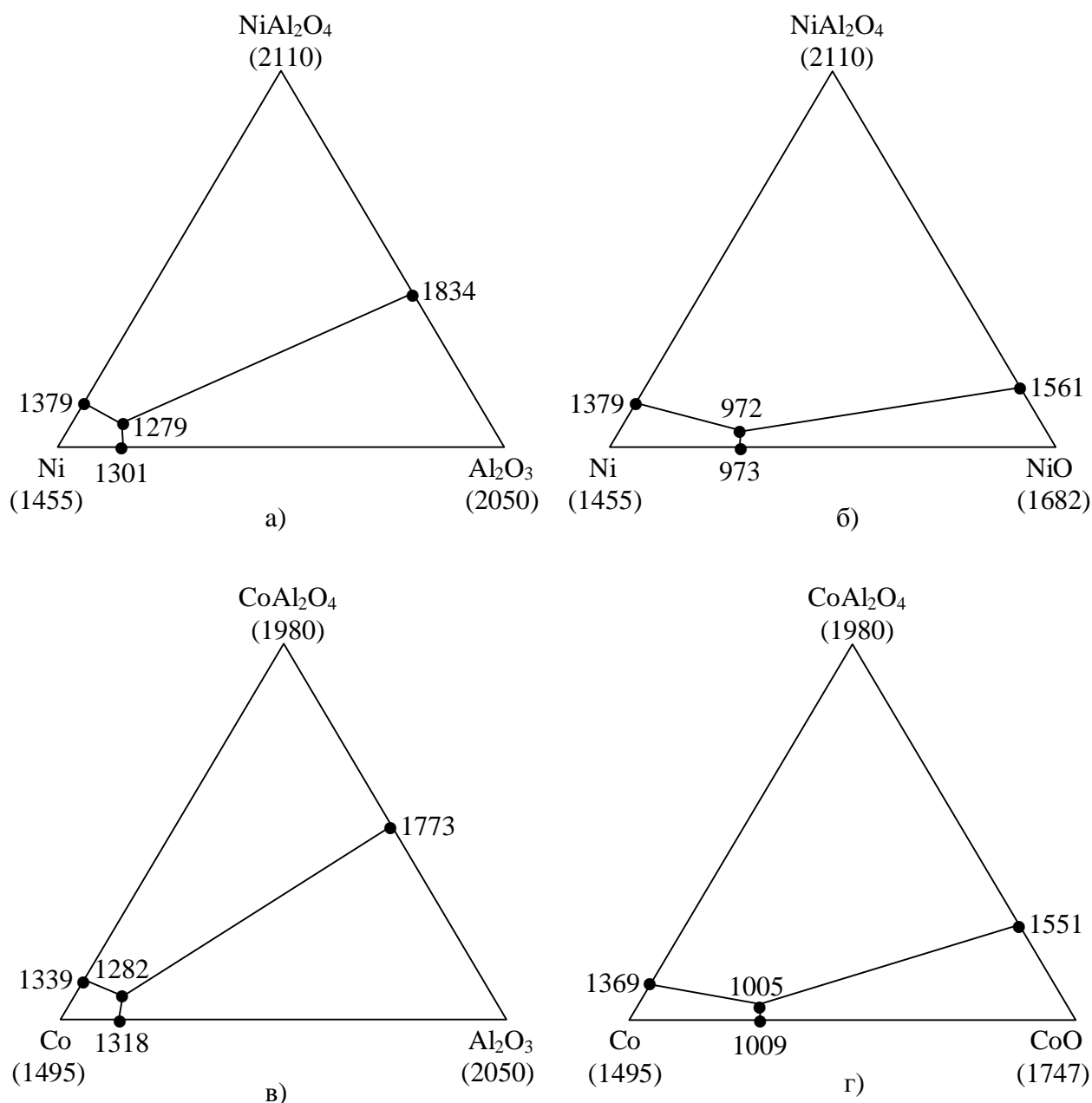


Рис. 4 – Кривые ликвидуса тройных сечений: а) Ni – Al₂O₃ – NiAl₂O₄; б) Ni – NiO – NiAl₂O₄; в) Co – Al₂O₃ – CoAl₂O₄; г) Co – CoO – CoAl₂O₄.

Таким образом, на основании проведенных расчетов установлено, что для получения композиционных материалов с металлической никелевой или кобальтовой матрицей и корундовым волокном оптимальными являются области трехкомпонентных систем Ni – NiO – Al₂O₃ и Co – CoO – Al₂O₃, ограниченные соединениями (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄) – Al₂O₃.

Список литературы: 1. Карпинос Д.М. Композиционные материалы / Д.М. Карпинос. – К.: Наукова думка, 1985. – 592 с. 2. Петросян А.С. Порошковая металлургия и технология композиционных материалов / А.С. Петросян. – М.: Изд-во А.С. Петросян, 2007. – 240 с. 3. Батаев А.А. Композиционные материалы / А.А. Батаев, В.А. Батаев. – М.: Логос, 2006. – 400 с. 4. Шевченко А.А. Физикохимия и ме-

ханика композиционных материалов / *А.А. Шевченко*. – М.: Профессия, 2010. – 224 с. **5.** *Гусев Б.В.* Формирование структуры композиционных материалов и их свойства / [*Б.В. Гусев, В.И. Кондращенко, Б.П. Маслов, А.С. Файбусович*]. – М.: Научный мир, 2006. – 560 с. **6.** *Сидоренко Ю.Н.* Конструкционные и функциональные волокнистые композиционные материалы / *Ю.Н. Сидоренко*. – Томск: Изд-во ТГУ, 2006. – 107 с. **7.** *Epstein L.F.* Binary mixture of UO_2 on other oxides / *L.F. Epstein, W.H. Howland* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1953. – Vol. 36, № 10. – P. 334 – 335. **8.** *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / *В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян*. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. **9.** *Третьяков Ю.Д.* Твердофазные реакции / *Ю.Д. Третьяков*. – М.: Химия, 1978. – 360 с.

References: **1.** *Karpinos D.M.* Compositions materials / *D.M. Karpinos*. – K.: Naukova dumka, 1985. – 592 p. **2.** *Petrosjan A.S.* Powder metallurgy and compositions materials technology / *A.S. Petrosjan*. – M.: Ph A.S. Petrosjan, 2007. – 240 p. **3.** *Bataev A.A.* Compositions materials / *A.A. Bataev, V.A. Bataev*. – M.: Logos, 2006. – 400 p. **4.** *Shevchenko A.A.* Physical chemistry and mechanics of compositions materials / *A.A. Shevchenko*. – M.: Professija, 2010. – 224 p. **5.** *Gusev B.V.* Formation of compositions materials structure and their properties / [*B.V. Gusev, V.I. Kondrashenko, B.P. Maslov, A.S. Fajvusovitch*]. – M.: Nauchnyj mir, 2006. – 560 p. **6.** *Sidorenko Y.N.* Structural and functional fiber compositions materials / *Y.N. Sidorenko*. – Tomsk: Ph TSU, 2006. – 107 p. **7.** *Epstein L.F.* Binary mixture of UO_2 on other oxides / *L.F. Epstein, W.H. Howland* // *J. Amer. Ceram. Soc.* – 1953. – Vol. 36, № 10. – P. 334 – 335. **8.** *Babushkin V.I.* Thermodynamics of silicates / *V.I. Babushkin, H.I. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosjan*. – M.: Stroyizdat, 1986. – 408 p. **9.** *Tretjakov Y.D.* Solid state reactions / *Y.D. Tretjakov*. – M.: Himija, 1978. – 360 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 22.05.14

УДК 669.018.95

Оцінка температур служби композиційних матеріалів з кобальтовою або нікелевою матрицею та корундовим волокном / *М.М. ІВАШУРА* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 34 – 40. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті наведені результати розрахунку температур та складів евтектик в композиційних матеріалах з кобальтовою або нікелевою металевою матрицею та корундовим волокном. Установлено субсолідусну будову трикомпонентних систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ та $Co - CoO - Al_2O_3$. Наведені графічні зображення евтектичних бінарних та потрійних систем. Установлено, що для отримання композиційних матеріалів з металевою нікелевою або кобальтовою матрицею та корундовим волокном оптимальними є області трикомпонентних систем $Ni - NiO - Al_2O_3$ та $Co - CoO - Al_2O_3$, обмежені сполуками $(Ni, Co) - (NiAl_2O_4, CoAl_2O_4) - Al_2O_3$.

Ключові слова: температура служби, евтектика, трикомпонентна система, переріз, композиційний матеріал, металічна матриця, кобальт, нікель.

UDC 669.018.95

Rating service temperature composites with cobalt or nickel matrix and fiber corundum / *M. IVASHURA* // Visnyk NTU «KhPI». – 2012. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 34 – 40. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

The article presents the results of calculations of temperatures and compositions of eutectics in composite materials with cobalt or nickel metal matrix and fiber corundum. Set subsolidus structure ternary

systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃. Diagrams on eutectic binary and ternary systems are presents. Found that for the production of composite materials with metallic nickel or cobalt matrix and fiber corundum are optimal area ternary systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃, limited compounds (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄) – Al₂O₃.

Keywords: service temperature, eutectic, ternary system, section, composition's material, metal matrix, cobalt, nickel.

УДК 663.812

Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

С.Н. БЫКАНОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.А. ЛИТВИНЕНКО, асс., НТУ «ХПИ»,

Б.Д. ДАНИЛЬЧУК, студ., НТУ «ХПИ»

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ САХАРНОГО СИРОПА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КВАСА

Описаны способы получения одного из наиболее распространенного полуфабриката пищевой промышленности – сахарного сиропа. Предложена технологическая схема получения сахарного сиропа при производстве кваса, основным элементом которой является сироповарочный аппарат. Описаны технологические стадии производства. Рекомендован выбор оборудования для варки сахарного сиропа.

Ключевые слова: сахарный сироп, сахар, сироповарочный аппарат, выпаривание, квас.

Сахарный сироп повсеместно используется в пищевой промышленности. В технологии производства газированных фруктовых напитков он применяется для изготовления купажей, товарных сиропов и квасов брожения. В технологии производства кондитерских изделий сиропом пропитывают коржи бисквитных тортов, ромовые бабы, пирожные и т.д. При производстве ликероводочных изделий ему принадлежит важная роль в формировании вкуса: придает напиткам сладость, смягчает вкус, способствует ассимиляции ароматических веществ, а кремам и ликерам придает свойственную им вязкость [1, 2]. Сахарный сироп представляет собой концентрированный водный раствор сахара, содержание которого составляет 50 – 65 г на 100 г сиропа. Варят его в эмалированных, медных или изготовленных из нержавеющей стали котлах, снабженных мешалками.

Существуют два способа приготовления сахарного сиропа: горячий и холодный.

© Е.И. Литвиненко, С.Н. Быканов, А.А. Литвиненко, Б.Д. Данильчук, 2014

systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃. Diagrams on eutectic binary and ternary systems are presents. Found that for the production of composite materials with metallic nickel or cobalt matrix and fiber corundum are optimal area ternary systems Ni – NiO – Al₂O₃ and Co – CoO – Al₂O₃, limited compounds (Ni, Co) – (NiAl₂O₄, CoAl₂O₄) – Al₂O₃.

Keywords: service temperature, eutectic, ternary system, section, composition's material, metal matrix, cobalt, nickel.

УДК 663.812

Е.И. ЛИТВИНЕНКО, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

С.Н. БЫКАНОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,

А.А. ЛИТВИНЕНКО, асс., НТУ «ХПИ»,

Б.Д. ДАНИЛЬЧУК, студ., НТУ «ХПИ»

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ САХАРНОГО СИРОПА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КВАСА

Описаны способы получения одного из наиболее распространенного полуфабриката пищевой промышленности – сахарного сиропа. Предложена технологическая схема получения сахарного сиропа при производстве кваса, основным элементом которой является сироповарочный аппарат. Описаны технологические стадии производства. Рекомендован выбор оборудования для варки сахарного сиропа.

Ключевые слова: сахарный сироп, сахар, сироповарочный аппарат, выпаривание, квас.

Сахарный сироп повсеместно используется в пищевой промышленности. В технологии производства газированных фруктовых напитков он применяется для изготовления купажей, товарных сиропов и квасов брожения. В технологии производства кондитерских изделий сиропом пропитывают коржи бисквитных тортов, ромовые бабы, пирожные и т.д. При производстве ликероводочных изделий ему принадлежит важная роль в формировании вкуса: придает напиткам сладость, смягчает вкус, способствует ассимиляции ароматических веществ, а кремам и ликерам придает свойственную им вязкость [1, 2]. Сахарный сироп представляет собой концентрированный водный раствор сахара, содержание которого составляет 50 – 65 г на 100 г сиропа. Варят его в эмалированных, медных или изготовленных из нержавеющей стали котлах, снабженных мешалками.

Существуют два способа приготовления сахарного сиропа: горячий и холодный.

© Е.И. Литвиненко, С.Н. Быканов, А.А. Литвиненко, Б.Д. Данильчук, 2014

При варке горячим способом процесс получения сахарного сиропа включает следующие технологические операции: растворение сахара в воде, кипячение водного сахарного раствора, фильтрация и охлаждение сиропа. Если готовят инвертированный сахарный сироп, то к указанным операциям добавляется еще одна – инвертирование сахарозы.

Варят сироп следующим образом: в котел заливают необходимое количество воды и доводят её до кипения. Не прекращая нагревания, при перемешивании в котел загружают требуемую порцию сахара. После полного растворения сахара раствору дают вскипеть, снимая образующуюся на его поверхности пену. Удалив пену, раствор при непрерывном перемешивании кипятят не менее 30 мин для уничтожения слизиобразующих бактерий и до получения необходимой концентрации сиропа, готовность которого определяют с помощью рефрактометра по концентрации в нем сахара (не более 60 – 65% масс). Длительное кипячение приводит к частичному разложению сахарозы, которое влечет за собой карамелизацию и пожелтение или побурение сиропа.

При достижении заданной концентрации варку прекращают и сироп в горячем состоянии подают на фильтрацию, используя фильтры различных конструкций (периодического или непрерывного действия). На заводах небольшой мощности для фильтрации сиропа применяют простейшие мешочные фильтры. В качестве фильтрующих материалов используют бумажную фильтр-массу, белую фланель, сукно, шелковое или капроновое полотно. Более совершенную конструкцию имеют сетчатые и рамные фильтры.

После фильтрации сахарный сироп охлаждают рассолом или водой в теплообменниках различных конструкций и перекачивают в емкости для хранения. С точки зрения получения стерильного продукта наилучшим является получение сиропа горячим способом с кипячением, срок хранения такого сиропа около 20 суток.

Холодный способ приготовления сахарного сиропа. Заключается в растворении сахара в воде без нагревания. С экономической точки зрения холодный способ приготовления сахарного сиропа наиболее рационален. Однако полученный сироп должен быть подвергнут обеспложивающей фильтрации или обеззараживанию на бактерицидных установках.

Обеспложивающая фильтрация – это фильтрация абсолютно прозрачного пищевого продукта через специальный материал, задерживающий микробы. Этот фильтрующий материал изготавливается в виде пластин, называемых

СФ (стерилизующий фильтр). Таким образом, сущность обеспложивающей фильтрации заключается в механическом отделении микроорганизмов от продукта. Положительной особенностью стерилизующей фильтрации как метода консервирования является возможность сохранить пищевой продукт «холодным» способом, т. е. без тепловой стерилизации.

После фильтрования сахарный сироп охлаждают рассолом или холодной водой в теплообменниках до температуры 10 – 20 °С и перекачивают в емкости для хранения. Срок хранения сиропа не более 2 суток.

В целях снижения себестоимости производства, при варке сахарного сиропа часто используют сахаросодержащие отходы (снятая при варке сиропа пена, бракованная продукция, промывные воды, собранные из мешков остатки сахара), которые имеют различную кислотность, цветность и содержат ароматические вещества. Их растворяют в воде в соотношении 1 : 3 и фильтруют. Фильтрат используют при последующих варках сиропа.

На заводах безалкогольных напитков используют также жидкий рафинированный сахар, доставляемый в специализированных цистернах с сахарных заводов. В 100 г раствора содержится 65 г сахара. Из цистерн жидкий сахар перекачивают через сетчатые ловушки и противоточные теплообменники в сборники для хранения. В дальнейшем жидкий сахар используют как сахарный сироп.

Предложена следующая технологическая схема получения сахарного сиропа при производстве кваса, которая представлена на рисунке.

Сахар-песок норией 1 подают в сборник 2, откуда он направляется на весы 3. Питьевая отфильтрованная вода поступает в сборник-мерник 4, а затем в сироповарочный аппарат 5.

Типовой сироповарочный аппарат представляет собой закрытый стальной резервуар цилиндрической формы со сферическим днищем [3, 4]. Изготавливают его из стали или чугуна и защищают от коррозии эмалью, футеруют плитками или гуммируют. Аппарат снабжен паровой рубашкой с патрубками для подвода пара и отвода конденсата и мешалкой с верхним приводом, предназначенной для размешивания и растворения содержимого. В крышке реактора имеется люк с задвижкой для загрузки сахара из бункера, а также патрубок для залива воды и вытяжная труба для отвода водяных паров. Для спуска сиропа служит нижний патрубок.

Включают мешалку сироповарочного аппарата и загружают сахар, медленно растворяя его.

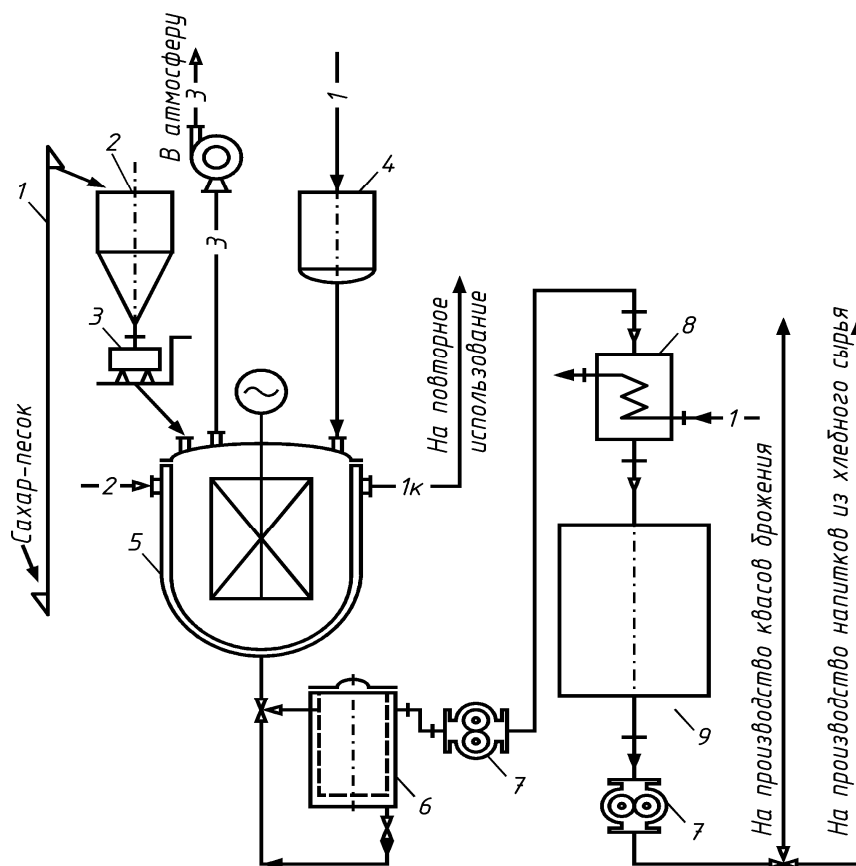


Рисунок – Технологическая схема получения сахарного сиропа. Условные обозначения: 1 – вода; 2 – пар; 3 – воздух; 1к – конденсат.

При растворении кристаллических веществ, когда вязкость системы $\mu \leq 0,1$ Па·с, применяют пропеллерную мешалку [5]. Пропеллерная мешалка используется для вязких жидкостей, считается наиболее эффективной, если необходима значительная циркуляция в аппарате при минимальном расходе механической энергии. За счет насосного эффекта она создает осевую циркуляцию смеси и легко поднимает твердые частицы со дна сосуда. Пропеллерная мешалка вполне пригодна для процесса растворения сахара.

Сироп доводят до температуры 100 °С и кипятят. При этом выпаривается необходимое количество воды, и концентрация сиропа увеличивается. Для обогрева аппарата используют греющий пар. После кипячения (выпаривания) сироп фильтруют через сетчатый фильтр 6. Отфильтрованный горячий сахарный сироп с концентрацией 60 – 65 % шестеренным насосом 7 подают на охлаждение в змеевиковый теплообменник 8. Охлажденный до температуры 10 °С сахарный сироп поступает в сборник-мерник 9 и далее направляется на приготовление квасов брожения или на производство напитков из хлебного сырья. Сохраняют сироп в алюминиевых или эмалированных сборниках различных типов. Сборники для сиропа одновременно выполняют роль напор-

них емкостей и мерников, поэтому они оборудованы измерительными стеклянными трубками. Емкость сборников рассчитывается на двухсуточную потребность завода в сиропе.

Список литературы: 1. Білецька Л.З. Процеси і апарати харчових виробництв: методичні вказівки та завдання для курсового проектування для студентів базового напрямку 6.0917 “Харчова технологія та інженерія” / Л.З. Білецька, Я.М. Ханік, В.М. Атаманюк. – Львів: Видавництво Національного університету “Львівська політехніка”, 2004. – 24 с. 2. Ковальская Л. П. Технология пищевых производств / Л.П. Ковальская, И.С. Шуб, Г.М. Мелькина; под ред. Л.П. Ковальской. – М.: Колос, 1999. – 752 с. 3. Тепло- и массообменные аппараты и установки промышленных предприятий : учебное пособие по курсовому проектированию и самостоятельной работе студентов / Под ред. Б. А. Левченко. – Х.: ХГПУ, 1999. – 420 с. 4. Иоффе И.Л. Проектирование процессов и аппаратов химической технологии: учебник для техникумов / И.Л. Иоффе. – Л.: Химия, 1991. – 352 с. 5. Основные процессы и аппараты химической технологии: пособие по проектированию / Под ред. Ю.И. Дытнерского. – М.: Химия, 1991. – 493 с.

References: 1. Bilecika L.Z. Processes and apparatus of food industry: methodic guideline and exercises for course projects for base student 6.0917 "Food industry and engineering" / L.Z. Bilecika, Y.M. Hanik, V.M. Atamanyuk. – Lviv: Vidavnictvo Nacionalinogo universitetu "Lvivska politechnika", 2004. – 24 p. 2. Kovaliskaya L.P. Technology food production / L.P. Kovaliskaya, I.S. Shub, G.M. Melkina. – M.: Ear, 1999. – 752 p. 3. The Heat- and mass devices and installation industrial enterprise: scholastic allowance on course designing and independent work student / under red. V.A. Levchenko. – H.: HGPU, 1999. – 420 p. 4. Ioffe I.L. Designing the processes and device to chemical technology: textbook for technical school / I. L. Ioffe. – L.: Chemistry, 1991. – 352 p. 5. The main processes and devices to chemical technology: allowance on designing / under red. Y.I. Dytnerskogo. – M.: Chemistry, 1991. – 493 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 24.04.2014

УДК 663.812

Технологія получения сахарного сиропу при производстве кваса / Е.І. ЛИТВИНЕНКО, С.Н. БЫКАНОВ, А.А. ЛИТВИНЕНКО, Б.Д. ДАНИЛЬЧУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 40 – 45. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено методи отримання одного із найбільш розповсюдженого напівфабрикату харчової промисловості – цукрового сиропу. Запропоновано технологічну схему отримання цукрового сиропу при виробництві квасу, основним елементом якої є сироповарочний апарат. Наведено технологічні стадії виробництва. Рекомендовано вибір обладнання для варки цукрового сиропу.

Ключові слова: цукровий сироп, цукор, сироповарочний апарат, випарювання, квас.

UDC 663.812

Sugar syrup technology for kvass production / E.I. LITVINENKO, S.N. BYKANOV, A.A. LITVINENKO, B.D. DANILCHUK // Vestnik NTU “KhPI” – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 40 – 45. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The methods of sugar syrup production as one of the most widespread half-finished item of food industry were shown. The process flowsheet of sugar syrup production on kvass obtaining was proposed, which main element is syrup pan. Technological stages of production were described. Choice of the equipment to sugar syrup brew was recommended.

Key words: sugar syrup, sugar, syrup pan, technological scheme, evaporation, kvass.

УДК 621.926.5:539.215

Ю.В. НАУМЕНКО, докт. техн. наук, доц., НУВГП, Рівне

МОДЕЛЮВАННЯ ТРИФАЗНОГО РЕЖИМУ РУХУ ВНУТРІШНЬОКАМЕРНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ БАРАБАННОГО МЛИНА

У статті розглянуто задачу моделювання картин руху внутрішньокамерного завантаження барабанного млина. Застосовано аналітико-експериментальний метод досліджень. Візуалізація отриманих картин руху засвідчує хорошу збіжність результатів розрахунку із експериментальними даними.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, трифазний режим руху, зсувний шар, поверхня ковзання, профіль швидкості, картина руху, візуалізація, моделювання.

Існуючі методики розрахунку робочих процесів барабанних млинів базуються на гіпотезі про двофазний водоспадний режим руху завантаження в робочій камері [1].

Проте реальним режимом є трифазний при виникненні третьої зсувної зони руху, де і здійснюється основний процес подрібнення.

Однак отримані низкою авторів [2] результати моделювання трифазного або змішаного режиму (рис. 1) не дозволили прогнозувати поведінку завантаження в камері.

За мету роботи було поставлено побудову моделі та візуалізацію картин трифазного режиму руху завантаження у поперечному перерізі камери.

Було прийнято уточнену трифазну схему руху завантаження в перерізі обертової зі швидкістю ω камери, що містить тверdotільну зону I, зону невідного падіння II та зону зсувного шару III (рис. 2).

Подрібнення переважно ударною дією реалізується на межі ВС переходу між другою та третьою зонами. Основний процес здрібнення переважно стиранням відбувається у верхній частині третьої зони при швидкій течії із значним зсувним градієнтом.

© Ю.В. Науменко, 2014

The methods of sugar syrup production as one of the most widespread half-finished item of food industry were shown. The process flowsheet of sugar syrup production on kvass obtaining was proposed, which main element is syrup pan. Technological stages of production were described. Choice of the equipment to sugar syrup brew was recommended.

Key words: sugar syrup, sugar, syrup pan, technological scheme, evaporation, kvass.

УДК 621.926.5:539.215

Ю.В. НАУМЕНКО, докт. техн. наук, доц., НУВГП, Рівне

МОДЕЛЮВАННЯ ТРИФАЗНОГО РЕЖИМУ РУХУ ВНУТРІШНЬОКАМЕРНОГО ЗАВАНТАЖЕННЯ БАРАБАННОГО МЛИНА

У статті розглянуто задачу моделювання картин руху внутрішньокамерного завантаження барабанного млина. Застосовано аналітико-експериментальний метод досліджень. Візуалізація отриманих картин руху засвідчує хорошу збіжність результатів розрахунку із експериментальними даними.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, трифазний режим руху, зсувний шар, поверхня ковзання, профіль швидкості, картина руху, візуалізація, моделювання.

Існуючі методики розрахунку робочих процесів барабанних млинів базуються на гіпотезі про двофазний водоспадний режим руху завантаження в робочій камері [1].

Проте реальним режимом є трифазний при виникненні третьої зсувної зони руху, де і здійснюється основний процес подрібнення.

Однак отримані низкою авторів [2] результати моделювання трифазного або змішаного режиму (рис. 1) не дозволили прогнозувати поведінку завантаження в камері.

За мету роботи було поставлено побудову моделі та візуалізацію картин трифазного режиму руху завантаження у поперечному перерізі камери.

Було прийнято уточнену трифазну схему руху завантаження в перерізі обертової зі швидкістю ω камери, що містить тверdotільну зону I, зону невідного падіння II та зону зсувного шару III (рис. 2).

Подрібнення переважно ударною дією реалізується на межі ВС переходу між другою та третьою зонами. Основний процес здрібнення переважно стиранням відбувається у верхній частині третьої зони при швидкій течії із значним зсувним градієнтом.

© Ю.В. Науменко, 2014

Здрібнення переважно роздавлюванням виникає у нижній частині третьої зони при сповільненні потоку.

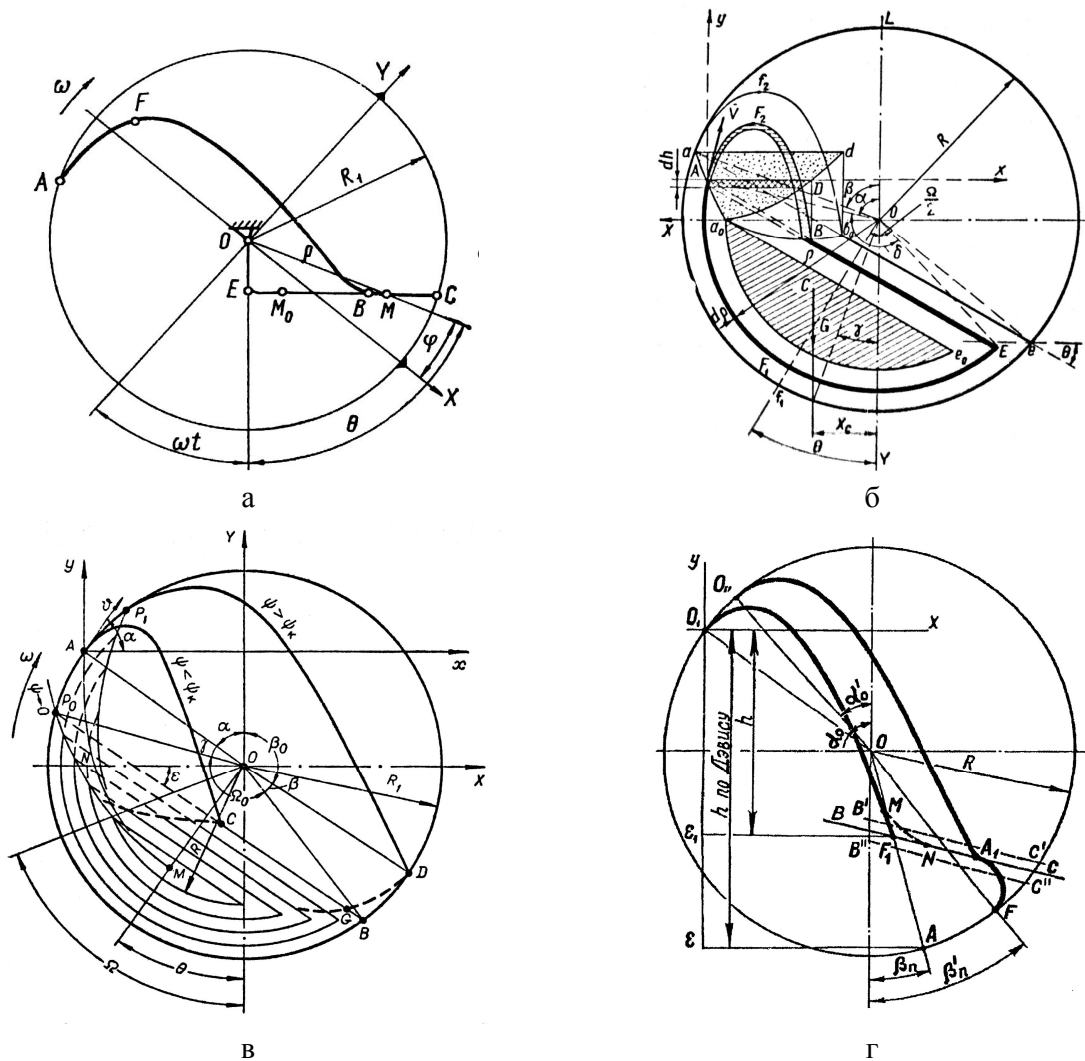


Рис. 1 – Схеми картин руху завантаження при змішаному режимі: а – за Маляровим П.В., б – за Юдахиним М.М., в – за Морозовим С.Ф., г – за Матієюю В.М.

Поведінка завантаження робочої камери барабана описується пластичною реологічною моделлю двовимірного руху зернистого середовища:

$$F_x - \frac{g}{\gamma} \left(\frac{\partial \sigma_x}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial y} \right) = \frac{\partial V_x}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_x}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_x}{\partial y};$$

$$F_y - \frac{g}{\gamma} \left(\frac{\partial \sigma_y}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial x} \right) = \frac{\partial V_y}{\partial t} + V_x \frac{\partial V_y}{\partial x} + V_y \frac{\partial V_y}{\partial y};$$

$$(\sigma_x - \sigma_y)^2 + 4\tau_{xy}^2 = (\sigma_x + \sigma_y + 2k \cdot ctg\varphi)^2 \sin^2 \varphi;$$

$$\frac{\partial V_x}{\partial x} + \frac{\partial V_y}{\partial y} = 0; \quad \frac{2\tau_{xy}}{\sigma_x - \sigma_y} = \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{V_y}{V_x} - \frac{V_x}{V_y} \right) \pm \operatorname{tg} \varphi}{1 \mp \frac{1}{2} \left(\frac{V_y}{V_x} - \frac{V_x}{V_y} \right) \operatorname{tg} \varphi};$$

де x, y – координати; F_x, F_y – проекції масових сил; $\sigma_x, \sigma_y, \tau_{xy}=\tau_{yx}$ – компоненти тензора напружень; V_x, V_y – проекції вектора швидкостей; φ – кут внутрішнього тертя; k – коефіцієнт зчеплення; γ – об'ємна вага середовища; t – час; g – гравітаційне прискорення.

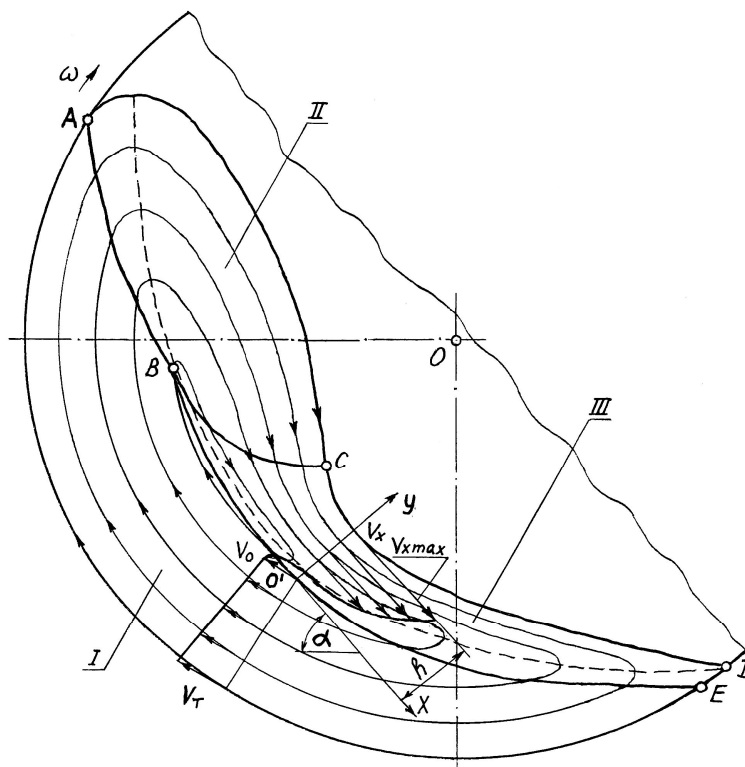


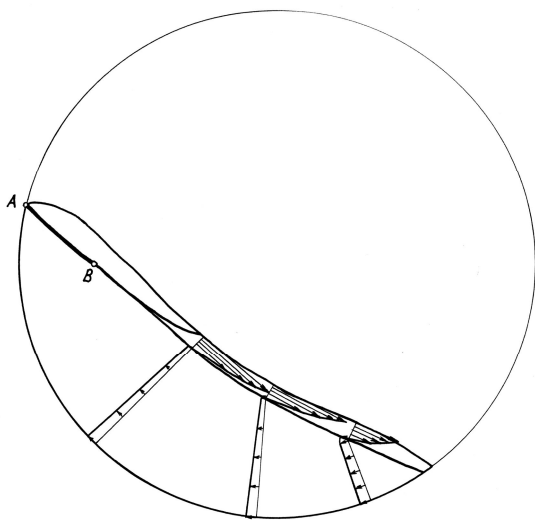
Рис. 2 – Схема трифазного режиму руху завантаження.

На основі розрахунку напружено-деформованого стану завантаження було розв'язано задачі про визначення поверхні ковзання при переході між першою та другою зонами та кінематичних параметрів руху зсувного шару в третій зоні [3].

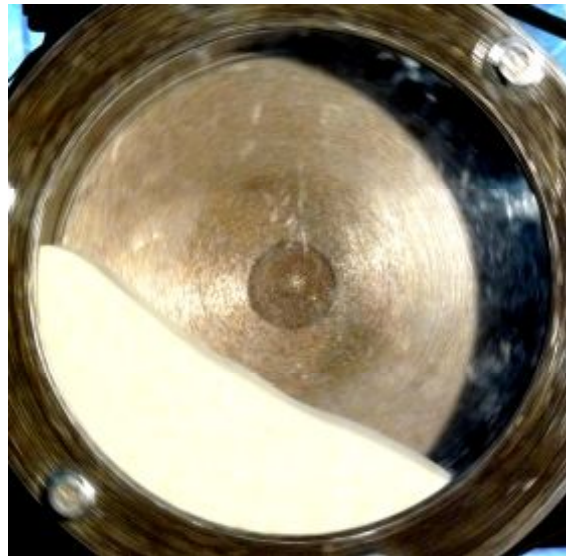
Для чисельного визначення картин руху було застосовано аналітико-експериментальний метод, який полягав у розрахунку параметрів на основі одержаних аналітичних залежностей із урахуванням експериментальних даних.

Як приклад розрахунку на рис 3 – 7 наведено отримані розрахункові ка-

ртини руху завантаження із виділеними поверхнями переходу зон АВ та епюрами швидкостей у декількох перерізах зсувного шару і твердотільної зони та відповідні фотографії картини руху для п'яти випадків роботи млинів.

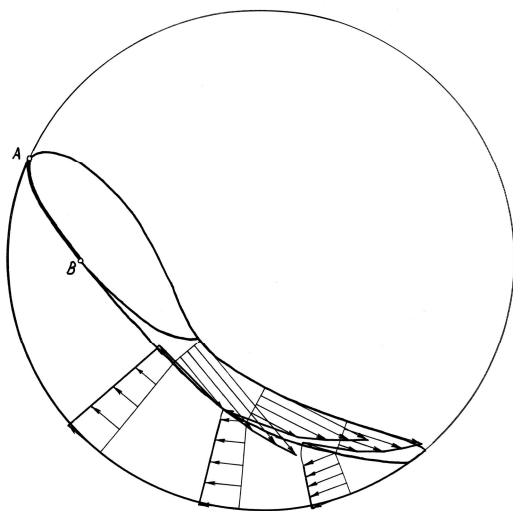


а



б

Рис. 3 – Розрахункова (а) та експериментальна (б) картини руху завантаження при $\psi_{\omega}=0,1$, $\kappa=0,25$, $d/D=0,0024$ та гладкій камері.



а



б

Рис. 4 – Розрахункова (а) та експериментальна (б) картини руху завантаження при $\psi_{\omega}=0,4$, $\kappa=0,3$, $d/D=0,01$ та гладкій камері.

Картини розташовано за зростанням відносної швидкості обертання ψ_{ω} та ступеня заповнення κ , при середньому діаметрі молотків d та діаметрі камери D .

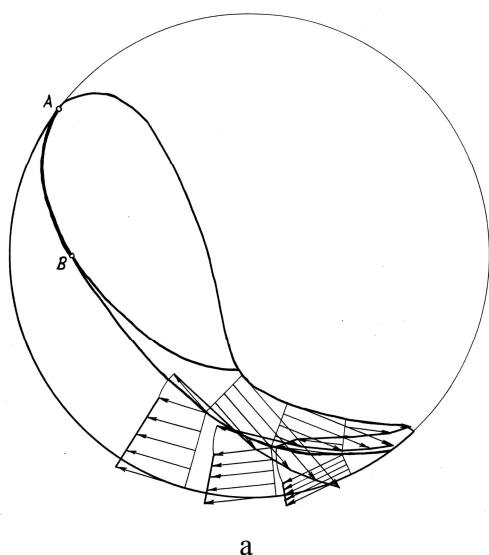


Рис. 5 – Розрахункова (а) та експериментальна (б) картини руху завантаження при $\psi_{\omega} = 0,75$, $\kappa = 0,35$, $d/D = 0,026$ та гладкій камері.

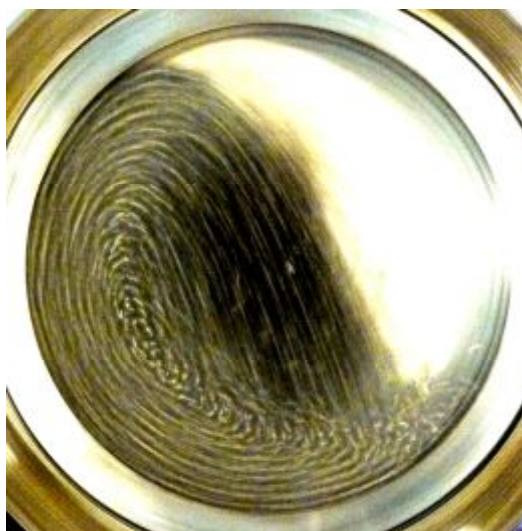
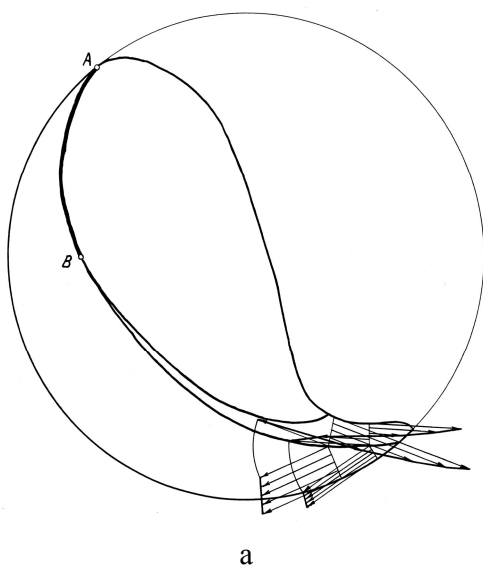
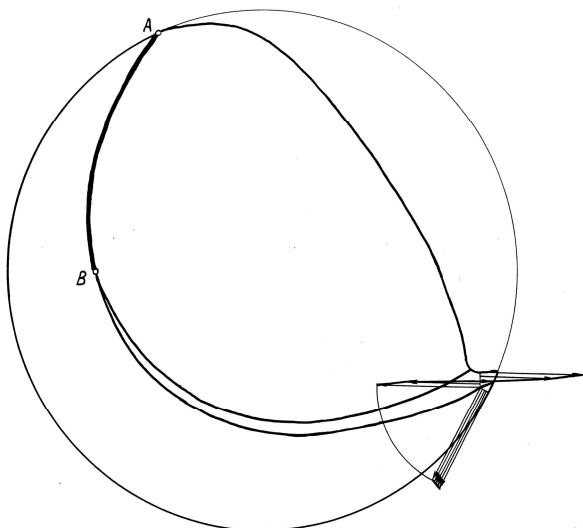


Рис. 6 – Розрахункова (а) та експериментальна (б) картини руху завантаження при $\psi_{\omega} = 0,9$, $\kappa = 0,4$, $d/D = 0,022$ та хвильовій камері.

Значення ординат епюр швидкості зсувного шару оцінювалось за величиною лінійної швидкості поверхні камери. Масштаб швидкості для всіх картин руху – однаковий.

Порівняння картин засвідчує близькість положення вільної поверхні та меж зон руху завантаження для розрахункових та експериментальних результатів.

На рис. 8 зображено положення поверхні зсування завантаження, отримані за допомогою розрахунку та експерименту для попередніх п'яти картин руху. Розбіжність результатів не перевищує 13 %.



а



б

Рис. 7 – Розрахункова (а) та експериментальна (б) картини руху завантаження при $\psi_\omega = 1,05$, $\kappa = 0,45$, $d/D = 0,0024$ та гладкій камері.

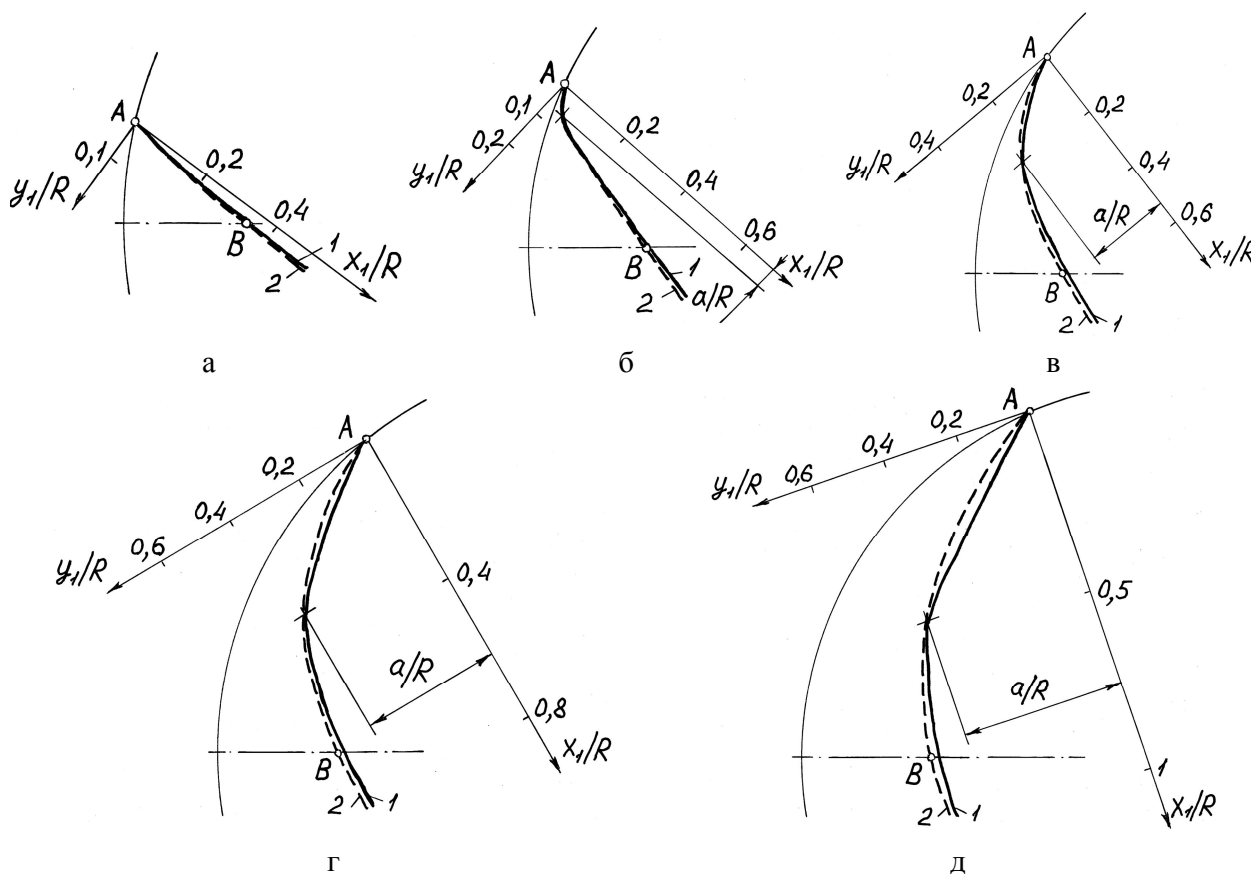


Рис. 8 – Положення поверхні зсування завантаження: 1 – розрахунок, 2 – експеримент; при $\psi_\omega = 0,1$, $\kappa = 0,25$, $d/D = 0,0024$ та гладкій камері (а); при $\psi_\omega = 0,4$, $\kappa = 0,3$, $d/D = 0,01$ та гладкій камері (б); при $\psi_\omega = 0,75$, $\kappa = 0,35$, $d/D = 0,026$ та гладкій камері (в); при $\psi_\omega = 0,9$, $\kappa = 0,4$, $d/D = 0,022$ та хвильовій камері (г); при $\psi_\omega = 1,05$, $\kappa = 0,45$, $d/D = 0,0024$ та гладкій камері (д).

На рис. 9 наведено розрахункові та експериментальні профілі швидкості зсувного шару для попередніх п'яти картин руху. Розбіжність між ними не перевищує 11 %.

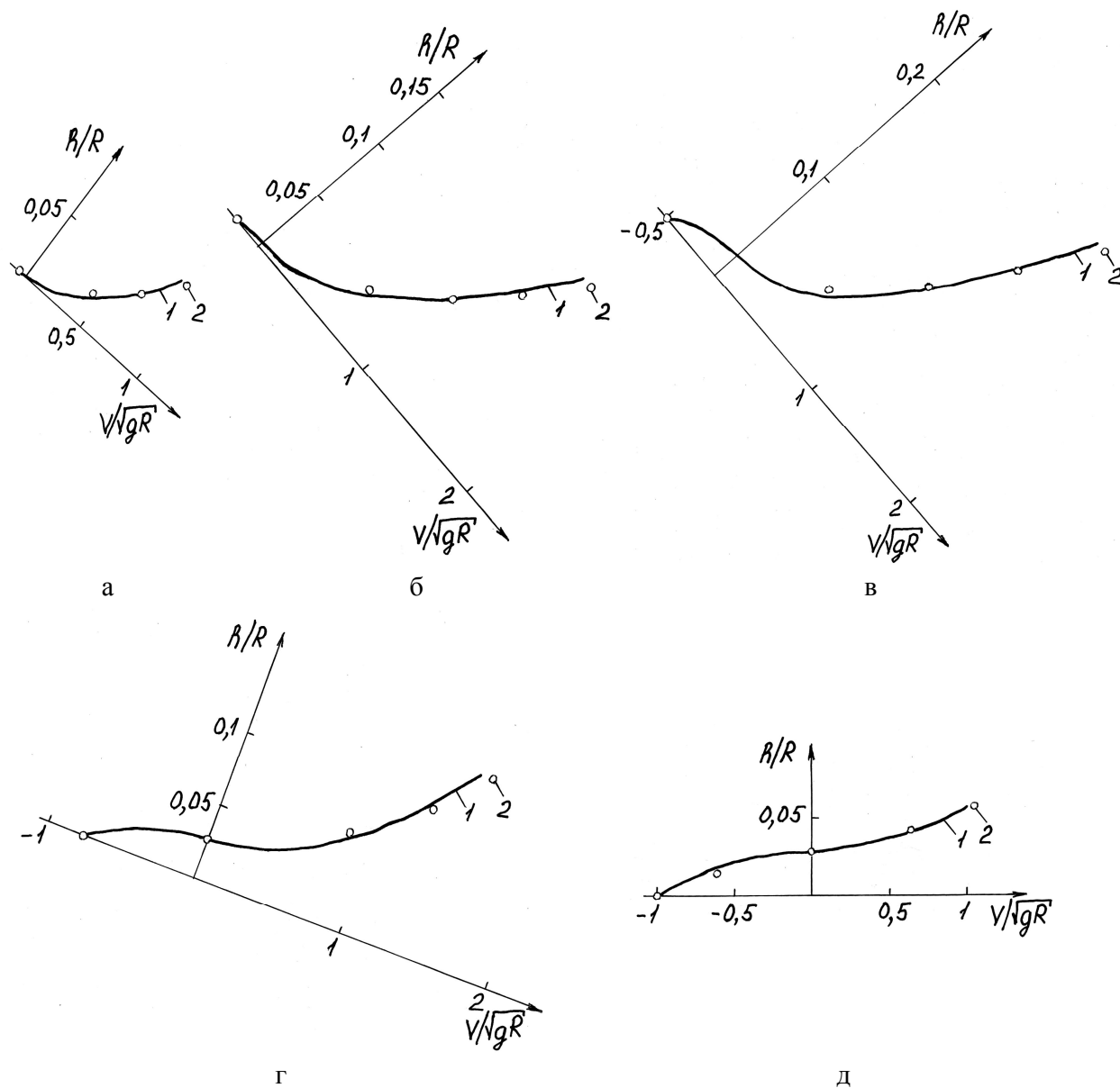


Рис. 9 – Профіль швидкості зсувного шару завантаження (позначення за рис. 7)

Таким чином, порівняльний візуальний аналіз картин руху завантаження, отриманих за допомогою розрахунку на основі трифазного режиму руху, демонструє хорошу збіжність із експериментальними даними. Розбіжність для положення поверхні зсування та профілю швидкості зсувного шару не перевищує 11 – 13 %.

Список літератури: 1. Андреев С.Е. Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / С.Е. Андреев, В.А. Перов, В.В. Зверевич. – М.: Недра, 1980. – 415 с. 2. Маляров П.В. О движении

внешнего слоя шаров при смешанном режиме работы барабанных мельниц / П.В. Маляров, В.Ф. Степурин // Обогащение руд. – 1979. – № 2 (142). – С. 29 – 32. 3. Науменко Ю.В. Основы теории режимов работы барабанных млинів: монографія / Ю.В. Науменко. – Рівне: Видавництво СПД Зелент О.І., 2009. – 282 с.

References: 1. *Andreev S.E.* Crushing, grinding and screening of minerals shallow / *S.E. Andreev, V.A. Perov, V.V. Zverevich.* – М.: Nedra, 1980. – 415 p. 2. *Maljarov P.V.* On the motion of the outer layer of balls in mixed mode tumbling mills / *P.V. Maljarov, V.F. Stepurin* // *Obogashhenie rud.* – 1979. – № 2 (142). – P. 29 – 32. 3. *Naumenko Ju.V.* Basic theory of operating modes of tumbling mills: monograph / *Ju.V. Naumenko.* – Rivne: Vidavnictvo SPD Zelent O.I., 2009. – 282 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 30.03.14

УДК 621.926.5:539.215

Моделювання трифазного режиму руху внутрішньокамерного завантаження барабанного млина / Ю.В. НАУМЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 52. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье рассмотрена задача моделирования картин движения внутрикамерной загрузки барабанной мельницы. Применен аналитико-экспериментальный метод исследований. Визуализация полученных картин движения свидетельствует о хорошей сходимости результатов расчета с экспериментальными данными.

Ключевые слова: барабанная мельница, внутрикамерная загрузка, трехфазный режим движения, сдвиговый слой, поверхность скольжения, профиль скорости, картина движения, визуализация, моделирование.

UDC 621.926.5:539.215

The tumbling mill intrachamber filling three-phase flow simulation / Yu.V. NAUMENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 45 – 52. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The paper considers the problem of tumbling mill intrachamber filling flow patterns simulation is considered. The analytical-experimental investigative techniques were used. The obtained flow patterns visualization corroborates a close relationship between the data were calculated and the experimental data.

Keywords: tumbling mill, intrachamber filling, three-phase flow, shifting layer, sliding surface, velocity profile, flow pattern, visualization, simulation.

О.А. ОВЧАРЕНКО, асп., НТУ «ХПИ»,

Н.Д. САХНЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.В. ВЕДЬ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»

ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ ФОЛЬГ, АРМИРОВАННЫХ НАНОРОЗМЕРНЫМ ОКСИДОМ

Предложен метод получения электролитических фольг на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия. Приведен способ диспергации упрочняющей фазы и показано повышение физико-механических свойств полученных фольг с ростом содержания в электролите неноразмерного оксида алюминия.

Ключевые слова: электролитические фольги, электролит, наноразмерный оксид, дисперсная фаза, гидрозоль оксида алюминия.

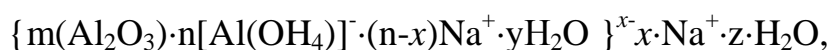
Создание наноструктурных композиционных покрытий и фольг является одним из ведущих технологических процессов в функциональной гальванотехнике. В настоящее время все больший интерес представляют материалы с улучшенными физико-химическими и физико-механическими свойствами, поскольку материалы с повышенными эксплуатационными свойствами находят широкое применение в различных отраслях промышленности. Получение композитов проводят комбинированием веществ различной природы, что позволяет значительно повысить такие функциональные свойства изделий, как износостойкость, жаро- и коррозионную стойкость, а также придать специфические технологические характеристики рабочим поверхностям деталей машин и инструментов. Поскольку медь является важным элементом многих технических систем, таких как строительство, энергетика, связь и транспорт, а обеспечение заданных характеристик изделий высокого конструкционного и технического уровня – актуальной задачей, представило интерес получение электролитических фольг с матрицей на основе меди, армированных наноразмерным оксидом алюминия [1, 2] с установлением структуры и прочностных характеристик.

Методика исследований. Композиционные фольги на основе меди получали методом гальванопластики на образцах из полированной нержавеющей стали X18H10T (AISI 304) в гальваностатическом режиме из дифосфатного электролита меднения состава, г/дм³: дифосфат калия 330 – 380, сульфат

© О.А.Овчаренко, Н.Д. Сахненко, М.В. Веды, 2014

меди 70 – 90, лимонная кислота 15 – 25 при плотности тока 2 – 3 А/дм², температуре 20 – 25 °С в течение 60 – 120 мин. Толщина исследуемых фольг составляла 20 – 50 мкм. Для получения фольг, включающих в состав матрицы частицы упрочняющей фазы, электролиты готовили добавлением к базовому электролиту 0,2 – 0,8 объема золя оксида алюминия, содержащего в пределах 4 – 4,6 г/дм³ дисперсной фазы наноразмерного оксида алюминия. Таким образом, содержание вторичной фазы в растворе электролита варьировалось от 1 до 2,5 г/дм³.

Гидрозоль оксида алюминия получали диспергированием высокотемпературной формы γ - Al₂O₃ в водном растворе при pH \geq 13 в течении 10 – 30 мин. с последующим декантированием коллоидного раствора. Диспергирование частиц оксида алюминия происходит за счет частичного химического растворения амфотерного оксида при pH \geq 13 с образованием гидроксокомплексов [Al(OH)₄]⁻, которые адсорбируясь на поверхности оксида алюминия, образуют коллоидную частицу вида



стабильность которых дополнительно обеспечивается тем, что для наноразмерных частиц броуновское движение конкурирует с седиментацией. Полученный таким способом материал является перспективным для синтеза композитов с улучшенными функциональными свойствами.

Изучение микроструктуры фольг проводили путем просвечивающей электронной микроскопии на микроскопе ЭМ-200 при ускоряющем напряжении 125 – 175 кВ. Для просвечивающей электронной микроскопии объекты получали путем последующего утонения исходных образцов на приборе ПТФ. Утонение производили попеременно с двух сторон в течении 5 – 10 сек. в зависимости от толщины образцов до появления первого отверстия. Снимки были получены на светлом поле, а так же с наведением темного поля для лучшей визуализации частиц оксида алюминия. Размер зерен определяли по электронномикроскопическим снимкам методом секущих. Для построения распределения зерен по размерам и расчета относительной площади, занимаемой зернами данного размера, измерялся средний диаметр каждого зерна. Физико-механические испытания фольг Cu – Al₂O₃ (микротвердость, предел текучести σ_T , предел прочности σ_B) проводили при комнатной температуре на машине для механических испытаний TIRAtest-2300 со скоростью сканирования 0,36 мм / мин.

Результаты и их обсуждения. По результатам измерений установлено, что введение в раствор электролита даже незначительного количества наноразмерных частиц оксида алюминия оказывает значительное воздействие на прочность полученных фольг. Упрочнение металла дисперсной фазой обусловлено тем, что образуются мелкие выделения второй фазы в матрице основного металла. Эти выделения могут иметь ту же самую или иную кристаллическую решетку, создавать поля напряжений, быть перерезаемыми или неперерезаемыми для дислокаций. В любом случае они создают дополнительные препятствия для движения дислокаций, вследствие чего значительно повышается прочность материала [3, 4].

Установлено, что зависимости прочностных характеристик от содержания вторичной фазы (рис. 1) носят нелинейный характер с выходом на асимптоту.

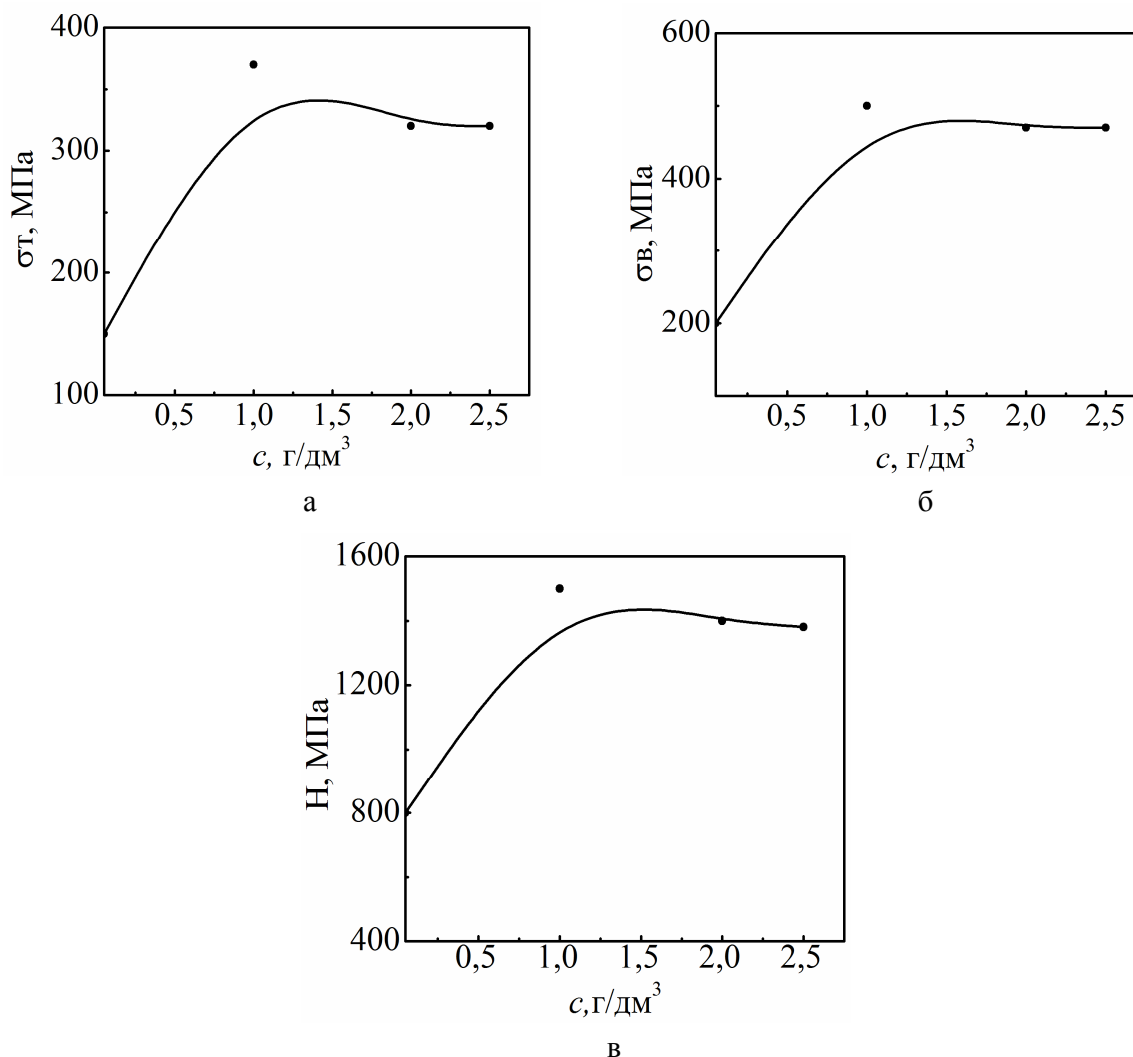


Рис. 1 – Зависимость предела текучести (а), предела прочности (б), и микротвердости (в) от содержания частиц Al_2O_3 в электролите.

Из концентрационных зависимостей прочностных характеристик видно, что при увеличении содержания наноструктурного оксида алюминия в электролите от 0,25 до 1,5 г/дм³ значение микротвердости увеличивается с 900 до 1500 МПа, предела текучести от 175 до 360 МПа, предела прочности от 250 до 500 МПа при незначительном снижении пластичности. Причина такого поведения композитов обусловлена присутствием частиц Al₂O₃, которые выступают в роли надежного препятствия движению дислокаций, что характерно для дисперсного механизма упрочнения по Оровану (огибание частиц второй фазы дислокациями) [5].

Полученные электронномикроскопические снимки свидетельствуют о наличии в составе медной матрицы частиц упрочняющей фазы, а также позволяют судить об изменении размера зерна меди, при включении в основу частиц допанта (рис. 2).

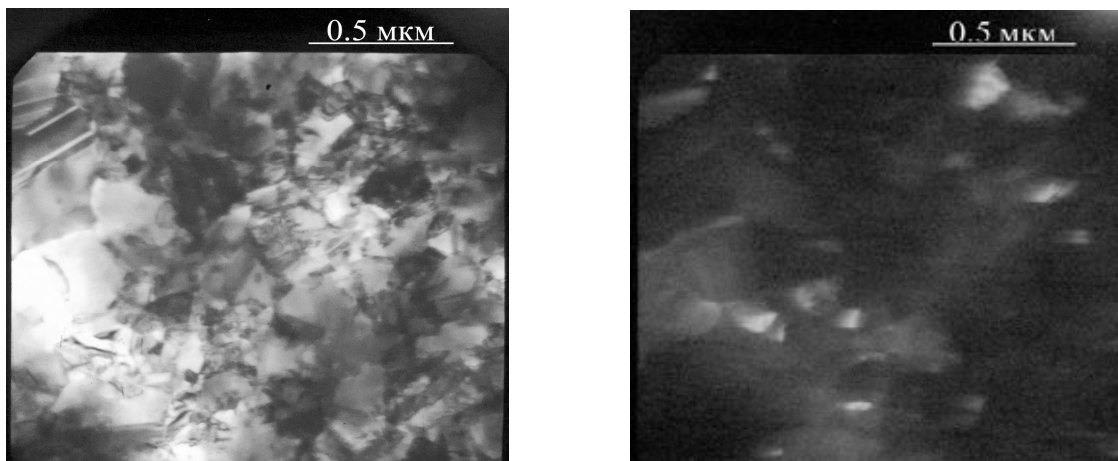


Рис. 2 – Микроструктура фольги Cu – Al₂O₃ (2 г/дм³), светлое и темное поле.

Средний размер зерна чистой меди составляет 5 – 7 мкм. При получении медных фольг с Al₂O₃ размер зерна меди уменьшился до 1 мкм. Частицы дисперсной фазы расположены как в зернах, так и по границам зерен, при этом сохраняется структура матрицы. Размер зерна имеет весьма существенное влияние на свойства металла – в практике уже давно замечено, что укрупнение зерна большей частью сопровождается понижением механических качеств металла, что находит объяснение в большем или меньшем развитии границ между зернами-кристаллами. Наличие границ зерен в поликристалле приводит к его упрочнению.

При определенном значении напряжения дислокации не могут перейти через границу в другое зерно и начинают тормозиться, а для преодоления границы им необходимо дополнительное напряжение [6, 7].

Следует отметить, что частицы вторичной фазы имеют тенденцию к слипанию или образованию конгломератов. На электронограмме (рис. 3) присутствуют линии как основы – меди, так и линии частиц Al_2O_3 . До отжига оксид находится в аморфном состоянии и некогерентно связан с матричным металлом.

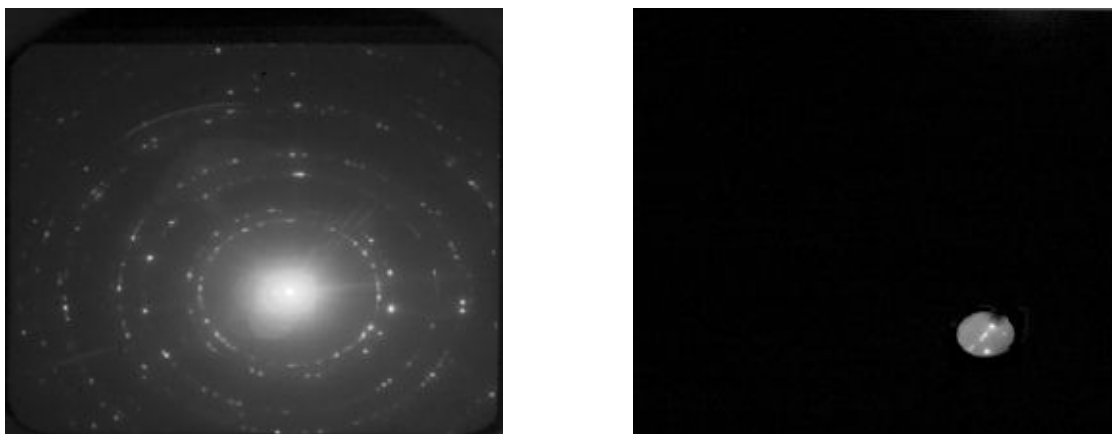


Рис. 3 – Электронограмма фольги $\text{Cu} - \text{Al}_2\text{O}_3$ (2 г/дм^3)

Как известно, кристаллическая решетка меди представляет собой трехмерную периодическую систему узлов с гранецентрическим кубическим строением. Двойные линии на электронограмме отражают ГЦК строение композита, а точечные линии свидетельствуют о наличии поликристаллических зерен меди с частицами фазы Al_2O_3 .

Выводы. Электрохимическим методом получены композиционные компактные мелкозернистые беспористые фольги регулируемой толщины на основе матрицы меди, армированные наноразмерным оксидом алюминия. Показано, что применение метода химического растворения амфотерного оксида алюминия позволяет стабилизировать коллоидный раствор. Синтезированные материалы обладают высокими защитными и физико-механическими свойствами, в частности, существенно возрастает микротвердость и предел текучести покрытий при незначительном снижении пластичности. Экспериментальные данные показали, что включение в состав металла наноразмерного оксида алюминия не приводит к изменению кристаллической решетки меди, тем самым сохраняя свойства медной матрицы.

Список литературы: 1. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н. Кобаяси; [пер. с японск. А.В. Хачоян]. – [2-е изд.] – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. – 134 с. 2. Третьяков Ю.Д. Синтез функциональных нанокompозитов на основе твердых нанореакторов / Ю.Д. Третьяков, А.В. Лукашин,

А.А. Елисеєв // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, № 9. – С. 974 – 998. 3. Сехов И.Н. Проблемы нанотехнологии в современном материаловедении / И.Н. Сехов, В.А. Жабреев, В.И. Марголин // Физика и химия стекла. – 2003. – Т. 29, № 2. – С. 241 – 255. 4. Третьяков Ю.Д. Процессы самоорганизации в химии материалов / Ю.Д. Третьяков // Успехи химии. – 2003. – Т. 72, № 8. – С. 731 – 763. 5. Колесов С.Н. Материаловедение и технология конструкционных материалов / С.Н. Колесов, И.С. Колесов. – М.: Высшая школа, 2004. – 518 с. 6. Кнорозов Б.В. Технология металлов и материаловедение / [Б.В. Кнорозов, Л.Ф. Усова, А.В. Третьяков и др.]. – М.: Металлургия, 1987. – 800 с. 7. Солнцев Ю.П. Материаловедение // Ю.П. Солнцев, Е.И. Пряхин. – С.-Пб.: Химиздат, 2004. – 736 с.

References: **1.** Kobayasi N. Introduction to nanotechnology / N. Kobayasi; [trans. from Japan A.V. Nachoyan]. – [2-nd ed.] – М.: BINOM. Laboratoriya znanij, 2008. – 134 p. **2.** Tretyakov Y.D. Syntes funkcionalnix nanocompositov na osnove tverdex nanoreaktorov / Y.D. Tretyakov, A.V. Lukashin, A.A. Eliseev // Uspexi khimii. – 2004. – Vol. 73, № 9. – P. 974 – 998. **3.** Sehov I.N. Problemi nanotechnology v sovremenom materialovedenii / I.N. Sehov, V.A. Zhabreev, V.I. Margolin // Physica i khimiya stekla. – 2003. – Vol. 29, № 2. – P. 241 – 255. **4.** Tretyakov Y.D. Processi samoorganizatsii v khimii materialov / Y.D. Tretyakov // Uspexi khimii. – 2003. – Vol. 72, № 8. – P. 731 – 763. **5.** Kolesov S.N. Materialovedenie i texnologiya konstruksionnsx materialov / S.N. Kolesov, I.S. Kolesov. – М.: Vicshaya shkola, 2004. – 518 p. **6.** Knorozov B.V. Technologya metallov i materialovedenie / [B.V. Knorozov, L.F. Usov, A.V. Tretyakov et al.]. – М.: Metallurgiya, 1987. – 800 p. **7.** Solntcev Y.P. Materialovedenie / Y.P. Solntcev, E.I. Priakhin. – St. Petersburg.: Himizdat, 2004. – 736 p.

Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 21.04.2014

УДК 621.35

Механические свойства электролитических фольг, армированных наноразмерным оксидом / О.А. ОБЧАРЕНКО, Н.Д. САХНЕНКО, М.В. ВЕДЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 53 – 58. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Запропоновано метод отримання електролітичних фольг на основі міді, армованих нанорозмірним оксидом алюмінію. Наведено спосіб диспергування зміцнювальної фази. Показано підвищення фізико-механічних властивостей отриманих фольг від вмісту в електроліті нанорозмірного оксиду алюмінію.

Ключові слова: електролітичні фольги, електроліт, нанорозмірний оксид, дисперсна фаза, гідрозоль оксиду алюмінію.

UDK 621.35

Mechanical properties electrolytic films reinforced by nanosized oxid / O.A. OVCHARENKO, N.D. SAHNENKO, M.V. VED // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Chemistry, chemical technology and ecology). – P. 53 – 58. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The paper proposed the method of obtaining electrolytic films on based of copper reinforced by nanosized of aluminum oxide. Is a way of dispersion hardening phase. Displaying improvement of physico-mechanical properties of the foil produced from the electrolyte content nanosized of aluminum oxide.

Keywords: electrolytic films, electrolyte, nanosized oxide, dispersion phase, alkaline, the hydrosol of alumina oxide.

О.І. ПИЛИПЕНКО, канд. техн. наук, асист., НТУ «ХП»,
Б.І. БАЙРАЧНИЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
І.В. ЛАГДАН, студ., НТУ «ХП»

ВПЛИВ ІОНІВ SeO_3^{2-} НА ЗАРЯДНО-РОЗРЯДНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТА ЕЛЕКТРИЧНУ ЄМНІСТЬ ОКСИДНО-НІКЕЛЕВОЇ АКТИВНОЇ МАСИ

Досліджено вплив селеніт-іону на особливості зарядно-розрядних кривих і електричну ємність позитивного електроду лужного акумулятору. З використанням отриманих хронопотенціограм показано, що введення цього іону негативно впливає на характеристики електроду. На підставі експериментальних даних встановлений взаємозв'язок між концентрацією добавки і зниженням електричної ємності та віддачею за ємністю оксидно-нікелевої активної маси.

Ключові слова: хімічне джерело струму, активна маса, хронопотенціограма, оксидно-нікелевий електрод, електрична ємність, зарядно-розрядні характеристики.

1. Вступ. Розробки в області хімічних джерел струму (ХДС) є одним з динамічно прогресуючих напрямків технічної електрохімії. Суттєва частка промислового випуску ХДС припадає на нікель-залізні і нікель-кадмієві лужні акумулятори [1], що обумовлене вдалим поєднанням експлуатаційних параметрів ХДС даного типу. Серед сучасних тенденцій у цій сфері поруч з задачами, пов'язаними з розробкою нових інженерних рішень технічної реалізації лужних ХДС, слід відмітити роботи, направлені на можливість покращення питомих електричних характеристик акумуляторів. Вирішення останньої задачі пропонується проводити шляхом вдосконалення конструкції електродів або введенням до складу активної маси (насамперед, активної маси позитивного електроду) і електроліту речовин-активаторів.

Розрядна ємність лужного акумулятора в значній мірі обмежується ємністю позитивного електроду. При відновленні NiOOH утворюється Ni(OH)_2 , який має незначну електропровідність, що приводить до різкого підвищення внутрішнього опору акумулятору і обумовлює передчасне зниження напруги акумулятора до граничного значення. Для підвищення електропровідності до складу активної маси вводять графіт, а для зменшення розміру її зерна – сполуки літію, барію, кобальту. Перспективним напрямком вважається застосування добавок рідкісних і розсіяних елементів. Зокрема показано, що суттєве

© О.І. Пилипенко, Б.І. Байрачний, І.В. Лагдан, 2014

покращення експлуатаційних параметрів свинцево-кислотних акумуляторів можливе шляхом введення до складу позитивного електроду селену [2].

Виходячи з вищезазначеного, в даній роботі ми дослідили вплив добавки селеніт-іону на електричну ємність окисно-нікелевої активної маси лужного акумулятора.

2. Методика експеримента. Дослідження проводили при кімнатній температурі в скляній електрохімічній комірці; вимірювання проводили за трьохелектродною схемою. Експериментальний електричний ланцюг включав комірку, джерело живлення PİNTEK PW-3032R, вольтамперметр M2038, магазин опорів P-33 і мультиметр Keithley-2000, дані з останнього записували на персональний комп'ютер. Заряд і розряд робочого електроду проводили в гальваностатичному режимі.

Як робочий електрод використовували позитивний електрод безламельного нікель-кадмієвого акумулятора, який представляв собою нікелеву сітку-струмопідвід з впресованою сумішшю гідроксиду нікелю і графіту. Попередня підготовка зразка складалася з вимочування електроду у розчині КОН ($c = 300 \text{ г/дм}^3$) протягом доби з наступним дворазовим зарядом і розрядом у тому ж електроліті. Заряд робочого електроду проводили шляхом анодної поляризації зразка струмом густиною 2 А/дм^2 (в розрахунку на геометричну площу поверхні електроду); густина катодного розрядного струму складала $0,2 \text{ А/дм}^2$. Як допоміжний електрод використовували нікелеву фольгу ($\delta = 0,1 \text{ мм}$).

Потенціали електродів вимірювали відносно стандартного хлоридсрібного електроду порівняння.

Розчини і електроліти готували на дистильованій воді з використанням КОН і КСІ кваліфікації «ч.д.а.» та Na_2SeO_3 кваліфікації «ч.».

3. Отримані результати. Експериментальні дані показують, що форма зарядно-розрядних характеристик окисно-нікелевого електроду залежить від концентрації селеніту натрію (рис. 1). Для розчинів гідроксиду калію з вмістом Na_2SeO_3 в межах $1 - 10 \text{ г/дм}^3$ (рис. 1, а; крива I) зарядні криві умовно можна розділити на три ділянки, з яких ділянки 1 і 2 відповідають переважному протіканню процесу окиснення гідроксиду нікелю до метагідроксиду, а на ділянка 3 – початку інтенсивного виділення кисню.

Підвищення концентрації селеніту натрію до значень, більших за 50 г/дм^3 , приводить до зникнення ділянки 3 на зарядних кривих (рис. 1, а; крива II).

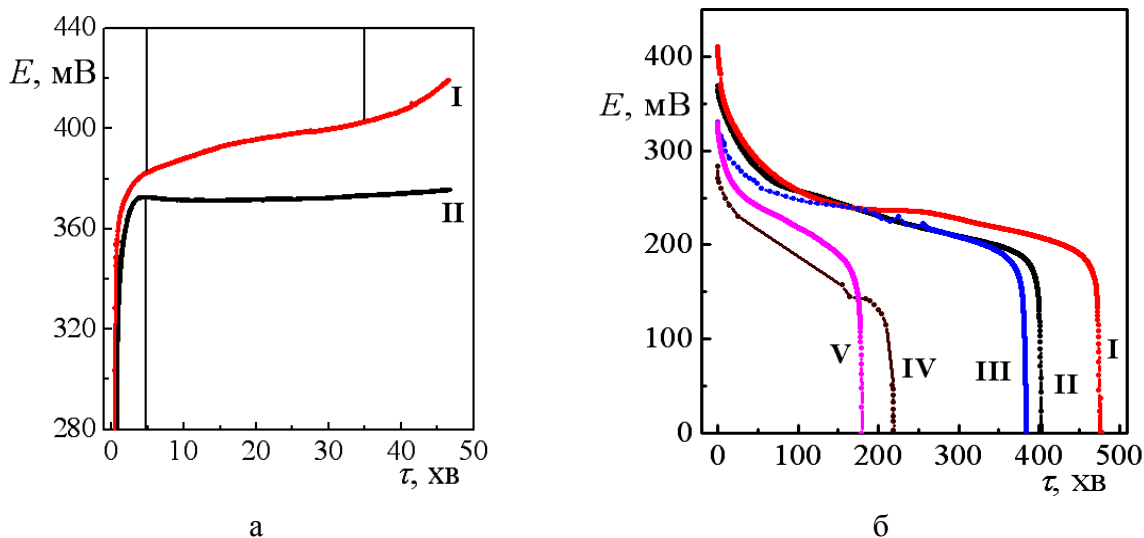


Рис. 1 – Зарядні (а) і розрядні (б) характеристики оксидно-нікелевого електрода, отримані у розчині гідроксиду калію з добавкою селеніту натрію. Густина струму заряду – 2 А/дм^2 , густина струму розряду – $0,2 \text{ А/дм}^2$. Склад електроліту: I – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 1 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; II – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 5 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; III – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 10 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; IV – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 50 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$; V – $300 \text{ г/дм}^3 \text{ КОН} + 100 \text{ г/дм}^3 \text{ Na}_2\text{SeO}_3$.

У лужному середовищі на оксидно-нікелевому електроді можуть протікати наступні реакції:

- а) окислення Ni(OH)_2 до NiOOH ($E^\circ = + 0,50 \text{ В}$);
- б) окислення селеніт-іону: SeO_3^{2-} до селенат-іону SeO_4^{2-} ($E^\circ = + 0,88 \text{ В}$);
- в) окислення гідроксил-іонів до елементарного кисню ($E^\circ = + 1,23 \text{ В}$).

Зіставлення значень стандартних потенціалів показує, що в першу чергу на електроді будуть протікати реакції окиснення Ni(OH)_2 і SeO_3^{2-} ; це пояснює, чому на зарядних кривих, отриманих в розчинах зі значною концентрацією селеніт-іону, відсутня ділянка 3.

Очевидно, окислення гідроксил-іону з виділенням кисню і відповідне зміщення потенціалу в бік позитивних значень буде спостерігатись лише при достатньо повному проходженні процесу окислення твердої фази електрода і зниженні концентрації іонів SeO_3^{2-} в електроліті до рівня 10 г/дм^3 .

Форма розрядних кривих робочого електрода, на противагу від зарядних, не залежить від концентрації Na_2SeO_3 в розчині (рис. 1, б). Важливим висновком, який можна зробити, проаналізувавши рис. 1, б, являється наявність залежності між вмістом добавки у електроліті і значенням часу до моменту початку різкого зміщення потенціалу в бік від'ємних значень, яке є сигналом закінчення цільової електрохімічної реакції.

Хоча дослідження виходів за струмом зуміщених реакцій (а) і (б) не проводились, підтвердженням нашого висновку є отримані залежності елект-

ричної ємності і віддачі за ємністю оксидно-нікелевої активної маси від концентрації селеніту натрію у розчині (рис. 2). Дане спостереження є несподіваним, оскільки згідно значень потенціалів реакцій окислення гідроксиду нікелю повинне передувати окисленню селеніт-іону; очевидно присутність SeO_3^{2-} суттєво збільшує поляризацію процесу окислення $\text{Ni}(\text{OH})_2$ до NiOOH . Результати досліджень показують, що введення до складу електроліту селеніту натрію зменшує як питому електричну ємність, так і віддачу за ємністю оксидно-нікелевого електроду (рис. 2).

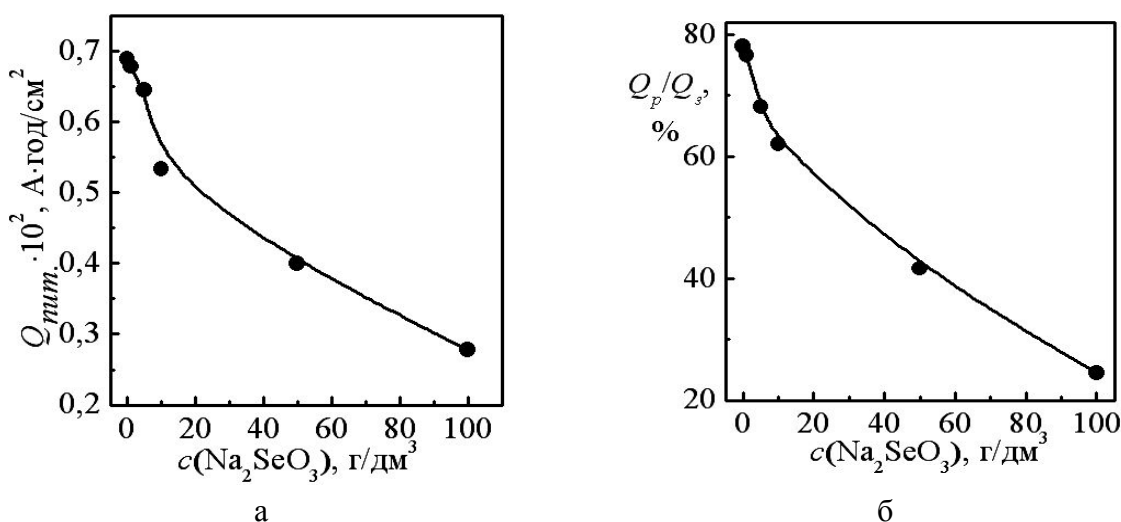


Рис. 2 – Залежність питомої ємності (а) і віддачі за ємністю (б) оксидно-нікелевого електроду від концентрації Na_2SeO_3 у розчині KOH ($c = 300$ г/дм³). Густина струму розряду – $0,2$ А/дм².

Вірогідно, зниження електричних характеристик електроду пов'язане зі зниженням виходу за струмом реакції окислення твердої фази електроду внаслідок появи нового компоненту в електроліті.

Підвищення концентрації селеніт-іону з 1 до 100 г/дм³ обумовлює зниження питомої ємності електроду з 0,67 – 0,70 до 0,30 – 0,35 А·год/см² і віддачі за ємністю з 76 – 78 % до 24 – 28 %.

Висновки.

За результатами дослідження можна зробити наступні висновки:

1) добавка Na_2SeO_3 негативно впливає на електричні характеристики оксидно-нікелевого електроду, знижуючи його питому ємність та віддачу за ємністю;

2) зростання концентрації добавки до 100 г/дм³ викликає зниження ємності приблизно в два рази і віддачі за ємністю приблизно в три рази.

Список літератури: 1. Таганова А.А. Герметичные химические источники тока. Элементы и аккумуляторы. Оборудование для испытаний и эксплуатации / А.А. Таганова, Ю.И. Бубнов, С.Б. Орлов. – С.-Пб.: Химиздат, 2005. – 264 с. 2. Ghasemi Z. Effect of selenium doping on corrosion and electrochemical performance of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in hybrid lead-acid batteries / Z. Ghasemi, A. Tizpar // Int. J. Electrochem. Sci. – 2008 – Vol. 3. – №. 6. – P. 727 – 745.

References: 1. Taganova A.A. Sealed chemical current sources. Cells and Batteries. Testing equipment and operation / A.A. Taganova, Yu.I. Bubnov, S.B. Orlov. – Sankt-Peterburg.: Himizdat, 2005. – 264 p. 2. Ghasemi Z. Effect of selenium doping on corrosion and electrochemical performance of Pb-Sb-As-Se alloys as positive grids in hybrid lead-acid batteries / Z. Ghasemi, A. Tizpar // Int. J. Electrochem. Sci. – 2008 – Vol. 3. – №. 6. – P. 727 – 745.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 17.02.14

УДК 621.35

Вплив іонів SeO_3^{2-} на зарядно-розрядні характеристики та електричну ємність оксидно-нікелевої активної маси / О.І. ПИЛИПЕНКО, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, І.В. ЛАГДАН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 59 – 63. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследовано влияние селенит-иона на особенности зарядно-разрядных кривых и электрическую емкость положительного электрода щелочного аккумулятора. С использованием полученных кривых показано, что добавка вышеуказанного иона оказывает отрицательное влияние на характеристики электрода. На основании экспериментальных данных установлена связь между концентрацией добавки и снижением емкости, а также отдачей по емкости оксидно-никелевой активной массы.

Ключевые слова: химический источник тока, активная масса, оксидно-никелевый электрод, электрическая емкость, зарядно-разрядные характеристики.

UDK 621.35

Influence of SeO_3^{2-} ions on the characteristics of charge-discharge curves and electric capacity nickel-oxide active mass / O.I. PILIPENKO, B.I. BAYRACHY, I.V. LAGDAN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 59 – 63. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

Investigated the influence of selenite-ion on the characteristics of charge-discharge curves and electric capacity of the positive electrode of the alkaline battery. Using the obtained curves shown that the addition of the above, the ion has a negative impact on the characteristics of the electrode. On the basis of experimental data, the correlation between the concentration of additives and decrease in capacity and discharge capacity of the nickel-oxide active mass.

Key words: chemical current source, active mass, oxide-nickel electrode, capacitance, charge-discharge characteristics.

О. Л. ПРОЦЕНКО, асп., мол. наук. співроб. УКРНДІЕП, Харків,
Т. Ф. ЖУКОВСЬКИЙ, канд. техн. наук, зав. лаб. УКРНДІЕП, Харків,
С. Л. БОРИСЕНКО, дир. СВД ТОВ „ЕКІНА”, Алмазна, Україна

ВПРОВАДЖЕННЯ ТЕХНІЧНИХ ТА ПРИРОДООХОРОННИХ РІШЕНЬ ЗІ ЗНИЖЕННЯ ВИКИДІВ ОКСИДІВ ВУГЛЕЦЮ ТА ПИЛУ В АТМОСФЕРНЕ ПОВІТРЯ НА СВД ТОВ ФІРМА „ЕКІНА”

У статті приведено результати інструментальних вимірювань на джерелах викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря на СВД ТОВ фірми „ЕКІНА”. Розроблено комплекс технологічних і природоохоронних заходів, спрямованих на підвищення екологічної безпеки виробництва феросиліцію.

Ключові слова: виробництво феросиліцію, джерела викидів, забруднюючі речовини, атмосферне повітря, заходи, екологічна безпека.

Вступ. У металургії феросплавів за об’ємом виробництва перше місце займає феросиліцій. В Україні феросиліцій виплавляють у стаціонарних печах потужністю 16,5 – 27,6 МВА. За традиційною технологією феросиліцій, в основному, виробляють на ВАТ «Запорізький завод феросплавів» та ВАТ «Стахановський завод феросплавів». На цих заводах виплавку FeSi здійснюють рудовідновним методом [1].

Аналіз літератури. На Стахановській виробничій ділянці товариства із обмеженою відповідальністю фірма „Екологічна ініціатива” (СВД ТОВ фірма „ЕКІНА”) було розроблено, впроваджено та запатентовано новий спосіб виплавки феросиліцію методом електрошлакового переплаву (ЕШП), що здійснюється у печах постійного струму [2]. Цей метод суттєво відрізняється від традиційної технології виплавки феросиліцію, зокрема тим, що рудною сировиною є не кварц, кварцит чи халцедон, а відходи виробництва феросиліцію у рудовідновних печах (шлаки). Із попередньо підготовленого шихтового матеріалу методом ЕШП виплавляють високоякісний феросиліцій марок ФС-25, ФС-45 і ФС-65 зі зниженим вмістом шкідливих компонентів (фосфору, сірки, вуглецю). При цьому в якості вихідної сировини використовується шлак Стахановського заводу феросплавів.

У районі розташування феросплавних заводів особливо гостро стоїть питання забруднення атмосферного повітря. У зв’язку із цим перспективним та

© О.Л. Проценко, Т.Ф. Жуковський, С.Л. Борисенко, 2014

актуальним напрямком досліджень є розробка високоефективних рішень, спрямованих на покращення екологічної ситуації в районі розміщення об'єктів із виробництва феросиліцію.

Мета дослідження. Метою даної роботи є розробка та впровадження на СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” технічних та природоохоронних рішень, які дозволять знизити об'єми викидів забруднюючих речовин (ЗР), зокрема оксидів вуглецю та речовин у вигляді суспендованих твердих частинок (пилу), в атмосферне повітря, підвищити екологічну безпеку виробництва феросиліцію, забезпечити економію сировинних та енергетичних ресурсів.

Результати досліджень. На СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” виплавку феросиліцію здійснюють в 10 печах постійного струму типу АКБ-217 М-1 і М-2, які знаходяться в цеху ЕШП.

Основними ЗР, що утворюються при виплавці FeSi, є азоту діоксид, ангідрид сірчаний, вуглецю оксид (СО) та пил неорганічний, який містить діоксид кремнію 70 – 20 % (пил). Процентна доля основних забруднюючих речовин у валовому викиді від печей постійного струму СВД ТОВ фірма «ЕКІНА» представлена на рис. 1.

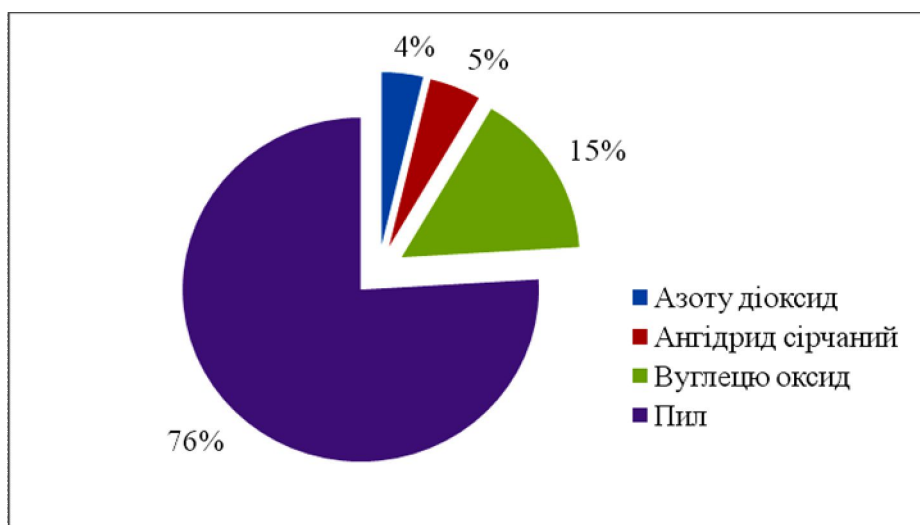


Рис. 1 – Доля основних забруднюючих речовин у валовому об'ємі викидів від печей постійного струму СВД ТОВ фірма «ЕКІНА»

При виплавці феросиліцію за рахунок різноманітних реакцій відбувається утворення надзвичайно дрібних часток твердого діоксиду кремнію. Спільно з оксидами інших елементів — кальцію, магнію, алюмінію, заліза, титану, фосфору і так далі, а також з дрібними вуглецевими частками, діоксид кремнію утворює пил, який разом з пічними газами викидається в атмосферу.

Оксид вуглецю є одним із первинних продуктів горіння твердого палива

незалежно від кількості повітря, що підводиться, а також побічним продуктом розкладання вапняку.

Вплив на повноту горіння і на вміст оксиду вуглецю у газах, що відходять від печей електрошлакового переплаву, має гранулометричний склад коксу і вапняку. Найкращим вважається таке співвідношення розмірів коксиків і вапняку, коли застосовуються ідентичні фракції, наприклад, фракції 50 – 100 мм. За таких умов досягається мінімальний вміст СО, що викидається в атмосферу.

У 2009 – 2010 рр. УкрНДІЕП були проведені інструментальні вимірювання на джерелах викидів забруднюючих речовин (речовини у вигляді суспендованих твердих частинок, оксиди азоту, сірки і вуглецю) в атмосферу від вентиляційних систем печей постійного струму, дахових вентиляторів та дефлекторів. До реконструкції аспіраційної системи димові гази від 10 електропечей АКБ надходили у 2 димові труби і викидалися в атмосферу. Результати вимірювань викидів ЗР в атмосферне повітря при виплавці феросиліцію в печах постійного струму представлені в табл. 1.

Таблиця 1 – Результати вимірювань викидів ЗР в атмосферне повітря при виплавці феросиліцію в печах постійного струму

№ джерела викидів	Висота, м	Діаметр, м	Температура °С	Витрата газу, м ³ /с	Назва забруднюючої речовини	Концентрація, мг/м ³
45	84	3,44	29	5,63	Пил неорганічний, який містить діоксид кремнію 70 – 20 %	559,17
					Вуглецю оксид	1249
					Азоту діоксид	8
					Ангідрид сірчистий	3
46	70,1	2,24	27	1,48	Пил неорганічний, який містить діоксид кремнію 70 – 20 %	436,3
					Вуглецю оксид	255
					Азоту діоксид	6
					Ангідрид сірчистий	3

УкрНДІЕП були проведені дослідження зміни концентрації СО під час виплавки феросиліцію у газах, що відводяться від печей № 5, 6 (рис. 2).

Максимальні концентрації СО спостерігалися під час завантаження печей (піч № 5 – 2316 мг/м³, піч №6 – 2306 мг/м³). Далі відбувалося поступове зменшення концентрацій за увесь період розплавлення. Мінімальні викиди СО зафіксовані під час зливання феросиліцію в форми.

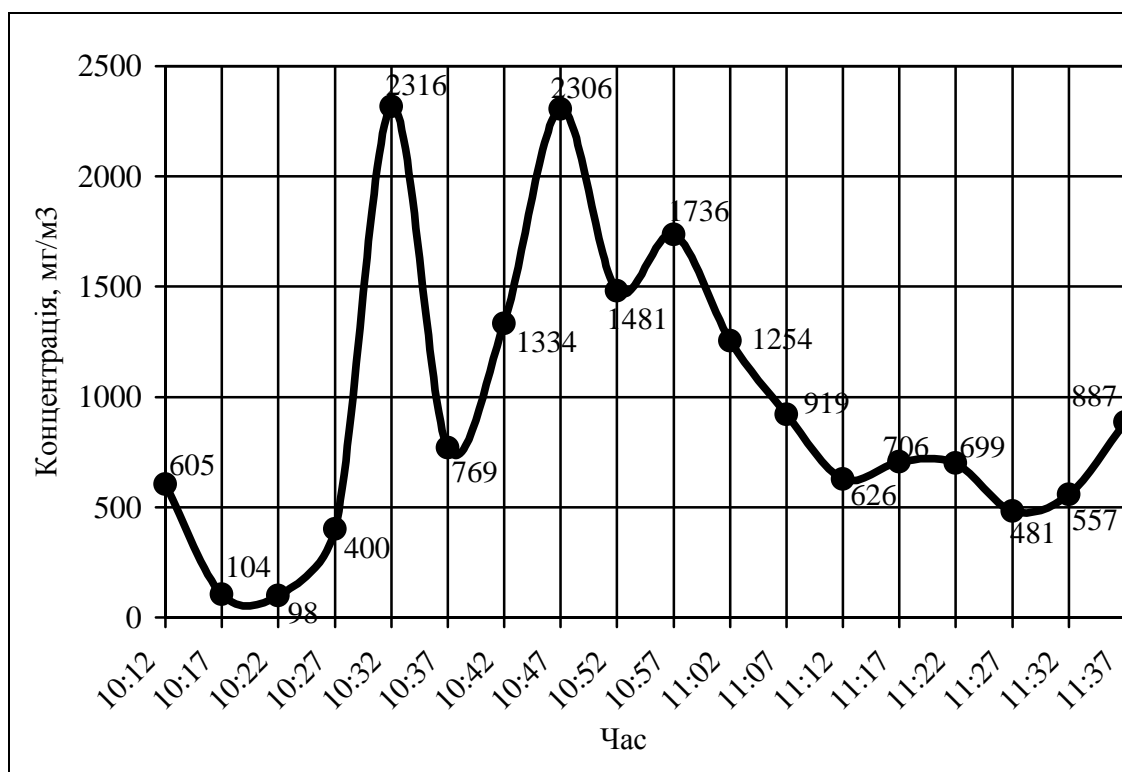


Рис. 2 – Зміна концентрації CO під час повної плавки феросиліцію в печах № 5, 6

З метою підвищення рівня екологічної безпеки виробництва феросиліцію на СВД ТОВ фірми „ЕКІНА” було розроблено, погоджено та впроваджено комплекс науково-дослідних робіт, технологічних і природоохоронних заходів зі зниження антропогенного впливу на природне середовище і людину, який включив наступні заходи:

- розробку та впровадження технологічних рішень щодо зниження викидів забруднюючих речовин в атмосферне повітря;
- реконструкцію вентиляційних систем;
- установку пилогазоочисного обладнання;
- брикетування дрібнофракційних відходів виробництва та використання отриманих брикетів у якості вторинної сировини для виплавці FeSi;
- розробку проекту озеленення СЗЗ [3].

У результаті реконструкції вентиляційних систем, зонти над печами були замінені на бокові відсмоктувачі, а дахові вентилятори та дефлектора – на механічну вентиляцію, яка призначена для видалення забруднюючих речовин з верхньої зони приміщення плавильної ділянки.

Для поліпшення умов роботи та зменшення концентрацій пилу, оксиду вуглецю та інших компонентів на робочих місцях дахові вентилятори і дефлектора об'єднано у дві вентсистеми з поданням викидів на дві димові труби.

У даний час димові гази, що відводяться від 8 електропечей (№ 1 ÷ 4, 7 ÷ 10), надходять у димову бетонну трубу висотою 84 м (джерело № 45) і викидаються в атмосферу. У результаті реконструкції вентиляційних систем об'ємна витрата димових газів на джерелі № 45 збільшилася з 5,63 м³/с до 16,44 м³/с. На джерело № 46 відводяться гази від 2-х електропечей (№ 5, 6). У результаті встановлення бокових відсмоктувачів газопилового потоку і установки механічної вентиляції, об'ємна витрата газів, що відводяться на цегляну димову трубу, збільшилася із 1,48 м³/с до 12,12 м³/с.

Після установки аспіраційних систем відбулося 3 – 8-ми кратне розбавлення концентрації забруднюючих речовин у відхідних газах у димових трубах за рахунок додавання газів, що відводяться з верхньої зони цеху.

Для поліпшення екологічної обстановки, зокрема для зменшення концентрації СО у газах, що відходять від печей, рекомендовано наступні технологічні рішення:

- максимально замінити використання в шихті вапняку (CaCO₃) на негашене вапно;

- для зменшення пікових концентрацій оксиду вуглецю вапно додавати невеликими порціями протягом усього періоду завантаження шихти.

Запропоновані технічні рішення дозволили значно зменшити викиди СО і забезпечити дотримання нормативних показників (концентрація 250 мг/м³) згідно із наказом № 309 Мінприроди України [4].

Для скорочення викидів пилу у червні 2011 року на джерело № 46 було встановлено фільтр Немцова ФН-1600А (рис. 3).

Таким чином, після впровадження повітряохоронних заходів на джерелі № 45 (бетонна труба) максимально разова концентрація оксиду вуглецю склала 236 мг/м³, що не перевищує нормативні показники (до реконструкції вентсистем – 1249 мг/м³). Максимально разова концентрація речовин у вигляді суспендованих твердих частинок становить 127 мг/м³ (до реконструкції цеху – 559,17 мг/м³). На джерелі № 46 (цегляна труба) максимально разова концентрація оксиду вуглецю склала 160 мг/м³, що не перевищує нормативні показники (до реконструкції вентсистем – 255 мг/м³). Максимально разова концентрація речовин у вигляді суспендованих твердих частинок склала 31 мг/м³ (до реконструкції цеху 436,3 мг/м³).

Для зменшення кількості пилових відходів (пилу, уловленого в очисних апаратах, та аспіраційного пилу) при виробництві феросиліцію часто використовується метод брикетування, як екологічно чистий та енергетично най-

менш затратний метод грудкування відходів. Цей метод використовується як спосіб підготовки вторинної сировини (відходів) для додавання її до шихтових матеріалів при виплавці феросплавів та економії первинної сировини.

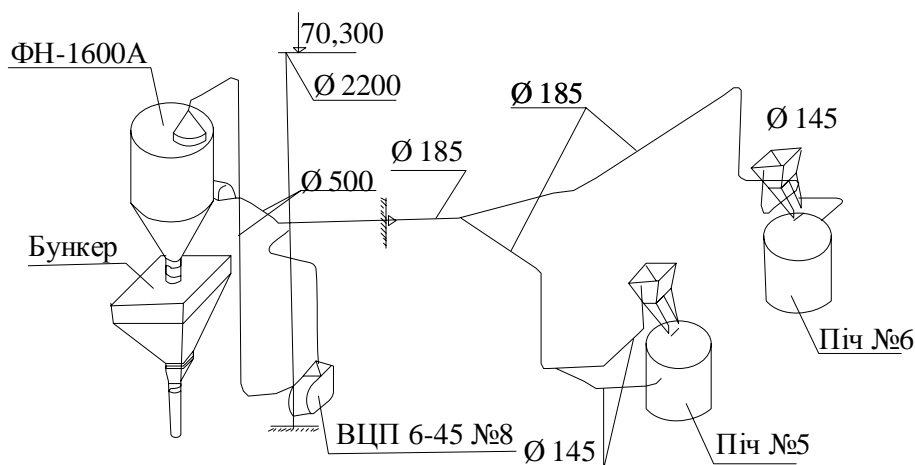


Рис. 3 – Аксонометрична схема фільтра Немцова ФН-Альфа на джер. № 46

УкрНДІЕП проведено експериментальні дослідження із брикетування пилу, який утворюється при виробництві FeSi, і є вторинним джерелом забруднення атмосферного повітря. Встановлено, що при певних умовах із пилу можна отримати міцні брикети, які задовольняють вимоги щодо шихтових матеріалів, і можуть бути використані при виплавці феросиліцію в печах постійного струму методом електрошлакового переплаву [5]. Розроблений метод підготовки пилу для електроплавки дозволив забезпечити підвищення техніко-економічних показників переробки вторинної сировини та зменшити забруднення навколишнього середовища на підприємстві із виробництва феросиліцію в печах постійного струму.

Висновки:

1. Виконано інструментальні вимірювання на джерелах викидів ЗР в атмосферне повітря при виплавці FeSi методом електрошлакового переплаву. Встановлено, що концентрації СО та пилу перевищують нормативні показники.

2. У 2011 ÷ 2013 рр. УкрНДІЕП розроблено та впроваджено на СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” комплекс технологічних та природоохоронних заходів. Це дозволило зменшити викиди ЗР в атмосферне повітря, досягти концентрацій СО та пилу нижче нормативних екологічних показників згідно із наказом Мінприроди України № 309 та підвищити екологічну безпеку виробництва FeSi.

3. Реконструкція вентиляційної системи дозволила знизити концентрації пилу та СО та покращити санітарно-гігієнічні умови на робочих місцях в цеху ЕШП.

4. УкрНДІЕП виконано лабораторні дослідження із підготовки (брикетування) пилу та отримано дослідну партію брикетів. У дослідно-промислових умовах на СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” отримані брикети використано при виплавці FeSi в печах постійного струму. Заміна в шихті дрібнодисперсного пилу на брикети дозволила зменшити на 10 ÷ 25 % викиди речовин у вигляді суспендованих твердих частинок в атмосферне повітря та скоротити витрату сировинних матеріалів.

Список літератури: 1. *Пиптюк В.П.* Разработка и промышленное опробование технологии раскисления марганцевой стали низкопроцентными кремнийсодержащими брикетами / [В.П. Пиптюк, В.Ф. Поляков, А.В. Кекух и др.] // *Фундаментальные решения проблем черной металлургии.* – 2008. – №17. – С. 130 – 140. 2. Пат. № 66958 України, МПК C22C33/04, C22C38/02. Спосіб виробництва феросиліцію з шихти, що містить відходи виробництва феросплавів / С.Л. Борисенко, О.С. Борисенко, П.П. Говорунов, С.Ю. Коростильов, Б.І. Шукстуський; заявник та власник С.Л. Борисенко. – № 2004020952; заявл. 10.02.04; опубл. 15.06.04, Бюл. № 6. 3. *Жуковський Т.Ф.* Озеленення санітарно-захисної зони як напрямок підвищення екологічної безпеки (на прикладі СВД ТОВ фірми „ЕКІНА”) / [Т.Ф. Жуковський, О.Л. Проценко, В.І. Юхно та ін.] // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: VIII Міжнар. наук.-практ. конф., 10-14 вер. 2012 р., Алушта: зб. наук. ст. – Х., 2012. – Т. 2 – С. 172 – 176.* 4. Про затвердження нормативів граничнодопустимих викидів забруднюючих речовин із стаціонарних джерел: Наказ Мінприроди України від 27.06.2006 № 309 [Електронний ресурс] / Верховна рада України. – 2014. – Режим доступу: <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06>. 5. *Жуковський Т.Ф.* Брикетування відходів виробництва феросиліцію / Т.Ф. Жуковський, О.Л. Проценко // *Восточно-Европейский журнал передовых технологий.* – 2013. – № 1 (61). – С. 4 – 8.

References: 1. *Piptyuh V.P.* Developing and industrial testing of open-hearth steel deoxidation technology silicon-low interest briquettes / [V.P. Piptyuh, V.F. Polyakov, A.V. Kekukh at all] // *Fundamental solutions of the problems of ferrous metallurgy.* –2008. – №17. – P. 130 – 140. 2. Pat. №66958 Ukraine, МПК C22C33/04, C22C38/02. Method of production of ferrosilicon from mixtures containing waste production of ferroalloys / S.L. Borisenko, O.S. Borisenko, P.P. Govorunov, S.Y. Korostylov, B.I. Shukstulsky; applicant and owner S.L. Borisenko. – № 2004020952; appl. 10.02.04; publ. 15.06.04, Bull. № 6. 3. *Zhukovsky T.F.* Greening the sanitary protection zone as direction of increasing environmental safety (for example LCC „EKINA”) / [T.F. Zhukovsky, O.L. Protsenko, V.I. Yuhno at all] // *Environmental Security: Problems and Solutions: VIII International Scientific Conference, 10-14 sept. 2012, Alushta: coll. sc. art. – Kh., 2012. – Vol. 2 – P. 172 – 176.* 4. On approval of permissible emissions of pollutants from stationary sources: Order of the Ministry of Environment Ukraine dated 27.06.2006 № 309 [Electronic resource] / Verkhovna Rada of Ukraine. – 2014. – Mode of access : <http://zakon1.rada.gov.ua/laws/show/z0912-06>. 5. *Zhukovsky T.F.* Briquetting of wastes from the production of ferrosilicon / T.F. Zhukovsky, O.L. Protsenko // *Eastern European Journal of Enterprise Technologies.* – 2013. – № 1 (61). – P. 4 – 8.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.03.14

Впровадження технічних та природоохоронних рішень зі зниження викидів оксидів вуглецю та пилу в атмосферне повітря на СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” / *О.Л. ПРОЦЕНКО, Т.Ф. ЖУКОВСЬКИЙ, С.Л. БОРИСЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 71. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье приведены результаты инструментальных измерений на источниках выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух СПУ ООО фирмы "ЭКИНА". Разработан комплекс технологических и природоохранных мероприятий, направленных на повышение экологической безопасности производства ферросилиция.

Ключевые слова: производство ферросилиция, источники выбросов, загрязняющие вещества, атмосферный воздух, мероприятия, экологическая безопасность.

Implementation of technical and environmental solutions to reduce emissions of oxides of carbon and dust in the air on the LLC "EKINA" / *O.L. PROTSENKO, T.F. SHUKOVSKIJ, S.L. BORYSENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 64 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 64 – 71. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article contains the results of instrumental measuring on sources of polluting substances emission to the atmosphere by LLC "EKINA". Was developed the set of technical and environmental activities, which are directed to increase the ecological safety of ferrosilicon production.

Keywords: ferrosilicon production, sources of emission, pollution substances, atmosphere, activities, ecological safety.

Н.С. ПРЯДКО, канд. техн. наук, ИТМ НАН и НКА Украины,
Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук, ГВУЗ «НГУ»,
К.А. ЛЕВЧЕНКО, канд. техн. наук,
И.В. ВЕРХОРОБИНА, инж., ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск

ПРИНЦИПЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Обоснованы принципы оптимизации процесса тонкого измельчения, подтвержденные результатами акустического мониторинга показателей работы лабораторной и промышленной струйной мельниц. Установлены критерии и предложен алгоритм контроля эффективности процесса и качества тонкодисперсного продукта.

Ключевые слова: тонкое измельчение, оптимизация, мониторинг, акустические параметры, критерии.

© Н.С. Прядко, Л.Ж. Горобец, К.А. Левченко, И.В. Верхоробина, 2014

Впровадження технічних та природоохоронних рішень зі зниження викидів оксидів вуглецю та пилу в атмосферне повітря на СВД ТОВ фірма „ЕКІНА” / *О.Л. ПРОЦЕНКО, Т.Ф. ЖУКОВСЬКИЙ, С.Л. БОРИСЕНКО* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 64 – 71. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье приведены результаты инструментальных измерений на источниках выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух СПУ ООО фирмы "ЭКИНА". Разработан комплекс технологических и природоохранных мероприятий, направленных на повышение экологической безопасности производства ферросилиция.

Ключевые слова: производство ферросилиция, источники выбросов, загрязняющие вещества, атмосферный воздух, мероприятия, экологическая безопасность.

Implementation of technical and environmental solutions to reduce emissions of oxides of carbon and dust in the air on the LLC "EKINA" / *O.L. PROTSENKO, T.F. SHUKOVSKIJ, S.L. BORYSENKO* // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 64 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 64 – 71. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article contains the results of instrumental measuring on sources of polluting substances emission to the atmosphere by LLC "EKINA". Was developed the set of technical and environmental activities, which are directed to increase the ecological safety of ferrosilicon production.

Keywords: ferrosilicon production, sources of emission, pollution substances, atmosphere, activities, ecological safety.

Н.С. ПРЯДКО, канд. техн. наук, ИТМ НАН и НКА Украины,
Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук, ГВУЗ «НГУ»,
К.А. ЛЕВЧЕНКО, канд. техн. наук,
И.В. ВЕРХОРОБИНА, инж., ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск

ПРИНЦИПЫ АКУСТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ТОНКОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

Обоснованы принципы оптимизации процесса тонкого измельчения, подтвержденные результатами акустического мониторинга показателей работы лабораторной и промышленной струйной мельниц. Установлены критерии и предложен алгоритм контроля эффективности процесса и качества тонкодисперсного продукта.

Ключевые слова: тонкое измельчение, оптимизация, мониторинг, акустические параметры, критерии.

© Н.С. Прядко, Л.Ж. Горобец, К.А. Левченко, И.В. Верхоробина, 2014

Постановка проблемы. В технологии обработки полезных ископаемых процессы тонкого измельчения (диспергирования) являются самыми энергоемкими. В связи с этим актуальной является проблема установления оптимальных условий измельчения. Последние открытия в физике прочности и разрушения дали толчок исследованиям физического механизма измельчения. Формирование нового подхода к исследованию эффектов диспергирования в процессах разрушения и измельчения основано на использовании принципа подобия энергетических спектров при разрушении лабораторных образцов и горного массива [1], закономерностей разрывных (релаксационных) автоколебаний конденсированного вещества в теории предразрушения [2], вывода об определяющей роли накопления повреждений [3] в моделях объемно-деформированного состояния горных пород.

Согласно исследованиям [4], метод акустической эмиссии (АЭ) дает информацию обо всех стадиях кинетического процесса разрушения (трещинообразование, диспергирование, дробление) и ожидаемых эффектах измельчения. Ведущими акустическими характеристиками в прогнозе эффектов измельчения являются удельное акустическое излучение, кинетика амплитуд и активности АЭ на стадии запредельного деформирования. В [5] показано, что существует корреляционная связь амплитуды акустических сигналов (АС) с размером разрушения при сжатии лабораторных образцов горных пород и ударах частиц в процессе струйного измельчения. Из этого следует, что изменение размеров частиц в процессе измельчения обусловит трансформацию амплитудных распределений АС.

Проверка теоретических выводов о применимости акустического метода для мониторинга процесса измельчения проводилась на примере струйной мельницы, механизм которой обеспечивает технологические требования получения тонкодисперсных активированных порошков минерального сырья.

В работах [5 – 7] апробирован акустический мониторинг работы струйной мельницы для контроля загрузки струй материалом и крупности измельчаемых частиц. Режим измельчения оценивался по количеству измельченного продукта, расчетной величине производительности мельницы и степени дисперсности продукта. Испытания показали, что производительность мельницы отклоняется от максимального уровня в случаях, как перегрузки, так и недогрузки струй. Измерение уровня акустической активности зоны помола проводилось с помощью датчика, соединенного с латунным волноводом, установленным внутри помольной камеры мельницы. На основе эксперимен-

тальных результатов были установлены зависимости амплитуд АС от размеров измельчаемых частиц, а также акустической активности \dot{N} (скорости счета АС) от режима загрузки струй.

Цель данной работы – на основе анализа и обобщения опытных данных акустического мониторинга процесса струйного измельчения сформулировать основные принципы оптимизации этой технологии при получении различного вида тонкодисперсных порошков.

Содержание исследований. Экспериментальные исследования проведены в лабораторной струйной мельнице УСИ-20 производительностью до 20 кг/ч и промышленной УСИ-2000 – до 2000 кг/ч. Производительность лабораторной мельницы на кварцевом песке составила $G = 3 - 5$ кг/ч при давлении сжатого воздуха $P = 0,3$ МПа и частоте вращения ротора классификатора $n = 2000$ мин⁻¹. Производительность промышленной мельницы на цирконовом концентрате составляла 0,6 – 1,1 т/ч при $P = 0,5 - 0,6$ МПа, $n = 84 - 180$ мин⁻¹.

Особенности методики анализа акустических сигналов состояли в следующем. Рассматривались АС в зоне измельчения при частоте регистрации 400 кГц. За выбранный интервал времени (порядка 1 – 100 мс) вычислялись значения максимальной A_{max} и условно средней A_{cp} амплитуды, суммарной \dot{N}_{Σ} и частной \dot{N}_{Amax} активности (имп/с) акустического излучения зоны помола.

При этом в определении A_{max} учитывались сигналы с долевым участием более 1 % (более 10 АС); величина A_{cp} соответствовала 50 %-ной активности. При оценке исключались сигналы «шума» струи (N_x с амплитудой менее 1 – 2 мВ), так чтобы величину акустической активности $\dot{N} = (N_{\Sigma} - N_x) / \tau$ правомерно считать пропорциональной числу соударений частиц с волноводом.

Записи акустических сигналов анализировались в разные моменты процесса измельчения, характерные для различных состояний струй: начало подачи материала в струю, период интенсивного измельчения (рабочий режим не менее десятков секунд) и заключительную стадию разгрузки струй, предваряющую режим «фонового шума» струи.

Исследования показали, что акустические параметры $\dot{N}_{max}, \dot{N}_{\Sigma}, A_{max}$ зоны помола значительно изменяются под влиянием степени загрузки струй материалом (перегрузка, недогрузка, рабочий режим), частоты вращения ротора классификатора и давления энергоносителя. В этой связи в число изу-

чаемых технологических параметров внесено начальное давление сжатого воздуха (перед истечением из сопла), частота вращения ротора классификатора, степень загрузки струй материалом.

Обработка результатов проведенного исследования позволила сравнить кинетику акустической активности \dot{N} и амплитуд A_{max} максимальных значений акустических сигналов в рабочем режиме измельчения, а также амплитудные распределения акустических сигналов при различных значениях давления энергоносителя в рабочем режиме и на стадии разгрузки струй в зависимости от режима классификации.

Связь амплитуды A_{max} с показателем дисперсности измельченного продукта установлена в условиях работы мельницы УСИ-20 на различных материалах: шамот, шлак, известняк, уголь, крупность – менее $2 \div 3$ мм.

Приведем результаты оценки дисперсности по величине удельной поверхности $S_{уд}$ (m^2/g) на приборе Т-3 Товарова: шамот – $0,17 \div 0,28$; известняк – $0,3 \div 0,68$; газовый уголь – $0,97 - 1,88$; бурый уголь – $1,11 \div 1,32$, циркон – $0,55 \div 0,59$.

Сделан вывод о том, что установление максимальных значений A_{max} амплитуд АС в начале рабочего режима измельчения (первые секунды) и на стадии разгрузки струй позволяет осуществлять контроль качества измельченного продукта (размеров частиц и удельной поверхности [8]).

В процессе акустического мониторинга показатели диспергирования оценивали на основе доли малоамплитудных (менее 20 – 40 мВ) АС в общей величине суммарного счета. Исходя из экспериментальных данных, эффект трансформации кинетической энергии ускоренных струями частиц в акустическую энергию при разрушении частиц ударами прямо пропорционален значениям A_{max} максимальных амплитуд и частоте появления АС в зоне помола, т.е. соответствующей акустической активности \dot{N} (c^{-1}).

В согласии с полученными результатами предлагается для оценки оптимальности работы мельницы (с максимальной производительностью) использовать критерий K_{opt} (В/с) интенсивности акустического излучения зоны помола. Его величину рассчитываем как произведение максимальной амплитуды A_{max} (В) на общую (суммарную) \dot{N}_{Σ} акустическую активность (c^{-1}) зоны помола $K_{opt} = A_{max} \cdot \dot{N}_{\Sigma}$ (В/с). Обработка экспериментальных данных показала широкий диапазон варьирования критерия K_{opt} в различных режимах измельчения, отличающихся производительностью струйной мельницы.

Анализ влияния технологических параметров на акустические характеристики зоны помола показал возможность оценки степени приближения процесса к оптимальным условиям по величине показателя $K_{эфф}$ (г/имп) эффективности измельчения, определяемого как отношение производительности мельницы G к суммарной (представительной для рабочего режима) акустической активности зоны помола. При этом циркулирующую нагрузку в системе помола можно оценить относительным акустическим коэффициентом $K_u = N/N_{загр}$, где N , $N_{загр}$ – соответственно текущая и начальная (в момент загрузки материала) акустическая активность. Согласно опытным данным в рабочем режиме измельчения с уменьшением K_u растет величина $K_{эфф}$.

На основе изучения взаимосвязей исследуемых параметров с показателями измельчения для поиска оптимальных условий тонкого измельчения (диспергирования) предложены следующие акустические критерии:

- $K_{эфф}$ (г/имп) эффективности измельчения: $K_{эфф} = G / \dot{N}_\Sigma$ (G , г/с, \dot{N}_Σ , имп/с);
- K_S (см²/имп) эффективности диспергирования: $K_S = G \cdot S_{y\partial} / \dot{N}_\Sigma$;

$$K_S = K_{эфф} S_{уд}; (S_{уд}, \text{см}^2/\text{г});$$

- $\mathcal{E}_N^{изм}$ (имп/г) энергоемкости измельчения – величина, обратная $K_{эфф}$;
- $\mathcal{E}_N^{дисп}$ (имп/см²) энергоемкости диспергирования – величина, обратная K_S .

На рис. 1 сопоставлены значения критериев $K_{эфф}$ и $K_{онт}$ в условиях, обеспечивающих оптимальные показатели, и в моменты возможных технологических отклонений от оптимума: недогрузки или перегрузки струй, превышения массы циркулирующей нагрузки, уменьшения давления энергоносителя, изменения частоты вращения классификатора, нарушений герметичности пневмосистемы мельницы и т.д.

Из графиков видно, что в случаях технологических отклонений процесса от нормы величина акустических критериев оптимизации процессе измельчения уменьшается, а показателей энергоемкости $\mathcal{E}_N^{изм}$ возрастает от 650 – 820 имп/г до 920 – 1900 имп/г и $\mathcal{E}_N^{дисп}$ от 0,3 – 0,4 имп/см² до 0,5 – 1,1 имп/см². Сопоставление полученных результатов показывает возможность сокращения удельных энергозатрат в 2 – 3 раза при условии поддержания оптимальности ведения технологии на основе использования опытных данных акустического мониторинга зоны помола.

Применение акустической информации для контроля качества измельченного продукта показало также положительные результаты. Датчик, установленный в зоне выхода газозвеси из классификатора, регистрирует сигналы качества и количества готового продукта, поступающего в циклон.

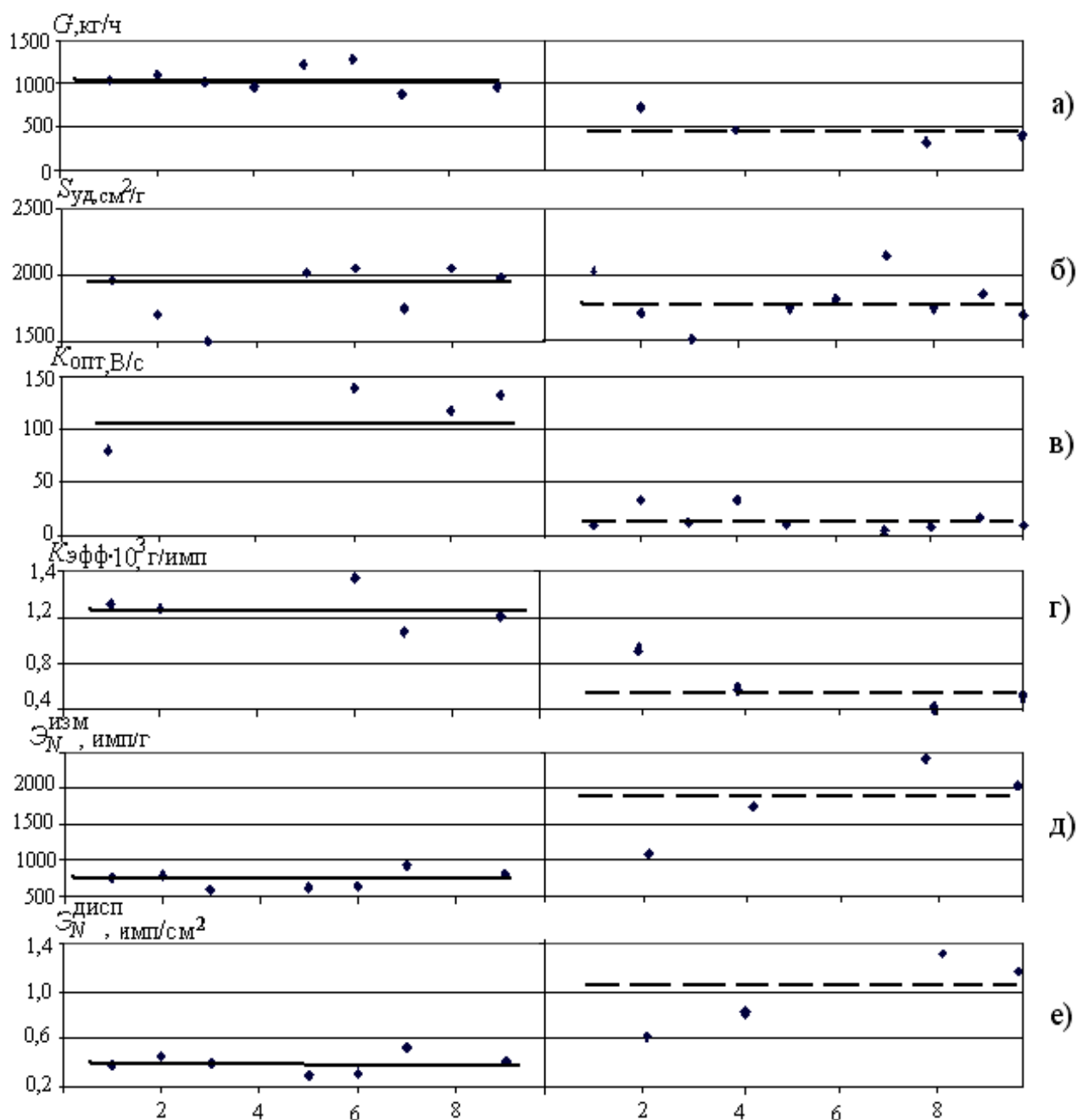


Рис. 1 – Изменение технологических параметров и акустических критериев в оптимальном (—) и неоптимальном (- - -) режиме измельчения циркона в условиях ВГМК

На рис. 2 представлены варианты записей АС в зоне выхода из классификатора измельченного в промышленных условиях циркона различной крупности в диапазоне $R_{63} = 0 - 3\%$ остатка на контрольном сите с размером отверстий 63 мкм.

На примере тонкого измельчения циркона (-63мкм) в условиях ВГМК установлены ограничения на интервал изменений акустической активности \dot{N} сигналов с предельно допустимыми значениями амплитуды: $A \approx 2 \text{ мВ}$.

Сделаны следующие выводы:

- оптимальное качество циркона достигается при практически полном отсутствии случаев появления АС с амплитудой выше 2мВ;

- допустимое качество соблюдается при активности не более $\dot{N} = 80\text{с}^{-1}$ акустических сигналов с предельно допустимыми значениями $A_{2\text{мВ}}$ амплитуды;

- недопустимое качество продукта реализуется при частом появлении повышенной активности сигналов контрольной амплитуды, т.е. более $\dot{N} = 100\text{с}^{-1}$, либо значений амплитуд, в 5 – 10 раз превышающих контрольный уровень.

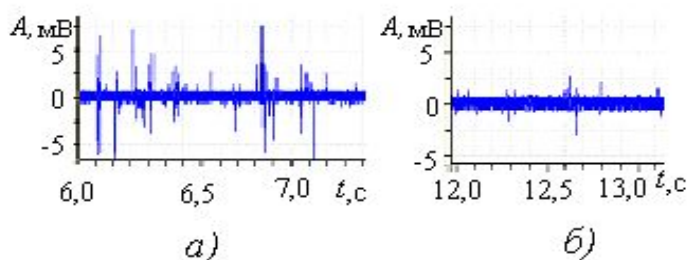


Рис. 2 – Записи АС в случаях изменения качества измельченного циркона: а) некондиционное качество: $R_{63} = 3\%$; б) допустимое качество: $R_{63} = 1,5\%$.

Испытания показали, что значения критериев $K_{эфф}$ и $K_{опт}$ могут изменяться в зависимости от типоразмера установки, вида измельчаемого материала и требуемой дисперсности продукта. Стабильность высоких значений этих критериев, безусловно, соответствует максимальной эффективности процесса струйного измельчения. Максимально достигаемый уровень акустических критериев при измельчении циркона в промышленной струйной мельнице до 63мкм ($S_{уд} = 1500 - 2100 \text{ см}^2/\text{г}$) $K_{эфф} = (1,6 - 1,35) \cdot 10^{-3} \text{ г/имп}$, $K_{опт} = 140 - 110 \text{ В/с}$.

Проведенное акустическое исследование позволило предложить алгоритмы контроля оптимальности работы мельницы.

Блок-схемы алгоритмов, включающих поиск и реализацию оптимизации на основе расчета критериев и показателей в ходе акустического мониторинга, показаны на рисунках 3 и 4.

Последовательность действий в процессе применения акустического мониторинга для оптимизации работы струйной измельчительной установки состоит в следующем.

Предварительно согласно техническому заданию устанавливаются необходимые технологические параметры (P, n) и на основании имеющихся

опытных данных по измельчению конкретного материала из базы данных задаются допустимые акустические критерии работы струйной мельницы.

В процессе мониторинга измельчения измеряются спектры акустической активности и амплитуд АС, определяются максимальные A_{max} значения амплитуд и число сигналов \dot{N}_{max} , (c^{-1}) с такой амплитудой за выбранные интервалы времени. По результатам измерений вычисляются текущие значения критерия оптимальности $K_{opt.}$ (В/с).

При наличии операции взвешивания готового продукта и контроля кинетики производительности мельницы возможности акустического мониторинга расширяются. Параллельно проведению мониторинга вычисляются значения всех предложенных критериев и показателей.

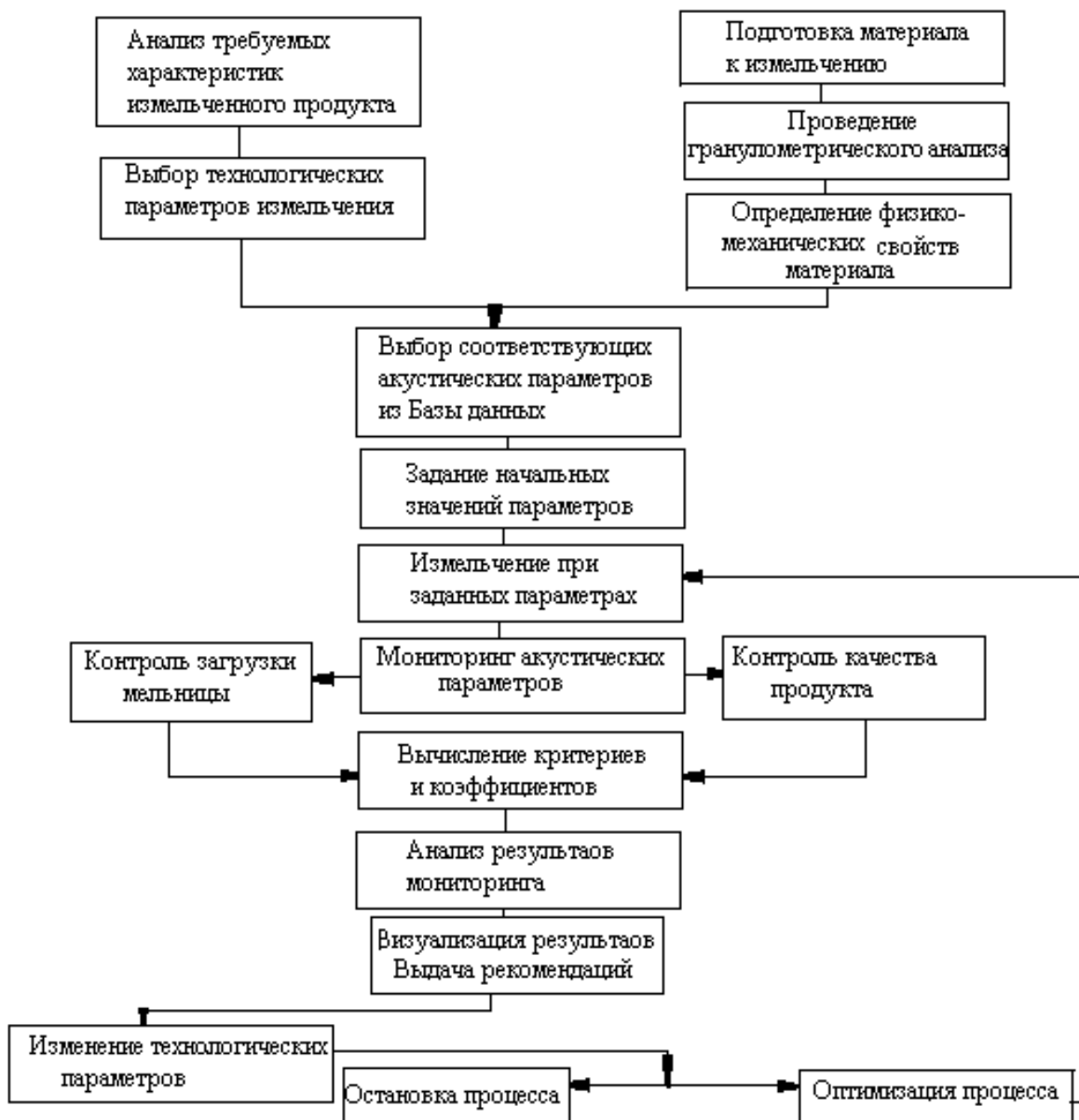


Рис. 3 – Блок-схема струйного измельчения с акустической оптимизацией

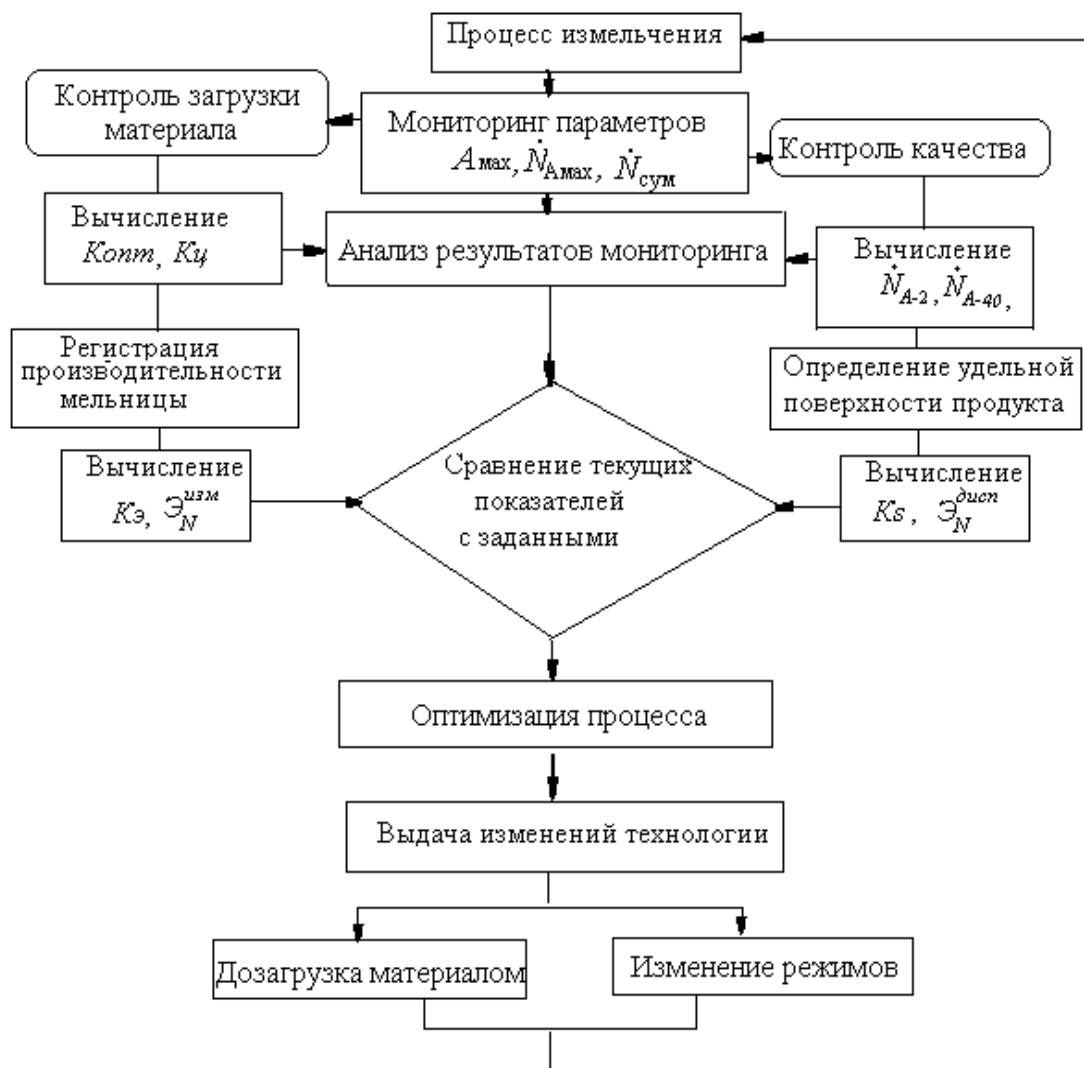


Рис. 4 – Блок – схема акустической оптимизации струйного измельчения

На основе сопоставления расчетных текущих величин критериев с заданными значениями делается вывод о состоянии струй, эффективности и энергоемкости процесса, о качестве получаемого продукта и о дальнейших действиях по регулированию технологии. Если текущая расчетная величина критериев, выбранных для контроля загрузки струй материалом, выходит за рамки допустимых значений, подается сигнал либо на остановку мельницы (по окончании опыта), либо на дополнительную, очередную загрузку порции исходного материала (в случае продолжения опыта). При недопустимом изменении критериев, контролирующих качество продукта, подается сигнал на изменение режима классификации и далее (при необходимости) производится корректировка параметров энергоносителя.

Таким образом, предложенный алгоритм акустического мониторинга процесса тонкого измельчения составит основу поддержания оптимального

режима работы струйных измельчительных установок. Максимальная эффективность измельчения достигается при соблюдении стабильности высоких значений критериев $K_{эфф}$ и $K_{онт}$.

Результаты проведенного исследования позволяют сделать заключение об основных принципах акустической оптимизации процесса тонкого измельчения в струйных измельчительных установках. К ним относятся:

- изменение размеров измельчаемых частиц проявляется в трансформации амплитудных распределений АС таким образом, что параметр дисперсности $S_{уд}$ коррелирует с долей малоамплитудных сигналов (менее 20 – 40 мВ) в спектре амплитуд, при этом изменяясь обратно пропорционально максимальным значениям A_{max} амплитуд на стадии разгрузки струй;

- процесс оптимизации процесса реализуется с возрастанием отношения производительности мельницы G к акустической активности \dot{N}_Σ зоны помола при одновременном уменьшении акустического коэффициента циркулирующей нагрузки K_Σ .

- качество измельченного продукта обеспечивается акустическим контролем изменений дисперсности продукта на входе в циклон с использованием показателя активности малоамплитудных сигналов и ограничением заданной величины минимальных амплитуд (порядка единиц мВ).

Список литературы: 1. Куksenко В.С. Кинетические аспекты процесса разрушения и физические основы его прогнозирования / В.С. Куksenко // Прогноз землетрясений. – 1984. – № 4. – С. 8 – 2. 2. Бовенко В.Н. Синергетические эффекты и закономерности релаксационных колебаний в состоянии предразрушения твердого тела: автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра физ.-мат. наук: спец. 01.04.07 «Физика конденсированного состояния» / В.Н. Бовенко. – М., 1990. – 30 с. 3. Тарасов Б.Г. О статистической природе деформационных процессов в горных породах / Б.Г. Тарасов // ФТПРПИ. – 1991. – Т. 6. – С. 36 – 43. 4. Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: автореф. дис. на соискание уч. степени д-ра техн. наук: 05.15.08 «Збагачення корисних копалин» / Л.Ж. Горобец НГУ. – Днепропетровск, 2004. – 35 с. 5. Pilov P.I. An acoustic monitoring of the sizes changes of grinded particles / [P.I. Pilov, L.J. Gorobets, V.N. Bovenko, N.S. Pryadko] // Науковий вісник НГУ. – 2008. – № 6. – С. 23 – 26. 6. Пилов П.И. Акустические и технологические характеристики процесса измельчения в струйной мельнице / [П.И. Пилов, В.Н. Бовенко, Л.Ж. Горобец, Н.С. Прядко] // Известия вузов. Горный журнал. – 2009. – № 4. – С. 115 – 121. 7. Горобец Л.Ж. Акустические параметры оптимизации процесса струйного измельчения / Л.Ж. Горобец, Н.С. Прядко // 36. наукових праць ПолНТУ. – 2012. – Вип. 2 (32). – С. 128 – 136. 8. Прядко Н.С. Акустико-эмиссионный мониторинг процесса струйного измельчения / Н.С. Прядко // Техническая диагностика и неразрушающий контроль. – 2012. – № 4. – С. 46 – 52

References: 1. Kuksenko V.S. Kinetic aspects of destruction process and physical bases of its forecasting / V.S. Kuksenko // Forecast of earthquakes. – 1984. – № 4. – P. 8 – 2. 2. Bovenko V.N. Sinergetical effects

and laws of relaxation fluctuations in a predestruction condition of a firm body: abstract of thesis for the degree dr. of science of Physical and Mathematical sciences: 01.04.07 «Condensed Matter Physics» / V.N. Bovenko. – M., 1990. – 30 p. **3.** Tarasov B.G. About the statistical nature of deformation processes in rocks / B.G. Tarasov // FTPRPI. – 1991. – Т. 6. – P. 36 – 43. **4.** Gorobets L.Zh. Development of scientific bases of firm mineral crushing: abstract of thesis for the degree dr. of science Tehn. Sciences: 05.15.08 «Enrichment of Minerals» / L.Zh. Gorobets. – Dnepropetrovsk, 2004. – 35 p. **5.** Pilov P.I. An acoustic monitoring of the sizes changes of grinded particles / [P.I. Pilov, L.J. Gorobets, V.N. Bovenko, N.S. Pryadko] // Naukoviy visnik NMU. – 2008. – № 6. – P. 23 – 26. **6.** Pilov P.I. Acoustic and technical characteristics on a grinding process in a jet mill / P.I. Pilov, V.N. Bovenko, L.Zh. Gorobets, N.S. Prjadko // News of High Schools. Mountain magazine. – 2009. – № 4. – P. 115 – 121. **7.** Gorobets L.Zh. Acoustic parameters of optimization of jet grinding process / L.Zh. Gorobets, N.S. Prjadko // Collected scientific articles of PoINTU. – 2012. – Iss. 2(32). – P. 128 – 136. **8.** Pryadko N.S. Acoustic emission monitoring of jet grinding process / N.S. Pryadko // Technical diagnostics and not destroying control. – 2012. – № 4. – P. 46 – 52.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.05.14

УДК 622.73

Принципы акустической оптимизации тонкого измельчения / Н.С. ПРЯДКО, Л.Ж. ГОРОБЕЦ, К.А. ЛЕВЧЕНКО, И.В. ВЕРХОРОБИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2012. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 71 – 81. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Обґрунтовано принципи оптимізації процесу тонкого подрібнення, що підтвержені результатами акустичного моніторингу показників роботи лабораторного і промислового струминного млинів. Встановлено критерії й запропоновано алгоритм контролю ефективності процесу і якості тонкодисперсного продукту.

Ключеві слова: тонке подрібнення, оптимізація, моніторинг, акустичні параметри, критерії.

UDS 622.73

Principles of acoustic optimization of fine grinding / N.S. PRYADKO, L.ZH. HOROBETS, K.A. LEVCHENKO, I.V. VERHOROBINA // Visnyk NTU «KhPI». – 2012. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 71 – 81. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

Optimization principles of thin grinding process, confirmed by acoustic monitoring results of acting parameters of laboratory and industrial jet mills are proved. Criteria are established and the control algorithm of process efficiency and quality of a thin dispersion product is offered.

Key words: fine grinding, optimization, monitoring, acoustic parameters, criteria.

Е.Н. РЯБОВОЛ, магистрант, НТУ «ХПИ»,
А.А. ЮДИНА, магистрант, НТУ «ХПИ»,
М.Г. ЗИНЧЕНКО, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
Г.А. АНОХИН, канд. техн. наук, научн. консультант,
ХФ ПАТ «Укрнефтехимпроект», Харьков

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ТЕПЛОПЕРЕДАЧИ В РОТОРНО-ПЛЕНОЧНОМ АППАРАТЕ ПРИ КОНЦЕНТРИРОВАНИИ ТОМАТНОГО СОКА

В статье рассмотрены вопросы теплопередачи в роторно-пленочных аппаратах, используемых для концентрирования томатного сока. Проведены эксперименты, в результате которых определено влияние плотности орошения, скорости вращения ротора, тепловой нагрузки на интенсивность теплопередачи, произведен анализ гидродинамической обстановки в РПА. Показано, что стандартная методика расчетов роторно-пленочных аппаратов справедлива при расчете РПА в данном технологическом процессе.

Ключевые слова: роторно-пленочный аппарат, томатный сок, концентрирование, теплообмен, гидродинамика, коэффициент теплопередачи.

Для удовлетворения растущих потребностей населения в продуктах питания необходимо обеспечить высокое качество консервированных продуктов, которые получают путем выпаривания (обезвоживания). Для решения этой задачи необходимо широко внедрять в производство высокоэффективные технологии и оборудование, обеспечивающие сохранение потребительских свойств исходных продуктов в процессе термической обработки. Этим требованиям в полной мере отвечают лопастные роторно-пленочные аппараты (РПА), имеющие ряд существенных преимуществ перед другими испарителями: малое время пребывания продукта в зоне нагрева, низкое рабочее давление и температура процесса, позволяющие сохранить все качественные показатели обрабатываемых продуктов, снизить энергозатраты на ведение процесса.

Благодаря названным достоинствам РПА получили широкое распространение в производстве консервированных пищевых продуктов, в том числе концентрированных соков, паст, повидла, фруктовых порошков, ректификации спиртовых растворов [1, 2].

© Е.Н. Рябовол, А.А. Юдина, М.Г. Зинченко, Г.А. Анохин, 2014

Однако теплообмен в РПА изучен недостаточно полно, что объясняется значительной сложностью процесса и большим количеством факторов, влияющих на коэффициент теплопередачи (плотность орошения, число оборотов ротора, число и тип лопастей, величина теплового потока, теплофизические свойства выпариваемых растворов и др.). Поэтому значение коэффициента теплопередачи для каждого конкретного случая применения аппарата должно определяться экспериментально.

В этой связи были проведены исследования по определению влияния основных параметров процесса – нагрузки по жидкости, числа оборотов ротора, температурного перепада – на интенсивность теплопередачи в роторном пленочном аппарате, используемом в качестве подогревателя и испарителя в процессе концентрирования томатного сока. Был также произведен анализ гидродинамической обстановки в аппарате с целью определения возможности использования существующих методик расчета РПА в данном технологическом процессе.

В качестве модельных жидкостей в эксперименте были использованы вода и 60 %-ный раствор глицерина, поскольку физико-химические свойства (плотность, температура кипения) воды и томатного сока ($\rho_{\text{води}} = 1000 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{води}} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{т.сока}} = 1025 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{т.сока}} = 90 \text{ }^\circ\text{C}$), а также томатной пасты и глицерина 60 %-ной концентрации ($\rho_{\text{глиц.}} = 1153 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{глиц.}} = 109 \text{ }^\circ\text{C}$; $\rho_{\text{т.пасты}} = 1230 \text{ кг/м}^3$, $t_{\text{т.пасты}} = 105 \text{ }^\circ\text{C}$) практически одинаковы.

Лабораторная установка и методика проведения исследований.

На рис. 1. представлена принципиальная схема лабораторной установки.

Продукт из обогреваемого сборника (1) плунжерным насосом типа НД-160 (2) подается в напорный бак (3), снабженный переливной трубой. Из напорного бака продукт через ротаметр (4) поступает в роторно-пленочный аппарат (5). Регулирование расхода продукта производится игольчатым вентилем. Пары, образовавшиеся в РПА, конденсируются в поверхностном конденсаторе (7), охлаждаемом водой. Дистиллят из конденсатора и остаток из РПА поступают в мерники (8) и (9), а оттуда возвращаются в сборник (1).

На рис.2 изображен лабораторный аппарат. Поверхность теплообмена аппарата $0,1 \text{ м}^2$.

Корпус аппарата (1) выполнен из трубы и снабжен снаружи рубашкой для обогрева (2). Верхняя часть корпуса имеет расширение (3), служащее для сепарации образующихся в аппарате паров. Внутри аппарата находится ро-

тор (5) с шарнирно закрепленными лопатками (6) и центробежным отбойником (7). Ротор вращается в двух подшипниках (8) и (10).

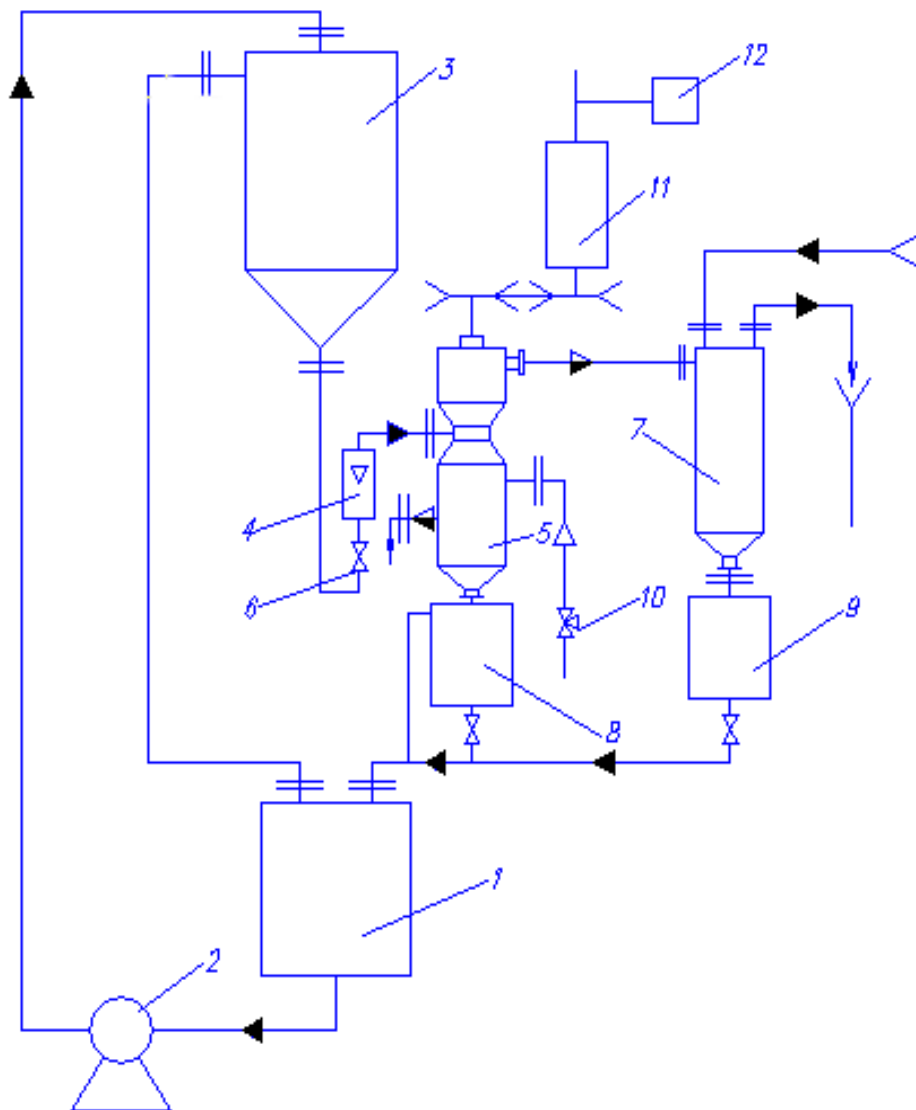


Рис. 1 – Принципиальная схема лабораторной установки: 1 – сборник исходного продукта; 2 – насос; 3 – напорный бак; 4 – ротаметр; 5 – роторно-пленочный аппарат; 6 – дозирующий вентиль; 7 – конденсатор; 8, 9 – мерники; 10 – пневматический клапан; 11 – электродвигатель; 12 – комплект измерительный К-50.

Место выхода вала из аппарата уплотнено сальником (9). Продукт поступает в аппарат через штуцер (11). Через штуцер (12) из аппарата выводится вторичный пар, а через штуцер (14) – концентрат. На рубашке (2) имеются штуцеры (4) и (13) для подвода греющего пара и вывода конденсата.

В процессе исследований контролировались следующие параметры: подача продукта в аппарат; давление греющего пара; температура продукта на входе и выходе из аппарата; температура греющего и вторичного пара; тем-

пература и расход воды, охлаждающей корпус аппарата; количество дистиллята, количество концентрата.

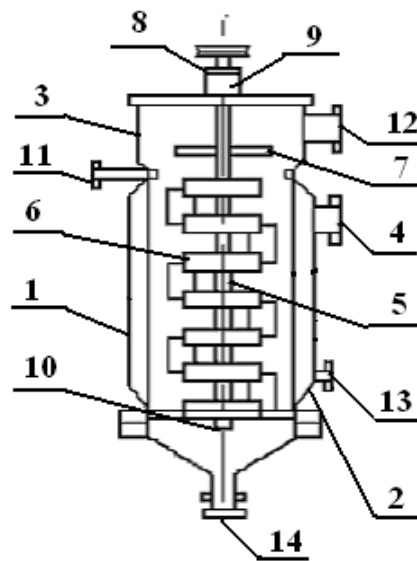


Рис. 2 – Лабораторный аппарат

Стабильность подачи продукта обеспечивалась наличием напорного бака и контролировалась при помощи ротаметра типа РС-5.

Давление греющего пара в системе устанавливалось и поддерживалось при помощи манометра типа МГП-27ОМ, связанного с пневматическим клапаном. Температура в контрольных точках замерялась при помощи ртутных термометров. Привод ротора осуществлялся от электродвигателя постоянного тока мощностью 0,45 кВт.

Методика обработки экспериментальных данных.

Коэффициент теплопередачи определяли по формуле:

$$K = \frac{q}{\Delta t_k} \text{ Вт/м}^2\text{град}, \quad (1)$$

где q – поверхностная плотность теплового потока:

$$q = \frac{Q}{F} \text{ Вт/м}^2, \quad (2)$$

Δt_k – разность температур, град; Q – количество тепла, Вт; F – поверхность теплообмена, м.

Количество переданного тепла Q определяли по формулам:

- при нагревании:

$$Q = C_{\text{ср}} \cdot M \cdot (T_{\text{вых.}} - T_{\text{вх.}}), \text{ Вт} \quad (3)$$

- при испарении (концентрировании) продуктов, подаваемых в аппарат при температуре кипения:

$$Q = r_i \cdot M_{\text{дист.}}, \text{ Вт} \quad (4)$$

Теплоемкость $C_{\text{ср}}$ продукта принимали при средней температуре подогреваемого продукта.

Теплота парообразования r_i принималась при температуре кипения.

Расход продукта M и количество дистиллята $M_{\text{дист.}}$ определяли из объемного расхода V и плотности ρ (кг/м^3) с учетом температуры:

$$M = V \cdot \rho, \text{ кг/ч} \quad (5)$$

$$M_{\text{сух.в.}} = \frac{V_{\text{н}} \rho_{\text{н}} a_{\text{н}}}{100} \text{ кг/ч} \quad (6)$$

$$V_{\text{куб.}} = \frac{M_{\text{сух.в.}} \cdot 100}{a_{\text{к}} \rho_{\text{к}}} \text{ м}^3/\text{ч} \quad (7)$$

$$M_{\text{куб.}} = V_{\text{куб.}} \cdot \rho_{\text{куб.}} \text{ кг/ч} \quad (8)$$

$$V_{\text{дист.}} = V_{\text{н}} - V_{\text{куб.}} \text{ м}^3/\text{ч} \quad (9)$$

$$M_{\text{дист.}} = V_{\text{дист.}} \cdot \rho_{\text{дист.}} \text{ кг/ч} \quad (10)$$

где: $a_{\text{н}}$, $a_{\text{к}}$ – начальная и конечная концентрация сухих веществ в исходном и концентрированном растворе, соответственно.

Коэффициент теплоемкости $C_{\text{ср}}$ концентрируемого раствора определяли при средней концентрации последнего ($a_{\text{ср}}$):

$$a_{\text{ср}} = \frac{a_{\text{нач}} + a_{\text{кон}}}{2}, \% \quad (11)$$

Правильность определения $M_{\text{куб.}}$ и $M_{\text{дист.}}$ проверяли по сходимости материального баланса.

Температурный перепад $\Delta t_{\text{к}}$ при нагреве определяли по формуле:

$$\Delta t_{\text{к}} = \frac{\Delta t_{\text{б}} - \Delta t_{\text{м}}}{2,31 \lg \Delta t_{\text{б}} / \Delta t_{\text{м}}}, \text{ град}, \quad (12)$$

где $\Delta t_{\text{б}}$ и $\Delta t_{\text{м}}$ – перепады температур между греющим паром и нагреваемым продуктом, соответственно на входе и выходе из аппарата.

При испарении однокомпонентного продукта или раствора с малой температурной депрессией, подаваемого в аппарат при температуре, близкой к температуре кипения, температурный перепад определялся как разность между температурой греющего пара и температурой кипения продукта.

Анализ полученных результатов.

Плотность орошения поверхности теплообмена оказывает большое влияние на интенсивность теплопередачи в роторно-пленочном аппарате, причем это влияние зависит от того, в каком качестве используется аппарат – подогревателя или испарителя.

При изучении процесса *нагревания* воды до температуры кипения в роторно-пленочном аппарате, используемом как подогреватель, было установлено, что зависимость коэффициента теплопередачи \mathbf{K} от плотности орошения (рис. 3) носит неоднозначный характер: вначале имеет место почти прямолинейная зависимость и отмечен резкий рост величины \mathbf{K} от 200 до 1300 Вт/ м²град. После точки перегиба (50 кг/м·ч) наступает насыщение поверхности теплопередачи жидкостью, и \mathbf{K} практически не зависит от плотности орошения. Аналогичная зависимость установлена и при нагреве 60 %-ного раствора глицерина (рис. 4). Характерно, что при нагреве воды при низкой плотности орошения интенсивность теплопередачи не зависит от скорости вращения ротора, а с повышением плотности орошения от 50 до 130 кг/м·ч наблюдается рост коэффициента теплопередачи с увеличением числа оборотов ротора до определенной величины (700/мин). Дальнейшее повышение скорости вращения ротора не имеет смысла. Аналогичная закономерность наблюдается и при нагреве вязких продуктов (глицерина); при этом влияние окружной скорости сказывается и в области малых плотностей орошения (рис. 4).

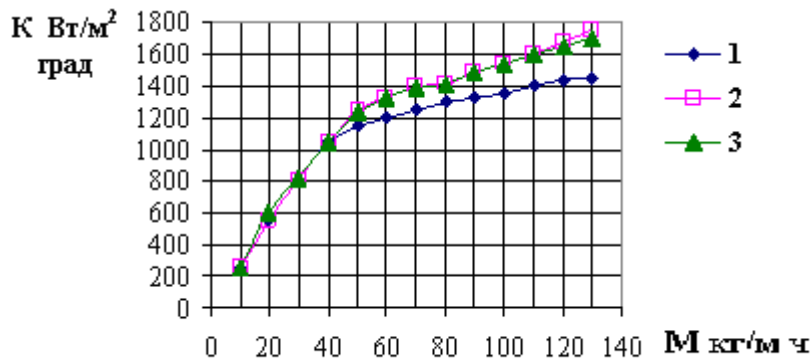


Рис. 3 – Зависимость коэффициента теплопередачи от нагрузки по жидкости при нагреве воды: 1– число оборотов ротора, равное 400 в минуту; 2 – число оборотов ротора, равное 700 в минуту; 3 – число оборотов ротора, равное 1000 в минуту.

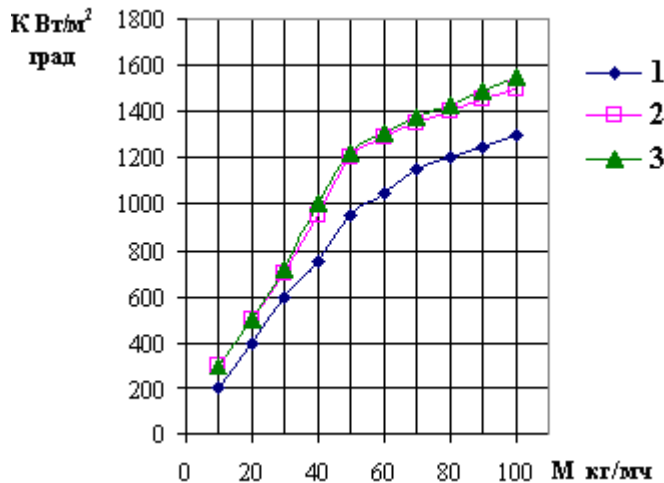


Рис. 4 – Зависимость коэффициента теплопередачи от нагрузки по жидкости при нагреве 60 %-ного глицерина: 1– число оборотов ротора, равное 400 в минуту; 2 – число оборотов ротора, равное 700 в минуту; 3 – число оборотов ротора, равное 1000 в минуту.

Подобную зависимость наблюдали Р. Бресслер [3] и В. Линке [4]. При исследовании смачиваемости поверхности теплообмена они установили, что в тонкопленочном роторном аппарате коэффициенты теплопередачи возрастают по мере увеличения плотности орошения до тех пор, пока не произойдет полное смачивание поверхности теплообмена. При дальнейшем увеличении плотности орошения начинается снижение интенсивности теплопередачи вследствие возрастания толщины пленки.

При изучении процесса *испарения* воды в роторном аппарате, используемом как испаритель, установлено, что с увеличением плотности орошения коэффициент теплопередачи постепенно повышался до достижения максимума 3000 Вт/м²град при плотности орошения 100 – 110 кг/м·ч и окружающей

скорости 1,36 – 2,45 м/с (рис. 5). При низкой окружной скорости (0,82 м/с) максимальное значение K (2000 Вт/м²град) достигалось при больших плотностях орошения – 225 кг/м·ч. Дальнейшее увеличение плотности орошения не влияло на интенсивность теплопередачи.

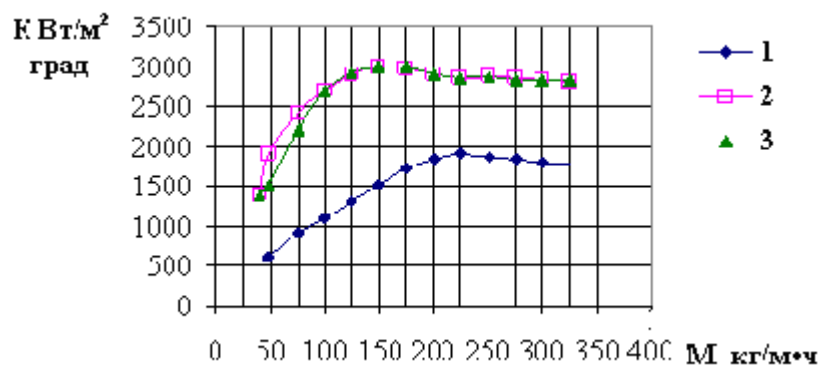


Рис. 5 – Зависимость коэффициента теплопередачи от нагрузки по жидкости при испарении воды при различных окружных скоростях ротора: 1 – окружная скорость, равная 0,82 м/с; 2 – окружная скорость, равная 1,36 м/с; 3 – окружная скорость, равная 2,45 м/с.

При исследовании влияния температурного перепада между греющим паром и кипящим продуктом было установлено, что при оптимальной плотности орошения (100-110 кг/м·ч) и высоких окружных скоростях ротора (более 1,36 м/с) увеличение температурного перепада как и увеличение плотности орошения не приводит к увеличению коэффициента теплопередачи в процессе испарения воды (рис. 6).

При малой окружной скорости увеличение температурного перепада приводит к заметному увеличению K . При этом отмечено, что уже при окружных скоростях 0,6 – 1 м/с процесс испарения воды стабилизируется, и дальнейшее увеличение скорости вращения ротора не оказывает заметного влияния на коэффициент теплопередачи (рис. 7). Аналогичный вывод можно сделать для водных растворов глицерина.

Изменение плотности теплового потока достигалось путем повышения температуры греющего пара. При этом увеличение плотности теплового потока в интервале 5 – 30 °С не оказывало влияния на интенсивность теплопередачи при испарении воды в роторном аппарате с шарнирными лопатками (рис. 8). Такое явление свидетельствует о том, что испарение происходит преимущественно с поверхности пленки. По достижении определенных значений температурного перепада (выше 25 – 30 °С) начинало проявляться явление разорошения поверхности теплообмена, и величина коэффициента те-

плопередачи начинала снижаться. Снижение происходит более интенсивно при меньших плотностях орошения.

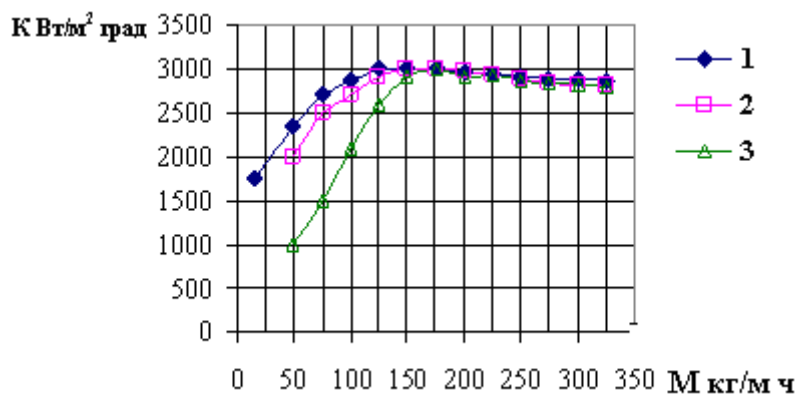


Рис. 6 – Зависимость коэффициента теплопередачи от нагрузки по жидкости при испарении воды при различных температурных перепадах: 1 – $\Delta t = 16$ °C; 2 – $\Delta t = 35$ °C; 3 – $\Delta t = 55$ °C.

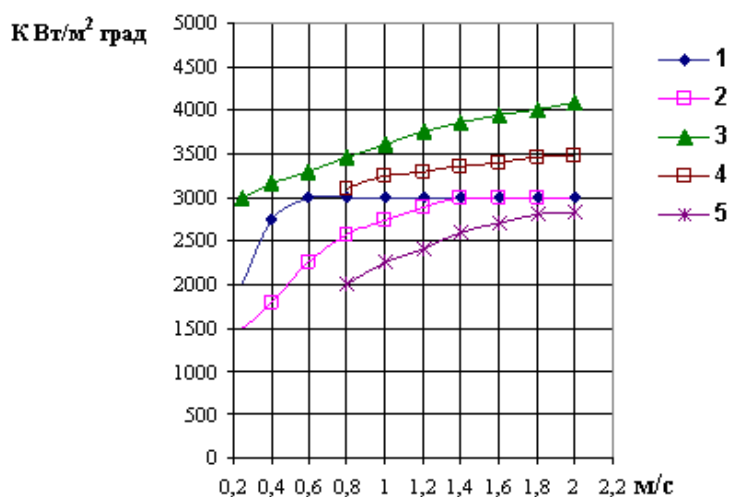


Рис. 7 – Зависимость коэффициента теплопередачи от окружной скорости ротора: 1 – $\Delta t = 20$ °C; $M = 105$ кг/м·ч, вода; 2 – $\Delta t = 40$ °C; $M = 105$ кг/м·ч, вода; 3 – глицерин 15 %, $\Delta t = 40$ °C, $M = 105$ кг/м·ч; 4 – глицерин 60 %, $\Delta t = 40$ °C, $M = 105$ кг/м·ч; 5 – глицерин 40 %, $\Delta t = 40$ °C.

При концентрировании продуктов, изменяющих свою вязкость в процессе выпаривания, наблюдалась снижение коэффициентов теплопередачи с ростом температурного перепада, что является следствием увеличения вязкости продукта и толщины пленки (рис. 9).

Результаты, полученные в опытах по испарению воды и водных растворов глицерина, согласуются с данными Э. Киршбаума и К. Дитера [5]. Ими было установлено, что в аппарате с шарнирно-закрепленными лопатками ко-

эффицент теплопередачи не зависит от тепловой нагрузки поверхности теплообмена и температурного перепада между температурой кипения продукта и температурой стенки аппарата, но растет с увеличением плотности орошения и при определенном значении последней достигает своего максимума.

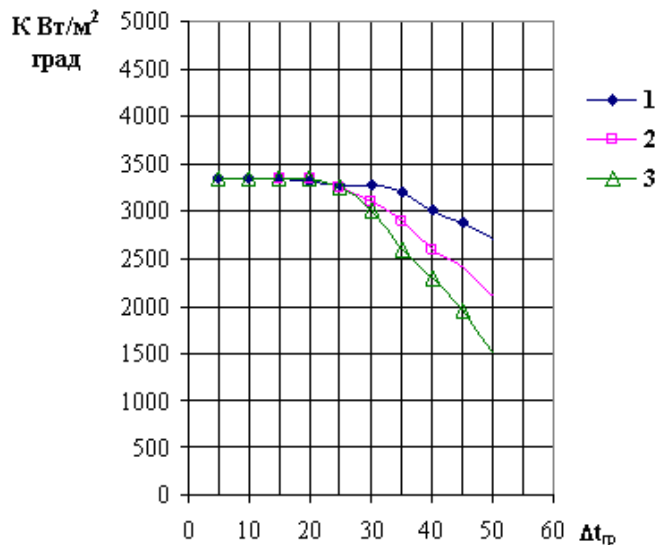


Рис. 8 – Зависимость коэффициента теплопередачи от температурного перепада при испарении воды: 1 – $M = 370$ кг/м·ч; 2 – $M = 190$ кг/м·ч; 3 – $M = 75$ кг/м·ч.

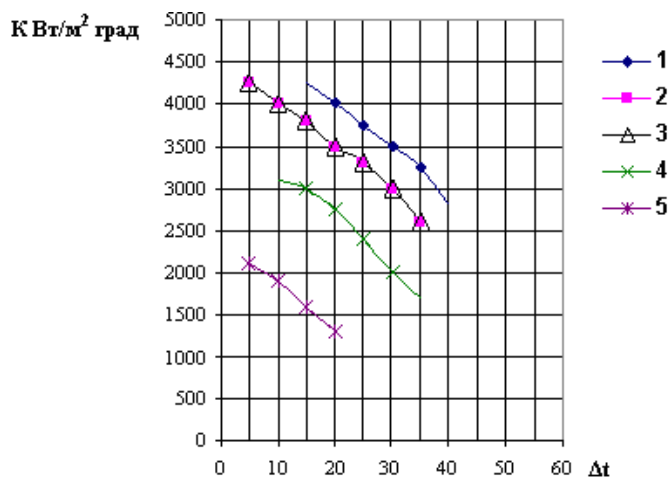


Рис. 9 – Зависимость коэффициента теплопередачи от температурного перепада при концентрировании водно-глицериновых растворов: 1 – $M = 120$ кг/м·ч, 15 %; 2 – $M = 105$ кг/м·ч, вода; 3 – $M = 140$ кг/м·ч; 30 %; 4 – $M = 140$ кг/м·ч; 60 %; 5 – $M = 75$ кг/м·ч; 60 %.

Исходя из этого, авторы делают вывод, что процесс испарения происходит преимущественно со свободной поверхности пленки, так как при кипе-

нии во всем объеме стекающего слоя жидкости следовало бы ожидать увеличения коэффициента теплопередачи при повышении тепловой нагрузки. Независимость, в некоторых пределах, интенсивности процесса теплопередачи от плотности орошения авторы объясняют наличием “носовой волны” возникающей перед передней гранью лопатки. Благодаря постоянному обновлению и пополнению жидкости, находящейся в пленке, за счет массы волны, толщина пленки остается неизменной, а, следовательно, интенсивность теплопередачи не зависит от плотности орошения.

При уменьшении же плотности орошения масса продукта, содержащегося в волне, становится недостаточной для пополнения испарившейся пленки, и в нижней части аппарата возникают участки греющей поверхности, не покрытые жидкостью.

А так как коэффициент теплопередачи относится ко всей рабочей поверхности теплообмена, то значение таких коэффициентов начинают снижаться.

При малой частоте вращения ротора, когда окружная скорость становится соизмеримой со скоростью стекания свободно падающей пленки, возможно ухудшение орошения поверхности теплообмена вследствие образования пузырьков пара непосредственно на греющей поверхности аппарата.

Выводы:

Результаты экспериментов и анализ физической обстановки на поверхности теплообмена лабораторного РПА позволили сделать следующие выводы:

1. Ротор в аппарате с шарнирными лопатками в основном играет роль распределителя жидкости на рабочей поверхности аппарата, поэтому процессы, происходящие в пленке при теплообмене, не сопровождающемся изменением агрегатного состояния, могут рассматриваться по аналогии с процессами, происходящими в свободно стекающей пленке.

2. Процессы, сопровождающиеся изменением агрегатного состояния, происходят, главным образом, за счет поверхностного испарения, поэтому коэффициент теплоотдачи от стенки к продукту может быть определен через толщину пленки.

3. Транспортировка жидкости вдоль аппарата осуществляется преимущественно в волне перед лопаткой. Это обстоятельство является основанием для выбора рабочей длины аппарата.

Проведенные исследования показали, что гидродинамическая обстановка, возникающая в лабораторном РПА при выпаривании модельных жидкостей, аналогична наблюдаемой другими авторами [2 – 5] при выпаривании подобных растворов. Это свидетельствует о возможности применения стандартной методики [6] и численных значений коэффициентов теплопередачи, полученных экспериментально, для расчета роторно-пленочных аппаратов в процессе концентрирования томатного сока.

Список литературы: 1. *Антипов С.Т.* Машины и аппараты пищевых производств: в 2 кн.; учебник для вузов / [С.Т. Антипов, И.Т. Кретов, А.Н. Остриков и др.]; под ред. акад. РАСХН В.А. Панфилова. – М.: Высшая школа, 2001. – Кн. 1: Машины и аппараты пищевых производств. – 2001. – 437 с. 2. *Василинец И.М.* Роторные плёночные аппараты в пищевой промышленности / И.М. Василинец, А.Г. Сабуров. – М.: ВО “Агропромиздат”. 1989, 136 с. 3. *Bressler R.* Versuche Uber Verdampfung von dünnen Flüssigkeitsfilmen / R. Bressler // VDI Zeitschrift. – 1958. – № 15. – P. 18 – 25. 4. *Linke W.* Zum Wärmeübergang bei Verdampfung von dünnen Flüssigkeitsfilme / W. Linke // Kaltetechnik. – 1953. – № 5. – P. 31 – 38. 5. *Kirschbaum E.* Würmeübergang und Teildestillation in Dünnscterdampfem / E. Kirschbaum, K. Dieter // Chemie-Ingenieur-Technic. – 1955. – № 1. – P. 45 – 52. 6. Аппараты роторные плёночные с шарнирными лопатками для процесса дистилляции и выпаривания: РТМ 26-01-94-77. – [Действует с 1978-01-01]. – М.: Химия, 1977. – 90 с.

References: 1. *Antipov S.T.* Machines and equipment for food production: in 2 books.; textbook for Universities / [S.T. Antipov, I.T. Kretov, A.N. Ostrikov ets.]; edited by akad. RAES V.A. Panfilov. – M.: High school, 2001. – B. 1: Machines and equipment for food production. – 2001. – 437 p. 2. *Vasilinets I.M.* Rotor-pellicle apparatus in food production / I.M. Vasilinets, A.G. Sabyrov. – M.: VO.”Agropromizdat”, 1989. – 136 p. 3. *Bressler R.* Versuche Uber V erdampfung von dünnen Flüssigkeitsfilmen / R. Bressler // VDI Zeitschrift. – 1958. – № 15.– P. 18 – 25. 4. *Linke W.* Zum Wärmeübergang bei Verdampfung von dünnen Flüssigkeitsfilme / W. Linke // Kaltetechnik. – 1953. – № 5. – P. 31 – 3 . 5. *Kirschbaum E.* Würmeübergang und Teildestillation in Dünnscterdampfem / E. Kirschbaum, K. Dieter // Chemie-Ingenieur-Technic. – 1955. – № 1. – P. 45 – 52. 6. Apparatus rotor- pellicle with hinge blades for evaporation and distillation process: RTM 26-01-94-77. – [Introduced 1978-01-01]. – M.: Chemistry, 1977. – 90 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 17.03.14

УДК 66.023

Дослідження процесу теплопередачі в роторно-плівковому апараті при концентруванні томатного соку / К.М. РЯБОВОЛ, А.О. ЮДИНА, М.Г. ЗІНЧЕНКО, Г.О. АНОХІН / Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 82 – 94. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуті питання теплопередачі в роторно-плівкових апаратах, використовуваних для концентрування томатного соку. Проведено експерименти, в результаті яких визначено вплив щільності зрошення, швидкості обертання ротора, теплового навантаження на інтенсивність теплопередачі, проведений аналіз гідродинамічної обстановки в РПА. Показано, що стандартна методика розрахунків роторно-плівкових апаратів справедлива при розрахунку РПА в цьому технологічному процесі.

Ключові слова: роторно-плівковий апарат, томатний сік, концентрування, теплообмін, гідродинаміка, коефіцієнт теплопередачі.

UDC 66.023

Investigation of heat transfer in rotor- pellicle apparatus while concentrating tomato juice / K.N. RJABOVOL, A.O. JDINA, M.G. ZINCHENKO, G.A. ANOHIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 82 – 94. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The article discusses the heat transfer in a rotor- pellicle apparatus used for concentration of tomato juice. Experiments were carried out , which determined the effect of irrigation density, the rotor speed , the heat load on the heat transfer rate , the analysis of the hydrodynamic conditions in the RPA . It is shown that the standard method of calculation of the rotary- pellicle apparatus is valid for the calculation of the RPA in the process.

Keywords: rotary-pellicle apparatus, tomato juice, concentration, heat transfer, hydrodynamics, heat transfer coefficient.

УДК 628.3.004:661.321

А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц.,
ТИ ВНУ ім. В. Даля, Северодонецк

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье представлены результаты расчетов энергетической и экологической эффективности промышленного оборота традиционного катализаторного сырья за счет использования совмещенных хемосорбционно-экстракционных технологий по сравнению с традиционными. Показано, что совмещение в одной технологии процессов утилизации отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов позволяет до 4,5 раз снизить энергоемкость «возврата» металл- содержащего сырья в катализаторное производство.

Ключевые слова: отработанные катализаторы, способы утилизации, оборот сырья, энергоемкость, экологическая безопасность.

Большинство традиционных технологий гетерогенных катализаторов не удовлетворяют критериям безотходного и малоотходного производства и требованиям комплексного использования сырья, главным образом, из-за потери анионной, особенно нитратной, составляющей металлосодержащего сырья [1].

© А.В. Суворин, 2014

Ключові слова: роторно-плівковий апарат, томатний сік, концентрування, теплообмін, гідродинаміка, коефіцієнт теплопередачі.

UDC 66.023

Investigation of heat transfer in rotor- pellicle apparatus while concentrating tomato juice / K.N. RJABOVOL, A.O. JDINA, M.G. ZINCHENKO, G.A. ANOHIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 82 – 94. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The article discusses the heat transfer in a rotor- pellicle apparatus used for concentration of tomato juice. Experiments were carried out , which determined the effect of irrigation density, the rotor speed , the heat load on the heat transfer rate , the analysis of the hydrodynamic conditions in the RPA . It is shown that the standard method of calculation of the rotary- pellicle apparatus is valid for the calculation of the RPA in the process.

Keywords: rotary-pellicle apparatus, tomato juice, concentration, heat transfer, hydrodynamics, heat transfer coefficient.

УДК 628.3.004:661.321

А.В. СУВОРИН, д-р техн. наук, доц.,
ТИ ВНУ ім. В. Даля, Северодонецк

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ И ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

В статье представлены результаты расчетов энергетической и экологической эффективности промышленного оборота традиционного катализаторного сырья за счет использования совмещенных хемосорбционно-экстракционных технологий по сравнению с традиционными. Показано, что совмещение в одной технологии процессов утилизации отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов позволяет до 4,5 раз снизить энергоемкость «возврата» металл- содержащего сырья в катализаторное производство.

Ключевые слова: отработанные катализаторы, способы утилизации, оборот сырья, энергоемкость, экологическая безопасность.

Большинство традиционных технологий гетерогенных катализаторов не удовлетворяют критериям безотходного и малоотходного производства и требованиям комплексного использования сырья, главным образом, из-за потери анионной, особенно нитратной, составляющей металлосодержащего сырья [1].

© А.В. Суворин, 2014

Процессы утилизации (обезвреживания) промышленных отходов в подавляющем большинстве материально и энергетически также чрезвычайно затратные. Одна из основных причин тому – низкие концентрации веществ, подлежащих обезвреживанию при больших объемах потоков. Кроме того, обезвреживание отходов вызывает необходимость использования товарных реагентов, зачастую весьма дорогостоящих. Исходя из этого, создание безотходных или малоотходных технологий получения катализаторов возможно лишь при переводе и катион- и анион- составляющих катализаторного сырья или в побочный продукт или в катализаторное сырье. В последнем случае должен быть осуществлен замкнутый цикл по компонентам катализаторного сырья, т.е., например, нитрат-ионов солей металлов и катионов металлов отработанных катализаторов, а следовательно должен быть реализован принцип совмещения технологий производства свежих и утилизации отработанных катализаторов с целью повышения экологической безопасности катализаторных производств и снижения их себестоимости.

При выборе направления утилизации отработанных катализаторов необходимо учитывать их физические и химические свойства, комплексность, пути использования получаемых основных и побочных продуктов, энерго- и материалоемкость переработки.

Рассмотрим как «вписывается» совмещенная технология утилизации отходящих нитрозных газов и утилизации катализаторов, на примере никельсодержащих, с получением традиционного катализаторного сырья в наиболее распространенные технологии утилизации отработанных катализаторов. На рис. 1, представлены варианты переработки отработанных катализаторов [2] с получением соответствующего сырья и варианты возврата этого сырья в катализаторные производства [3].

По варианту I отработанные катализаторы используют как добавку к руде в цветной металлургии (≈ 10 масс. %). Применение его к утилизации всех без исключения катализаторов не целесообразно по следующим причинам:

- большая энергоемкость ($108 \div 447$ кВт·час на 1 кг Ni) [3];
- большое количество отходов (на 1 кг никеля образуется 61 кг шлака и 110 м^3 отходящих газов, содержащих примерно $10 \text{ г/м}^3 \text{ CO}$, $0,5 \text{ г/м}^3 \text{ SO}_2$ и $40 \text{ г/м}^3 \text{ CO}_2$);
- степень извлечения металла, например никеля, не превышает 80 % [4] и потеря носителя, представленного оксидом алюминия, со шлаком;

- неэффективность переработки катализаторов с содержанием активного металла менее 5 масс. %. Например, из отечественных катализаторов ГИАП-3-6Н или ГИАП-8, содержащих всего 5,8 масс. % Ni практически нет выхода никеля, поскольку он теряется со шлаком.

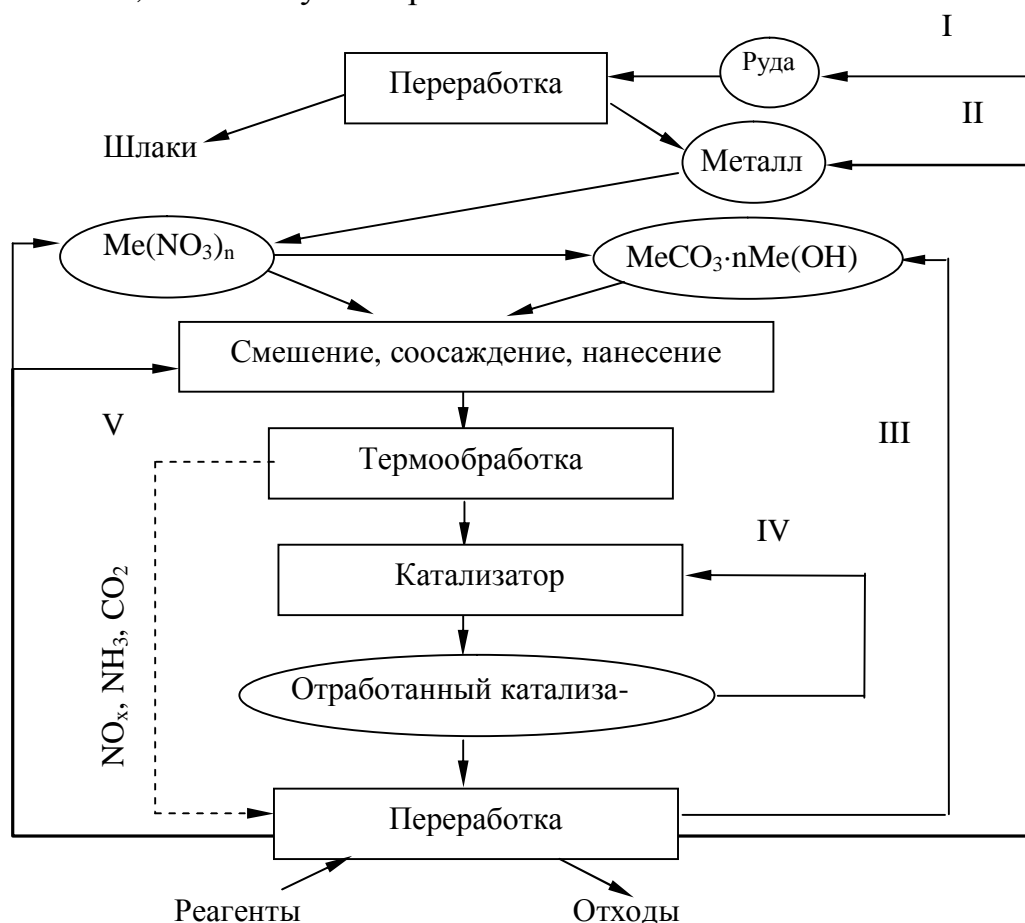


Рис.1 – Варианты оборотного использования отработанных катализаторов

Кроме того, получаемый металл необходимо дополнительно перерабатывать в традиционное катализаторное сырье, например в нитрат или гидроксикарбонат. Это приводит к дополнительным материальным и энергетическим затратам и образованию, в свою очередь, больших количеств отходов.

Ориентировочный анализ только энергетических затрат вариантов промышленного оборота катализаторов на основании известных сведений о технологиях сделан в работе [1].

Показано, например, что на 1 кг растворяемого Ni для получения раствора $Ni(NO_3)_2$ с концентрацией 450 г/л, в среднем, расход моногидрата HNO_3 составляет $2 \div 2,5$ кг; расход электроэнергии – $0,8 \div 1$ кВт·ч [5]. При этом образуется около 1,6 кг NO_x в пересчете на NO_2 .

При получении из $Ni(NO_3)_2$ гидроксикарбоната никеля (в пересчете на

1 кг осаждаемого Ni) дополнительные энергозатраты составляют примерно 22 кВт·ч, расход Na_2CO_3 составляет около 4,2 кг. При этом образуется не менее 100 кг сточных вод, содержащих $\approx 0,07$ кг Ni^{2+} и ≈ 2 кг Na^+ [1]. Наименьшие энергозатраты, без учета затрат на обезвреживание отходов, оцениваются в 109 кВт·ч при получении раствора нитрата никеля и 469 кВт·ч при получении гидроксикарбоната.

По варианту II отработанные катализаторы перерабатывают до металла без руды, например, с использованием электрохимического [2, 6, 7] или плазмохимического метода с получением оксидов металлов. Эти методы хотя и лишены недостатков пирометаллургического способа, связанных с получением металлов, но остаются все прочие недостатки, связанные с последующим производством непосредственного катализаторного сырья.

Суммарные энергетические затраты этого варианта возврата сырья составляют $11 \div 31$ кВт·ч при получении нитрата и $33 \div 53$ кВт·ч при получении гидроксикарбоната никеля, что в $3 \div 6$ раз меньше, чем в I варианте.

Вариант III – гидрOMETаллургический – переработка отработанных катализаторов непосредственно до катализаторного сырья. Его преимущества по сравнению с первыми двумя очевидны: отсутствует стадия получения металла, а следовательно отсутствуют все затраты и отходы, связанные с этим. Однако в сравнении с получением катализаторного сырья из металлов, как правило, увеличиваются (на 1 кг Ni):

- расход товарных реагентов (моногидрата HNO_3 на $2,5 \div 3$ кг) [8, 9];
- энергоемкость на $9 \div 10$ кВт·ч при получении нитрата и на $28 \div 30$ кВт·ч при получении гидроксикарбоната;
- в $1,2 \div 1,3$ раза количества образующихся твердых, жидких и газообразных отходов.

Энергоемкость самих катализаторных производств колеблется от 120 до 270 кВт·ч в пересчете на 1 кг никеля, находящегося в катализаторе [5].

Суммарная энергоемкость получения катализаторов, с учетом получения катализаторного сырья, достигает 600 и более кВт·ч. Высокие энергоматериальные затраты являются следствием необходимости перевода всей или большей части массы отработанного катализатора в иное агрегатное состояние.

IV вариант – реактивация катализаторов, которая заключается, например, в удалении отложений кокса, серы и других примесей за счет высокотемпературной обработки катализатора в газо-воздушной, паро-воздушной

среде или промывке растворителями. Технологии реактивации широко известны и успешно реализуются, например, в нефтехимической промышленности [10]. В зависимости от технологии реактивации и типа катализатора, энергозатраты составляют от 50 до 400 кВт·ч на 1 кг активного металла. Однако реактивации могут быть подвергнуты лишь те катализаторы, которые при эксплуатации не претерпели существенных изменений поверхности за счет спекания или перекристаллизации, механически не разрушились и не отравлены необратимо каталитическими ядами. Доля таких катализаторов в общем числе утилизируемых катализаторов незначительна. Кроме того, количество циклов эксплуатация-реактивация одного и того же катализатора очень ограничено и, как правило, не превышает 3.

Для большинства катализаторов перспективным может оказаться V вариант (рис. 2), который предусматривает глубину переработки катализаторов лишь в такой степени, которая необходима и достаточна для устранения дезактивирующих катализатор факторов. Для получения растворов металлов успешно могут использоваться не только традиционные растворители – кислоты, но и оксиды азота, содержащиеся в отходящих газах, как катализаторных, так и других производств. Это позволяет в сравнении с вариантами I - III существенно сократить энергоматериальные затраты и снизить количество отходов. Энергоемкость таких технологий, в зависимости от типа катализатора, способа и глубины переработки составляет 120 ÷ 300 кВт·ч [8, 10 - 12].

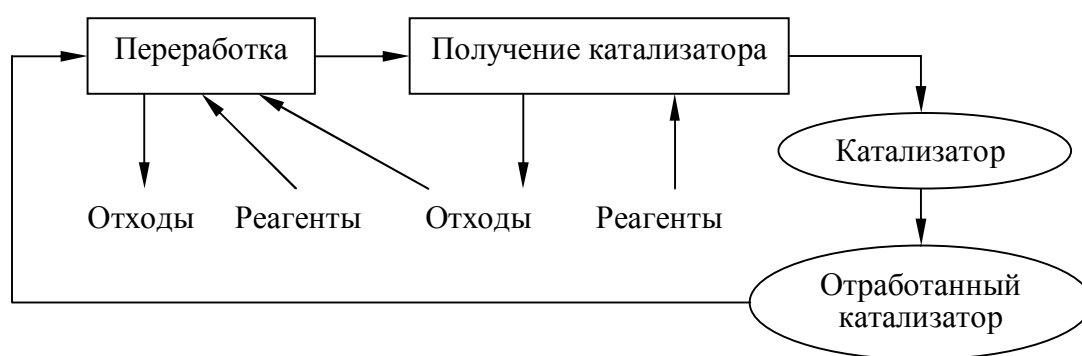


Рис. 2. Оборот катализаторов по варианту V.

Использование при извлечении из катализатора активного металла вместо азотной кислоты оксидов азота, которые образуются в самих катализаторных производствах позволяет, в среднем, на 7 ÷ 10 кВт·ч снизить энергоемкость за счет снижения энергетических затрат на их обезвреживание [1, 9]. Как следует из таблицы 1, суммарные энергозатраты возврата катализаторного сырья в производство по V варианту в 1,1 ÷ 1,6 раза меньше, чем по I ÷ III.

Таблица 1 – Сравнительная энергоёмкость вариантов утилизации катализаторов в расчете на 1 кг Ni, находящегося в катализаторе

Вариант по рис. 1	I	II	III	IV	V
Энергоёмкость, кВт·ч	109 ÷ 469	140 ÷ 310	140 ÷ 290	50 ÷ 400	110 ÷ 290

Однако, совмещение процессов утилизации отходящих газов, содержащих оксиды азота и утилизации катализаторов, позволяет содержать в промышленном обороте около 70 % нитратсоставляющей катализаторного сырья и, без учета потерь при транспортировке, до 90 % металлсодержащего катализаторного сырья. Помимо сокращения прямых материальных затрат на превращение металлов или их оксидов в нитраты металлов, это позволяет сократить до 70 % затраты на восстановление оксидов азота. В результате, степень использования сырья в производстве катализаторов, например, нанесенного типа, может быть увеличена до 0,82 ÷ 0,85, что позволит перевести эти технологии в разряд малоотходных [13].

Себестоимость, например, Ni-содержащего катализаторного сырья, полученного по варианту V с использованием различных реагентов в сравнении с базовым вариантом I приведена в таблице 2. Дальнейший расчет показывает, что в сравнении с базовым вариантом, который заключается в получении катализатора из товарного сырья по гидрометаллургической технологии с использованием азотной кислоты, относительная себестоимость, катализатора типа ГИАП-8, регенерированного по варианту V с использованием отходящих оксидов азота составляет 35,1% при ≈ 80 %-ном извлечении Ni^{2+} , а регенерированного с 15 ÷ 25 %-ным извлечением Ni^{2+} – на уровне 30,2 %.

Таблица 2 – Себестоимость Ni-содержащего катализаторного сырья, % отн.

Вид сырья	Базовый	Вариант V с использованием извлекающих реагентов	
		HNO ₃	NO _x
Ni(NO ₃) ₂	100	37	12,7

Приведенные численные значения ориентировочного снижения себестоимости регенерированных катализаторов близки к снижению себестоимости за счет регенерации катализаторов фирмами, например, «Harshaw/Filtrol Partners», «Falconbridge Trending Associates» и «Emecat» [14], что подтверждает перспективность и конкурентоспособность совмещенных хемосорбционно-экстракционных процессов в технологии катализаторов.

Таким образом, совмещение в одной технологии процессов утилизации

отходящих нитрозных газов и отработанных катализаторов позволяет до 4,5 раз снизить энергоемкость «возврата» металл- содержащего сырья в катализаторное производство, содержать в промышленном обороте до 70 % нитрат-составляющей и до 90% металл- составляющей катализаторного сырья.

Список литературы: 1. *Суворин А.В.* Катализаторные производства с позиции безотходности и комплексного использования сырья / *А.В. Суворин* // Эко-технологии и ресурсосбережение. – 2003. – № 4. – С. 12 – 16. 2. *Stewart D. L.* Recycling of metals and Engineered materials Edited / *D.L. Stewart, R. Stephens, I.C. Daley* // Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS, 22-25 oct. 2000 y. – P. 741 – 758. 3 *Уткин Н.И.* Металлургия цветных металлов [Электронный ресурс] / *Н.И. Уткин*. – М.: Ме-таллургия, 2002. – 578 с. – Режим доступа к изданию: <http://5fan.ru/wievjob.php?id=35564>. 4. *Старк С.Б.* Газоочистные аппараты и установки в металлургическом производстве: учебник для вузов / *С.Б. Старк*. – [2-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Металлургия, 1990. – 400 с. 5. *Мухленов И.П.* Технология катализаторов / [*И.П. Мухленов, Е.И. Дробкина, В.И. Дерюжкина, В. Е. Сороко*]. – [3-е изд., перераб.]. – Л.: Химия, 1989. – 272 с. 6. *Гру Б.А.* Выбор способа извлечения металлов из отработанных катализаторов / *Б.А. Гру, В.К. Соколов, И.Г. Иващенко* // I Украинская науч.-техн. конф. по катализу, 21-23 мар. 1997 г.: тезисы докл. – Северодонецк, 1997. – С. 74. 7. *Уткин Н.И.* Металлургия цветных металлов / *Н.И. Уткин*. – М.: Металлургия, 1985. – 432 с. 8. *Газарян Г.Т.* Утилизация отработанных катализаторов / [*Г.Т. Газарян, В.И. Ксезенко, А.А. Залевский и др.*] // Химическая промышленность. – 1993. – № 11. – С. 40 – 43. 9. *Suvorin V.A.* Examination of the reactivation of discharged aluminum-nickel catalysts, lauded on a carrier / *V.A. Suvorin, V.D. Rudenko* // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts az feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratza, 1989. – P. II-1 – II-4. 10. *Масагутов Р.М.* Регенерация катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии / *Р.М. Масагутов, В.Ф. Морозов, Б.И. Кутенов*. – М.: Химия, 1987. – 144 с. 11. *Suvorin V.A.* Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / *V.A. Suvorin, Ia.I. Diakonov* // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts az feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratza, 1989. – P. V-1 – V-4. 12. *Велинова Ц.* Некоторые возможности утилизации отработанных никелевых катализаторов / *Ц. Велинова, Н. Кабасова* // Международный симпозиум по регенерации и утилизации отработанных катализаторов с целью получения исходного сырья для производства катализаторов, 12-20 апр. 1989 г.: сборник статей. – Враца (Болгария), 1989. – С. XII-1 – XII-5. 13. *Зайцев В. А.* Безотходные и малоотходные процессы сегодня и завтра / *В.А. Зайцев*. – М.: Знание, 1987. – 32 с. 14. *Мелентьева Н.И.* Разработка унифицированной технологической схемы утилизации отработанных алюмоникелевых катализаторов и оксидов азота: отчет о патентных исследованиях / *Н.И. Мелентьева*. – Новомосковск, 2009. – 118 с. – Деп. в НФ ГИАП 30.03.2009, № 554-хп-А-09.

References. 1. *Suvorin A.V.* Catalyst production from the position of non-waste and complex use of raw materials / *A.V. Suvorin* // EcoTechnologies and resursosberezhenie – 2003. – № 4. – P. 12 – 16. 2. *Stewart D.L.* Recycling of metals and Engineered materials Edited / *D.L. Stewart, R. Stephens, I.C. Daley* // Proceedings of a Symposium organized by the Recycling Committee of the Extraction & Processing Division and the Light Metals Division of TMS, 22-25 oct. 2000. – P. 741 – 758. 3 *Utkin N.I.* Metallurgy of non-ferrous metals [Electronic resource] / *N.I. Utkin*. – M: Metallurgy, 2002. – 578 p. – The access mode for publication : <http://5fan.ru/wievjob.php?id=35564>. 4. *Stark D.B.* Gas-cleaning machines and plants in the metallurgical industry: textbook for universities / *D.B. Stark*. – [2-nd ed., suppl. and Rev.]. – M: Metallurgy, 1990. – 400 p. 5. *Muhlenov I.P.* Technology of catalysts / [*I.P. Muhlenhof, E.I. Drobkina, V.I. Deryuzhkina, V.E. Soroko*]. – [3-d ed., Rev.]. – L.: Khimiya, 1989. – 272 p. 6. *Gru B.A.* Selecting the method of metals extraction from spent catalysts

/ B.A. Gru, V.K Sokolov, I.G. Ivashchenko // I Ukrainian scientific-technological Conf. on catalysis, 21-23 mar. 1997 y.: abstracts. – Severodonetsk, 1997. – P. 74. **7. Utkin N.I.** Metallurgy of non-ferrous metals / N.I. Utkin. – M: Metallurgiya, 1985. – 432 p. **8. Ghazaryan G.T.** Disposal of spent catalysts / [G.T. Ghazaryan, V.I. Kisenko, A.A. Zalewski at el.] // Chemical industry. – 1993. – № 11. – P. 40 – 43. **9. Suvorin V.A.** Examination of the reactivation of discharged aluminum-nickel catalysts, lauded on a carrier / V.A. Suvorin, V.D. Rudenko // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratsa, 1989. – P. II-1 – II-4. **10. Masagutov R.M.** Regeneration of catalysts for oil refining and petrochemistry / R.M. Masagutov, V.F. Morozov, B.I. Kutepov. – M.: Khimiya, 1987. – 144 p. **11. Suvorin V.A.** Study of the process of utilization of the discharged nickel-containing catalysts from a mixed type / Suvorin V.A., Diakonov Ia.I. // International work meeting and symposium of regeneration and utilization of discharged catalysts as feed for the catalysts manufacture, 12-20 apr. 1989 y.: collection of proc. – Vratsa (Bulgaria), 1989. – P. V-1 – V-4. **12. Velinova C.** Some possibilities of utilizing waste Nickel catalysts / C. Velinova, N. Kabasova // International Symposium on recovery and recycling of spent catalysts with the purpose of reception of a source of raw materials for the production of catalysts, 12-20 apr. 1989: collection of articles. – Vratsa (Bulgaria), 1989. – P. XII-1 – XII-5. **13. Zaitsev V.A.** Wasteless and low-waste processes today and tomorrow / V.A. Zaitsev. – M: Znaniye, 1987. – 32 p. **14. Melent'eva N.I.** Development of unified technological schemes of waste ecumenically catalysts and nitrogen oxides: the search report / N.I. Melent'eva. – Novomoskovsk, 2009. – 118 p. – Depos. in NF GIAP 30.03.2009, № 554-хп-А-09.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.04.14

УДК 628.3.004:661.321

Экологическая и экономическая эффективность совмещенных процессов в технологии катализаторов / А.В. СУВОРИН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 94 – 102. – Бібліогр.: 14 назв.

У статті представлені результати розрахунків енергетичної та екологічної ефективності промислово обороту традиційного каталізаторної сировини за рахунок використання суміщених хемосорбційно-екстракційних технологій в порівнянні з традиційними. Показано, що суміщення в одній технології процесів утилізації відхідних нітрозних газів і відпрацьованих каталізаторів дозволяє до 4,5 разів знизити енергоємність «повернення» металовмісної сировини у виробництво каталізаторів.

Ключові слова: відпрацьовані каталізатори, способи утилізації, оборот сировини, енергоємність, екологічна безпека .

UDC 628.3.004:661.321

Environmental and economic efficiency of combined processes in technology of catalysts / V.A. SUVORIN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 94 – 102. – Bibliogr.: 14 names. – ISSN 2079-0821.

The article presents the results of calculations of energy and environmental efficiency of industrial turn-over traditional catalyst raw materials through the use of combined chemisorption-extraction technology compared to traditional. It is shown that co- embedding in a single technology processes the waste disposal nitrous gases and spent catalysts allows up to 4.5 times lower power consumption of the "return" metal -containing raw material in the production of the catalyst.

Keywords: spent catalysts, methods of disposal, circulation of raw materials, energy capacity and environmental safety.

УДК 621.357.12

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ",

И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",

С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, канд. техн. наук,

дир. ООО НПФ "Новые технологии", Харьков

ВЫБОР МАТЕРИАЛА АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ SO₂

Исследован процесс электролиза сульфатных растворов с деполяризацией SO₂ с использованием платиновых анодов и анодов из стеклографита. Показана перспективность использования пористых графитовых анодов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена.

Ключевые слова: деполяризация, платина, стеклографит.

Материал анода и состояние его поверхности оказывает существенное влияние на механизм электрохимических процессов, протекающих на его поверхности в водном растворе сульфатной кислоты. Для определения природы частиц, принимающих участие в процессах, протекающих на аноде, были проведены вольтамперные исследования на анодах из платины и стеклографита без подачи и с подачей SO₂ к поверхности анода.

Кинетике анодных процессов на платине в сульфатных растворах посвящено большое количество работ [1, 2, 4, 5]. Результаты этих работ находятся в полном соответствии с общепризнанным механизмом анодных процессов на платине в сульфатных растворах. Полученные нами циклические зависимости на аноде из полированной платины показывают, что рост плотности тока, в опытах без подачи SO₂, при повышении потенциала от 0,7 до 1,0...1,2 В соответствует необратимой адсорбции кислородсодержащих частиц и образование оксидов платины:



© Б.И.Байрачный, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич, С.Г. Желавский, 2014

Keywords: spent catalysts, methods of disposal, circulation of raw materials, energy capacity and environmental safety.

УДК 621.357.12

Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, д-р техн. наук, проф., НТУ "ХПИ",

А.Г. ТУЛЬСКАЯ, асп., НТУ "ХПИ",

И.В. СЕНКЕВИЧ, канд. техн. наук, доц., НТУ "ХПИ",

С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ, канд. техн. наук,

дир. ООО НПФ "Новые технологии", Харьков

ВЫБОР МАТЕРИАЛА АНОДА ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТОВ С ДЕПОЛЯРИЗАЦИЕЙ SO₂

Исследован процесс электролиза сульфатных растворов с деполяризацией SO₂ с использованием платиновых анодов и анодов из стеклографита. Показана перспективность использования пористых графитовых анодов с каталитически активными покрытиями платиной, оксидами вольфрама и молибдена.

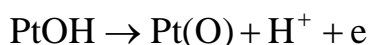
Ключевые слова: деполяризация, платина, стеклографит.

Материал анода и состояние его поверхности оказывает существенное влияние на механизм электрохимических процессов, протекающих на его поверхности в водном растворе сульфатной кислоты. Для определения природы частиц, принимающих участие в процессах, протекающих на аноде, были проведены вольтамперные исследования на анодах из платины и стеклографита без подачи и с подачей SO₂ к поверхности анода.

Кинетике анодных процессов на платине в сульфатных растворах посвящено большое количество работ [1, 2, 4, 5]. Результаты этих работ находятся в полном соответствии с общепризнанным механизмом анодных процессов на платине в сульфатных растворах. Полученные нами циклические зависимости на аноде из полированной платины показывают, что рост плотности тока, в опытах без подачи SO₂, при повышении потенциала от 0,7 до 1,0...1,2 В соответствует необратимой адсорбции кислородсодержащих частиц и образование оксидов платины:



© Б.И.Байрачный, А.Г. Тульская, И.В. Сенкевич, С.Г. Желавский, 2014

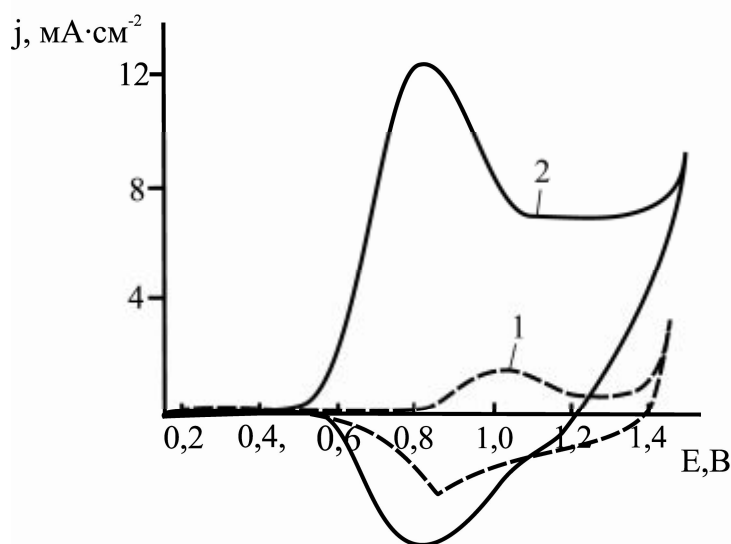


Количество PtO увеличивается в линейной зависимости с ростом потенциала и достигает многослойного покрытия при 1,4 ÷ 1,5 В, с образованием которого на платиновом аноде наблюдается резкий подъем плотности тока, обусловленный выделением кислорода.

Пик на обратной циклической зависимости при 0,75 ÷ 1,0 В вызван разрушением оксидов на поверхности Pt анода.

При подаче SO₂ к поверхности Pt анода ход зависимости резко меняется. Значение равновесного потенциала платинового электрода снижается примерно на 300 мВ. На потенциодинамической зависимости в растворе сульфатной кислоты с SO₂ обнаружено два пика при потенциалах 0,6 и 1,2 В.

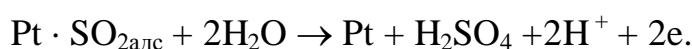
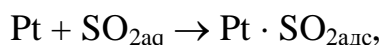
Первый пик приходится на область потенциалов, при которых на платине без подачи SO₂ только начинается формирование монослоя кислорода и



плотности тока отличаются на порядок. Поэтому природу этого пика можно объяснить влиянием SO₂ на протекание анодного процесса. Поверхность платины при потенциалах до 0,6 В заполнена адсорбированными соединениями серы [1, 3] в восстановленной (SO₂) или окисленной форме (HSO₄⁻ или SO₄²⁻).

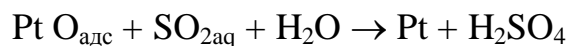
Рис. 1 – Потенциодинамические зависимости на платиновом электроде, снятые в 1М H₂SO₄ без (1) и с подачей SO₂(2)

механизма окисления SO₂. В области потенциалов до 0,7 В процесс протекает при непосредственном присоединении электронов к SO_{2(адс)}:



В области более высоких анодных потенциалов на окисленной поверхности адсорбция SO₂ затруднена. Поэтому окисление протекает через адсор-

бириванный кислород:



Эта область анодных потенциалов, в которых SO_2 должен конкурировать с O_2 для адсорбции на поверхности платинового электрода, не представляет интерес для дальнейших исследований.

Значение плотности тока в максимуме, соответствующем 0,78 В, составляет $10 \text{ A}\cdot\text{м}^{-2}$, что не представляет интереса для технической реализации этого процесса с использованием платинового электрода. Дальнейшие исследования проводились на стеклографитовых электродах.

Для выяснения роли основы электрода – графита в процессе окисления получены циклические вольтамперные зависимости на стеклографите СУ 12 в $1 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$ серной кислоты без и с добавкой диоксида серы в количестве $0,24 \text{ моль}\cdot\text{дм}^{-3}$. Скорость развертки $5 \text{ мВ}\cdot\text{с}^{-1}$. В растворе серной кислоты наблюдается два анодных пика с максимумами около 0,7 В и 1,6 В, что согласуется с результатами [1]. Подъем тока при смещении потенциала от равновесного значения в анодную сторону начинается примерно при 0,3 В и обусловлен появлением на поверхности СУ 12 адсорбированного кислорода или нестойких соединений углерода. Циклирование до потенциала 1,9 В дает второй анодный пик, а максимум соответствующего катодного пика сдвигается в отрицательную сторону.

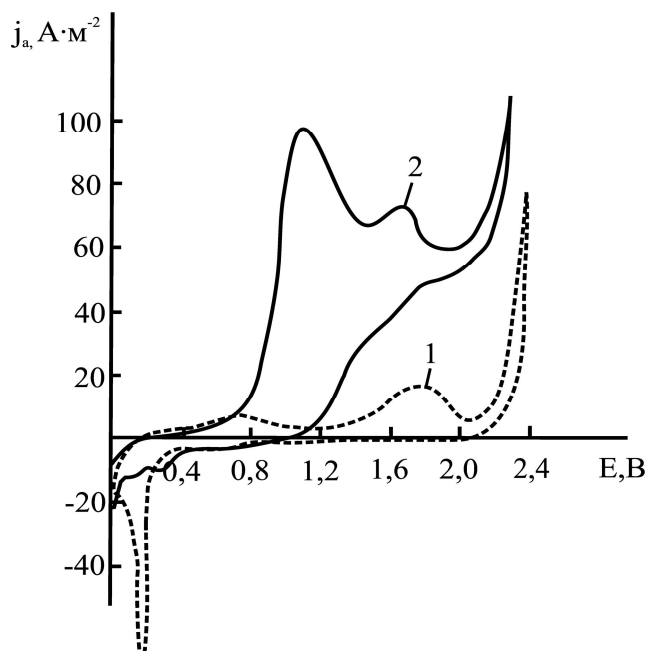


Рис. 2 – Потенциодинамические зависимости на стеклографитовом электроде, снятые в $1\text{M H}_2\text{SO}_4$ без (1) и с подачей SO_2 (2)

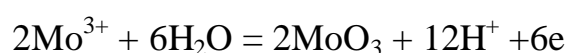
Сдвиг катодных пиков в отрицательную сторону свидетельствует об увеличении связи кислорода с углеродом в области больших анодных потенциалов. При добавлении диоксида серы возрастание анодного тока начинается также при потенциале 0,3 В. Сопоставление циклических зависимостей для растворов без и с подачей SO_2

дает основание предположить, что в области потенциалов 0,3 – 0,6 В в обоих растворах протекает один и тот же процесс посадки кислорода. Максимальная анодная плотность тока первого пика примерно в 10 раз больше в растворе с SO₂. Все это свидетельствует о том, что на поверхности графита даже без катализаторов протекает процесс окисления диоксида серы.

Исследования, приведенные на стеклографите, показали, что анодный процесс с деполяризацией SO₂ на стеклографите протекает со значительно большими скоростями, чем на платине. Также использование углерода в виде пористого графита позволит разработать газодиффузионный электрод с высокими рабочими плотностями тока. Представляет интерес установление механизма окисления SO₂ и проведение исследований, направленных на увеличение рабочих плотностей тока за счет нанесения на поверхность пористого графита каталитических добавок в виде оксидов металлов.

Различный механизм окисления SO₂ возможен на катализаторах в виде оксидов металлов. Согласно диаграмме Пурбе [3] WO₃ термодинамически устойчив в области интересующих нас потенциалов (0,0...1,4 В). Обнаруженные две полуволны на потенциодинамической кривой дают основание полагать, что на его поверхности возможны два механизма, показанные на платиновом электроде.

Для молибдена, в области потенциалов до 0,8 В, предполагается преимущественная реализация следующих реакций:



Добавки молибденатов в раствор, например, парамолибдена аммония, катализирует процесс окисления SO₂ на графитовых анодах, что подтверждает возможность протекания реакции рассматриваемого механизма.

Выводы:

Проведенные исследования электролиза сульфатных растворов с деполяризацией анодного процесса SO₂ показали, что использование стеклографита в качестве анодного материала позволяет получить значительно более высокую плотность тока в сравнении с платиновым анодом. Перспективным является использование анодов из пористого графита с нанесенным каталитическим покрытием оксидами металлов.

Список литературы: 1. Якименко Л.М. Электродные материалы в прикладной электрохимии. – М.: Химия, 1977. – 204 с. 2. O'Brien J.A. Donne Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode / J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 55. – P. 573 – 591. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university*. – 1983. – Vol. 30 (3). – P. 127 – 135. 4. Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p. 5. Lokkiliuoto A. Fundamentals of SO₂ depolarized water electrolysis and challenges of materials used: doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science / A. Lokkiliuoto. – Helsinki, 2013. – 144 p.

References. 1. Yakimenko L.M. Electrode materials in applied electrochemistry. – M.: Khimiya, 1977. – 204 p. 2. O'Brien J.A. Donne Observed electrochemical oscillations during the oxidation of aqueous sulfur dioxide on a sulfur modified platinum electrode / J.A. O'Brien, J.T. Hinkley, S.W. Donne // *Electrochimica Acta*. – 2011. – Vol. 55. – P. 573 – 591. 3. Kazarinov V.E. Adsorption and electrooxidation of sulfur dioxide on platinum / V.E. Kazarinov // *Journal of the research institute for catalysis Hokkaido university*. – 1983. – Vol. 30 (3). – P. 127 – 135. 4. Pourbaix M. Atlas D'equilibres electrochimiques / M. Pourbaix. – Paris: Gauthier Villars & Cie. Éditeur Imprimeur Libraire, 1963. – 646 p. 5. Lokkiliuoto A. Fundamentals of SO₂ depolarized water electrolysis and challenges of materials used: doctoral dissertation for the degree of Doctor of Science / A. Lokkiliuoto. – Helsinki, 2013. – 144 p.

Надійшла в редколегію (Received by the editorial board) 24.03.14

УДК 621.357.12

Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполяризацией SO₂ / **Б.И. БАЙРАЧНЫЙ, А.Г. ТУЛЬСКАЯ, И.В. СЕНКЕВИЧ, С.Г. ЖЕЛАВСКИЙ** // *Вісник НТУ «ХП»*. – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 102 – 106. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено процес електролізу сульфатних розчинів з деполяризацією SO₂ з використанням платинових анодів і анодів з склографіта. Показано перспективність використання пористих графітових анодів з каталітично активними покриттями платиною, оксидами вольфраму і молібдену.

Ключові слова: деполяризація, платина, склографіт.

UDC 621.357.12

Choosing of material in electrolysis of sulphate solutions with SO₂ depolarization / **B.I. BAYRACHNYI, A.G.TULSKAYA, I.V.SENKEVICH, S.G.JELAVSKIY** // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 102 – 106. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Theoretical mechanism of anodic depolarization process in Hybrid sulfur cycle for producing hydrogen was substantiated. Diagram of the dependence of sulfur-containing particles on the pH of the electrolyte solution was and designed built. Practical research agreed with the calculated data and confirm the nature of the anodic process associated with the oxidation of SO₂ on platinum anode.

Keywords: depolarization, sulfur dioxide, platinum anode.

И.В. ХИТРОВА, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»,
Ю.В. ГУНБИНА, студ., НТУ «ХПИ»

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ ЖИРСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОКОЗАВОДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ПЕНОПОЛИУРЕТАНОВЫХ ФИЛЬТРОВ

В статье рассмотрено исследование процесса очистки жирсодержащих сточных вод молокозаводов с применением пенополиуретановых фильтров, проанализирован состав сточных вод молокозаводов. Разработана установка очистки сточных вод от жиров с применением пенополиуретана.

Ключевые слова: сточная вода, фильтр, загрузка, пенополиуретан, очистка, скорость, продолжительность, фильтрование, концентрация, жиры, взвешенные вещества, утилизация.

Производственные загрязненные сточные воды на молокозаводах образуются в основном в процессе мойки оборудования, тары, при уборке производственных помещений. Эти сточные воды загрязняются потерями молока и молочных продуктов, отходами производства, реагентами, применяемыми при мойке оборудования, и примесями, смываемыми с поверхностей тары, полов, транспорта и т.д.

Количество производственных сточных вод молокозаводов, в зависимости от мощности предприятия, колеблется в пределах от 3,1 до 4,9 м³ на 1 т перерабатываемого молока. В их состав входят взвешенные вещества, жиры, хлориды, азот и фосфор. Взвешенные вещества представлены частичками твердых продуктов переработки молока (кусочки творога, молочные пленки, сырное зерно и др.) и другими примесями (грунт, песок), попадающими в канализацию при мойке технологического оборудования, тары, помещений. Основная часть взвесей (до 90 %) является органическими веществами, как правило, белкового происхождения. Значения ХПК и БПК стоков молокозаводов колеблются в широких пределах и в среднем составляют для городских молочных заводов соответственно 1400 и 1200 мг/л [1].

Содержание жиров в сточных водах предприятий молочной промышленности определяется в основном ассортиментом выпускаемой продукции и технологией производства. Сточные воды цельномолочного производства содержат жиры в том же виде, что и натуральное молоко, поскольку потери молока являются основным загрязнением этих стоков.

© И.В. Хитрова, Ю.В. Гунбина, 2014

Жиры молока представляют собой мельчайшие шарики, окруженные гидратированной белковой оболочкой, которые крайне медленно всплывают при отстаивании сточных вод.

При производстве высокожирной продукции (сливок, сметаны, масла) из молока извлекаются крупные шарики жира, происходит их слипание и укрупнение, а также разрушение белковой оболочки.

Сточные воды можно очищать от жира с помощью отстаивания, флотации, коагуляции. Однако стоки предприятий молочной промышленности содержат значительное количество загрязнений, находящихся в виде коллоидов. Частицы дисперсной фазы коллоидных систем, в основном белковые соединения, обладают зарядом, окружены гидратной оболочкой и не выделяются при обычном отстаивании или флотационной обработке стока. Введение коагулянта приводит к нейтрализации заряда коллоидов, нарушению устойчивости системы, сорбции их на хлопьях коагулянта и выделению этих загрязнений из жидкости. Скоагулированные примеси сточных вод можно отделить с помощью последующего отстаивания или флотации [2].

Однако метод реагентной коагуляции (с последующим отстаиванием или флотацией) не нашел широкого применения для локальной очистки сточных вод молочной заводов, несмотря на высокую его эффективность. Это обусловлено значительным расходом дефицитных реагентов, необходимостью усреднения состава сточных вод и автоматизации дозирования коагулянта, образованием большого количества осадка (6 – 11 % от расхода сточных вод), сложностью его обработки, что в свою очередь приводит к значительным строительным и эксплуатационным затратам.

Одним из новых направлений в области очистки сточной воды от масел и жиров является применение фильтров с загрузкой из олеофильных коалесцирующих материалов, таких как пенополиуретан, вспененные полимеры, целлюлозные волокна [3].

Целью работы является обоснование и разработка технологии обработки производственных жирсодержащих сточных вод молочной промышленности с применением эластичного пенополиуретана.

Для проведения исследований использовали фильтр «Полимер-25» приведен на рис. 1.

Фильтр предназначен для очистки невзрывоопасных сточных вод от нефтепродуктов и масел, имеющих рН в пределах от 6 до 9. Фильтр состоит из следующих основных узлов: резервуар; ковшовый цепной элеватор; от-

жимные барабаны; привод; опорная металлоконструкция и приемный бункер.

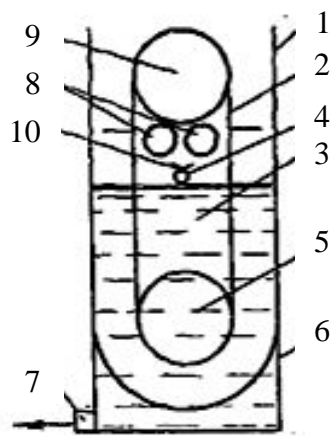


Рис. 1 – Пенополиуретановый фильтр типа «Полимер-25»: 1 – емкость фильтра; 2 – цепной ковшевый элеватор; 3 – пенополиуретановая загрузка; 4 – подающий трубопровод; 5 – ведомая звездочка; 6 – сетчатое днище; 7 – отводящий трубопровод; 8 – отжимные барабаны; 9 – ведущая звездочка; 10 – желоб для приема и отвода отжатых масел.

Подготовка фильтра к работе осуществляется в следующей последовательности: емкость фильтра загружается пенополиуретаном с соблюдением рекомендуемых значений крупности, плотности и высоты фильтрующего слоя, затем в емкость подается сточная вода в количестве $1,5 - 2 \text{ м}^3$ и производится отжим загрузки на барабанах в течении 2 – 3 часов для удаления из нее пузырьков воздуха. После этого осуществляется опорожнение фильтра в голову сооружений и включение его в работу.

Очистка сточных вод на фильтрах осуществляется следующим образом. Сточные воды поступают в распределительные камеры, обеспечивающие равномерное распределение потока. Пройдя слой загрузки 3, стоки освобождаются от масел и взвешенных веществ и через перфорированное днище по отводящему трубопроводу 7 выводится из фильтра. В процессе фильтрования загрузка насыщается маслами и взвешенными веществами и по завершении фильтроцикла ковшами элеватора 2 подается на обрешиненные отжимные барабаны 8 для регенерации. При вращении барабанов из загрузки отжимаются накопившееся в ней загрязнения и по отводящему трубопроводу выводятся из фильтра. Перед началом регенерации фильтр опорожняется, а первый фильтрат после регенерации направляется в голову очистных сооружений. В емкость фильтра после его опорожнения перед регенерацией пода-

ется очищенная вода для взрыхления загрузки, во время регенерации загрузки подача сточных вод на данный фильтр не производится [3].

Исследования проводили на имитатах в лабораторных условиях и на реальных сточных водах предприятия мясомолочной промышленности.

Модельный сток получали путем введения при перемешивании в водопроводную воду соответствующих количеств жиров и взвешенных веществ.

В качестве фильтрующей загрузки использовали ЭППУ марок 35 – 0,8; 40 – 0,8; 40 – 1,2 в измельченном виде (размер сторон гранул 1 – 2 см).

В ходе опытов контролировали скорость фильтрования и содержание жиров и взвешенных веществ в подаваемых на очистку стоках. Фильтрование проводили до повышения концентрации жиров и взвешенных веществ в сточных водах после очистки соответственно свыше 20 и 100 мг/л.

При очистке сточных вод были приняты такие пределы варьирования:

- скорость фильтрования $V_{\phi} = 10 - 30$ м/ч (среднее значение 20 м/ч);
- концентрация взвешенных веществ $C_{в.в} = 100 - 700$ мг/л (среднее значение 400 мг/л);
- концентрация жиров $C_{ж} = 50 - 130$ мг/л (среднее значение 90 мг/л);
- значение ХПК – 900 – 1900 мг/л (средний уровень – 1400 мг/л).

Плотность фильтрующей загрузки P_3 была принята в экспериментах равной 50 кг/м^3 , высота фильтрующего слоя H_3 составляла 2 м.

Результаты экспериментов по влиянию скорости фильтрования на эффективность очистки от жиров представлены на рис. 2.

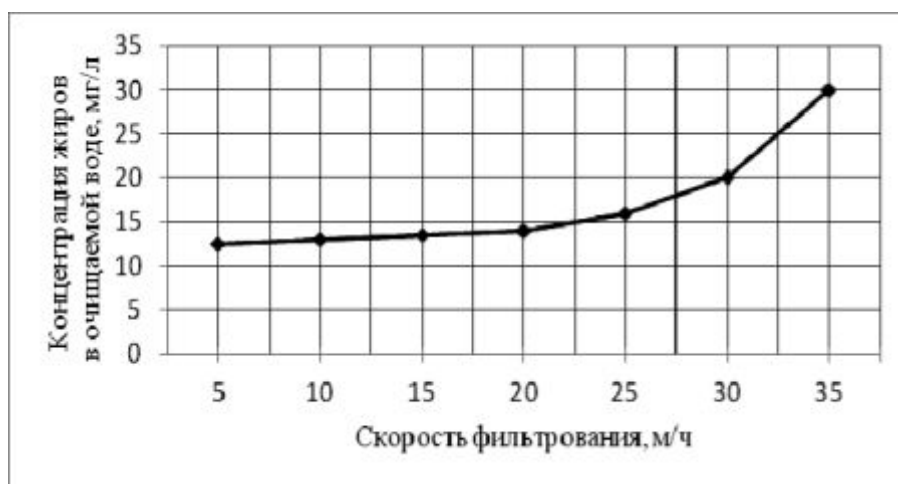


Рис. 2 – Зависимость эффективности очистки сточных вод от скорости фильтрования

Как видно из данных, представленных на графике, эффект очистки практически постоянен при скоростях от 5 до 15 м/ч. При дальнейшем повыше-

нии скорости наблюдается некоторое падение эффекта очистки, а со скорости 25 м/ч до скорости 35 м/ч имеет место резкий рост концентрации жиров в очищенной воде, причем при скорости фильтрования 35 м/ч концентрация жиров превышает нормативные требования – 20 мг/л. Таким образом, полученные данные свидетельствуют о целесообразности изучения режима очистки в диапазоне скоростей от 10 до 25 м/ч.

Результаты экспериментов по определению зависимости продолжительности фильтрования и эффективности очистки в зависимости от содержания жиров и взвешенных веществ в поступающих на очистку стоках представлены в таблице.

Таблица – Результаты экспериментов по исследованию влияния концентрации жиров и взвешенных веществ на продолжительность фильтрования

№ п/п	Скорость фильтрования (V_{ϕ}), м/ч	Содержание примесей в исходной воде, мг/л			Содержание примесей в очищенной воде, мг/л			Время фильтрования (t), ч
		Жиров ($C_{ж}$)	Взвешенных веществ ($C_{в.в}$)	ХПК	Жиров ($C_{ж.оч}$)	Взвешенных веществ ($C_{в.в.оч}$)	ХПК	
1	10	50	700	1900	13	15	370	46
2	10	140	100	1900	14	12	355	55
3	10	50	100	900	10	10	215	92
4	10	140	700	900	20	15	320	28
5	25	50	100	1900	16	9	390	36
6	25	140	700	1900	25	39	590	9
7	25	50	700	900	14	24	290	17
8	25	140	100	900	18	15	400	29

Как показывают данные, представленные в таблице, время фильтрования зависит от скорости фильтрования и общего содержания жиров и взвешенных веществ.

Так, при скорости фильтрования 10 м/ч и концентрации жиров и взвешенных веществ в исходной воде соответственно 50 и 100 мг/л время фильтрования составляет 92 часа. При скорости фильтрования 25 м/ч и том же содержании жиров и взвешенных веществ в исходной воде время фильтрования снижается до 9 часов, что свидетельствует о том, что перед подачей стоков на ППУ фильтры необходимо предусмотреть предварительную стадию их механической очистки. Установлено, что с увеличением скорости фильтрования от 10 до 25 м/ч концентрация жиров в очищенной воде увеличивается с 14 – 20 до 18 – 25 мг/л.

С увеличением концентрации взвешенных веществ в исходном стоке от 100 до 700 мг/л содержание их в очищенном стоке увеличивается и при скорости 10 – 25 м/ч составляет 10 – 15 и 16 – 25 мг/л соответственно. Снижение значений ХПК также в значительной степени влияет на скорости фильтрации и загрязненность исходной воды.

На основании данных исследований разработана установка очистки сточных вод от жиров с применением пенополиуретана (рис.3).

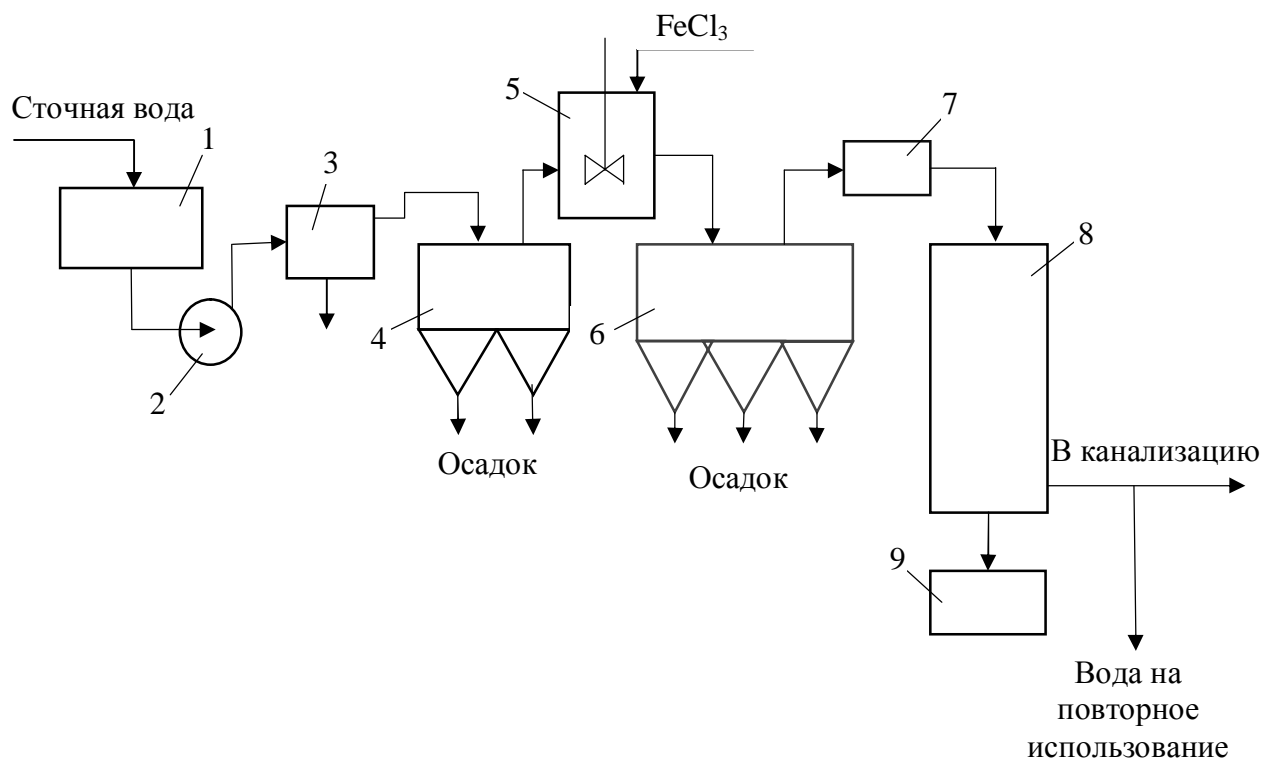


Рис. 3 – Технологическая схема очистки сточных вод молокозаводов: 1 – усреднитель; 2 – насос; 3 – решетки; 4 – песколовка; 5 – отстойник; 6 – распределительная камера; 7 – пенополиуретановый фильтр; 8 – приемник регенерата.

Образующийся регенерат отстаивается в приемнике в течение 1 часа.

Всплывшие жиры и осадок направляются на утилизацию, а отстоявшаяся вода направляется в голову очистных сооружений.

Загрязнения, снятые с решеток, подвергают компостированию, после чего могут использоваться как удобрение для сельскохозяйственных нужд.

Осадок из песколовки транспортируется на песковые площадки.

Образующаяся в песколовках и отстойниках жировая пленка после обезвоживания направляется совместно с жиромассой из регенерата на выгонку жира и последующую утилизацию в качестве удобрений, компонента для производства мыла, добавок в корм скоту и т.д.

Список литературы: 1. Шифрин С.М. Очистка сточных вод предприятий мясной и молочной промышленности / [С.М. Шифрин, Г.В. Иванов, Б.Г. Мишуков, Ю.А. Феофанов]. – М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. – 272 с. 2. Запольський А.К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: підручник / [А.К. Запольський, Н.А. Мішкова-Клименко, І.М. Астрелін та ін.]. – К.: Лібра, 2000. – 552 с. 3. Эпоян С.М. Применение эластичного пенополиуретана для очистки жирсодержащих сточных вод мясомолочной промышленности / С.М. Эпоян, С.В. Лукашенко // Науковий вісник будівництва. – 1999. – Вип. 6. – С. 148 – 151.

References: 1. Shifrin S.M. Wastewater treatment of meat and dairy industry / [S.M. Shifrin, G.V. Ivanov, B.G. Mishukov, Y.A. Feofanov]. – M.: Light and Food Industry, 1981. – 272. 2. Zapolsky A.K. Two physical-chemical bases technologies of purified water: textbook / [A.K. Zapolsky, N.A. Mishkova-Klimenko, I.M. Astrelin et al.]. – K.: Libra, 2000. – 552. 3. Epoyan S.M. Application of flexible polyurethane foam for cleaning wastewater containing fat and dairy and meat industry / S.M. Epoyan, S.V. Lukashenko // Naukoviy visnyk budivnitstva. – 1999. – Vol. 6. – P. 148 – 151.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.04.2014

УДК 628.3

Исследование процесса очистки жирсодержащих сточных вод молокозаводов с применением пенополиуретановых фильтров / И.В. ХИТРОВА, Ю.В. ГУНБИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 107 – 114. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуто дослідження процесу очищення жировмісних стічних вод молокозаводів із застосуванням пінополіуретанових фільтрів, проаналізовано вміст стічних вод молокозаводів. Розроблено установку очищення стічних вод від жирів із застосуванням пінополіуретану.

Ключові слова: стічна вода, фільтр, загрузка, пінополіуретан, очищення, швидкість, тривалість, фільтрування, концентрація, жири, зважені речовини, утилізація.

UDC 628.3

Investigation of process water purification containing fat dairy wastewater using Application of penopolyurethane filters / I.V. KHITROVA, U.V. GUNBINA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 107 – 114. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The article deals with the study of the purification process of fat-containing dairy wastewater using polyurethane filter. The article analyzes the content of dairy wastewater. A setting of wastewater from fat using foam.

Keywords: sewage filter, downloads, polyurethane foam, cleaning, speed, duration, filtration, concentration, oils, suspended solids, waste.

В.П. ШАПОРЕВ, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

В.В. СЕБКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

А.В. ШЕСТОПАЛОВ, канд. техн. наук, доц., НТУ «ХПИ»

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССОВ, КОТОРЫЕ ЛЕЖАТ В ОСНОВЕ МАССОВОГО ПРОИЗВОДСТВА ВИСКЕРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

1. СИНТЕЗ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ.

Представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов формирования при протекании твердофазных реакций в реакционных смесях нитевидных кристаллов (вискерев) тугоплавких титанатов щелочных и щелочноземельных металлов, а также оксидов. Установлено, что в основе процессов формирования вискерев лежат твердофазные превращения инициируемые миграцией границ. Рассмотрено два возможных механизма образования новых фаз в реакционных смесях: за счет диффузии инициированной рекристаллизацией (ДИР) и за счет диффузионно-инициированной миграции границ (ДИГМ). Для каждого механизма развиты теоретические модели формирования нановискерев, качественно объясняющие экспериментальные результаты. Проанализированы конструкции ростовых печей (реакторов) для промышленной реализации процесса.

Ключевые слова: вискеры, титанаты щелочноземельных металлов, твердофазные превращения, диффузия.

Введение. Вискеры (неорганические волокна) – нитевидные кристаллы с диаметром от 0,01 до 10 мкм и отношением длины к диаметру 100 – 1000. Нитевидные кристаллы, как правило, имеют совершенное почти идеальное бездислокационное строение, что исключает обычные механизмы пластической деформации и приближают их прочность к теоретическому для данного вещества порогу. Вискеры в десятки и даже сотни раз прочнее обычных кристаллов, они обладают поразительной гибкостью, коррозионной стойкостью и кристаллографической анизотропией свойств [1 – 4]. Специфические физико-химические характеристики вискерев делают весьма актуальными любые новые исследования в этой области.

Так во всем мире наблюдается бум в создании одно и двухкомпонентных вискерев с различными свойствами в том числе и полупроводниковыми [5 – 7].

© В.П. Шапоров, В.В. Себко, А.В. Шестопапов, 2014

Несомненно, перспективность этого направления связана с развитием химии и физики наносистем, поскольку упорядоченный ансамбль нановискеро- в может рассматриваться в качестве системы с уникальными свойствами, в которых проявляются квантовые эффекты, смешанная электронно-ионная проводимость, возможность интеркаляции – деинтеркаляции и высокой подвижности ионов во внутренних открытых полостях структуры и др. Все это открывает возможность создания электродных и мембранных материалов нового поколения, новых катализаторов и каталитических систем, армирующих наноносителей, обеспечивающих новые свойства композитов [8].

Однако, разработка и создание вышеуказанных материалов и композитных систем тормозится тем, что до сих пор не существует воспроизводимых и относительно дешевых технологий получения вискеро- в с желаемыми функциональными свойствами. В большинстве случаев это связано с тем, что на данный момент не существует универсальной методики выращивания нитевидных кристаллов химически сложного состава, в том числе с туннельной или слоистой структурой. Это утверждение имеет под собой основу, несмотря, на результаты известных научных исследований, касающихся механизмов и кинетических закономерностей роста неорганических вискеро- в в различных условиях [9 – 15].

Согласно известных результатов исследований [1 – 15], касающихся методов выращивания неорганических вискеро- в, одно и двухкомпонентные вискеро- в могут быть получены в результате различных технологических приемов:

1. Кристаллизацией из раствор-расплавов (в качестве растворителей используются расплавы хлоридов, фторидов, сульфатов, молибдатов щелочных металлов или их смесей);
2. Методом «пар-жидкость-кристалл (твердое) (ПЖК или ПЖТ)»;
3. Выращиванием на пористых мембранах методом осаждения из газовой фазы в высокотемпературных печах;
4. Гидротермальный синтез в докритических и закритических условиях (система H_2O – реагент);
5. Твердофазный синтез между реагентами в «псевдотвердой фазе», то есть твердофазный синтез в присутствии минерализаторов, которые выбираются из ряда легкоплавких хлоридов, фторидов щелочных и щелочноземельных металлов и вводятся в количестве от 5 до 50 масс. % от массы реакционной смеси.

Вышеуказанные технологические процессы наиболее широко используются для выращивания вискеро́в, которые находят применение в различных сферах. Основным недостатком известных методов является крайне низкая производительность. Судя по имеющимся данным, для всех наиболее разработанных процессов она примерно одинакова и составляет 0,5 – 0,1 г/час на литр объема рабочего пространства печи с учетом только времени ее работы в режиме роста [16]. Практически это означает получение 150 – 200 кг кристаллов в год с печи примерным объемом $\sim 1 - 2 \text{ м}^3$. В связи с этим усилия ученых направлены на то, чтобы всеми возможными путями поднять производительность процессов выращивания. Одно из направлений – это интенсификация и механизация существующих процессов и организация на их основе непрерывного производства. Такое направление особенно целесообразно для процессов, в которых чистое время роста вискеро́в относительно невелико. Однако для большинства из вышеперечисленных технологических приемов, пожалуй, кроме метода ПЖК или ПЖТ, отсутствуют удовлетворительные теории производства вискеро́в, которые позволяли бы прогнозировать и управлять физико-химическими свойствами получаемой продукции. Без соответствующих модельных представлений и количественного анализа на их основе невозможно выявить эффективные приемы для интенсификации существующих процессов, и обосновано выбрать конструкцию ростовых печей.

Вторым перспективным направлением, по нашему мнению, является процесс в основе которого положена принципиальная идея – выращивание кристаллов в потоке без подложки. Это направление базируется на усовершенствовании метода (ПЖК, ПЖТ) и согласно этому методу в качестве центров кристаллизации в потоке используют капли оксидов щелочноземельных металлов с добавками снижающими их температуру плавления на 100 – 500 градусов. Капли получают плазменным распылением порошка оксида через дуговую горелку, установленную в верхней части шахтного реактора. Рост кристаллов на затравках идет из галогенидов щелочноземельных металлов и окислителя [17, 18].

В принципе такой процесс может быть полностью автоматизирован, он совершенно исключает операции по подготовке подложек, как это делается при механизме ПЖК, и съему кристаллов с подложки, обеспечивает получение продукта с минимальной дисперсией свойств и размеров и обладать исключительно высокой производительностью. Однако до настоящего времени еще не выяснено: какими физико-химическими свойствами должны обладать

взвешенные частицы (капли); необходимая концентрация капель в потоке и их размеры; состав газового потока и соотношение газообразных галогенидов щелочноземельных металлов и окислителя (кислорода); вопросы гидродинамики при смешивании потока капель и газовой фазы, а также в зонах роста вискеро́в и ряд других вопросов.

Все вышеуказанное в первую очередь относится к технологическим приемам получения нитевидных кристаллов тугоплавких и коррозионно-стойких соединений. К сожалению, весь накопленный материал, в особенности полученный в конце прошлого века, как по предлагаемым механизмам роста вискеро́в, так и по практическому осуществлению процессов их получения и использованию в большинстве случаев никогда не публиковался в открытой научной литературе по разным причинам, в том числе и по причине ведомственных ограничений. Учитывая актуальность вопроса и повышенный интерес к производству вискеро́в, планируется осуществить ряд публикаций, которые, в первую очередь, базируются на результатах исследований авторов, а также последних научных публикациях по данному направлению, в которых будут освещены вопросы теории и практики массового производства неорганических вискеро́в, а также выбора конструкций ростовых печей (реакторов).

В публикациях будут рассмотрены последовательно все вышеотмеченные технологические приемы получения неорганических вискеро́в.

В данном сообщении рассмотрены технологические основы твердофазного синтеза нитевидных кристаллов титанатов щелочноземельных металлов, карбидов кремния, купратов и других подобных неорганических соединений.

Основная часть. Первые сообщения о возможности производства вискеро́в на основе твердофазного синтеза появились в литературе в конце 60-х годов прошлого столетия. В работах тех лет в основном описаны способы селективного синтеза титанатов щелочных и щелочноземельных металлов с различной величиной частиц. Реакцию проводили в «псевдотвердой фазе» при взаимодействии кислородсодержащих соединений титана (TiO_2 , Me_2TiO_3 , $\text{Ti}(\text{OH})_4$, TiOSO_4 , TiOCl_2 и др.) с кислородсодержащими соединениями натрия, калия, рубидия, цезия или алюминия, кальция, бария в молярном соотношении $\text{TiO}_2 : \text{Me}_2\text{O}$ или $\text{TiO}_2 : \text{MeO}$ от 4 : 1 до 9 : 1 при температурах от 900 до 1450 °С. К шихте добавляли хлориды щелочного или щелочноземельного металла в количестве 5 – 65 масс. %.

Количество добавляемого галогенида зависит от степени измельчения исходного сырья, температуры синтеза и размера требуемых вискероов.

Продолжительность синтеза составляла до 16 час.

При синтезе титанатов щелочных металлов можно получить вискероы с диаметром $0,005 \div 0,1$ мкм и длиной в 10-20 раз больше диаметра при температуре синтеза $600 - 825$ °С. При температуре синтеза $825 - 975$ °С размер вискероов был: диаметр $0,1 - 0,5$ мкм и длина в 30 – 100 раз больше, с повышением температуры синтеза до $1000 - 1200$ °С диаметр волокон $0,6 - 3$ мкм, длина превышает диаметр в 500 – 1000 раз.

При синтезе титаната алюминия (Al_2TiO_5) в зависимости от типа исходного сырья при температурах $1300 - 1400$ °С образовывались частицы диаметром $0,05 - 1$ мкм и длиной в 20 – 40 раз больше диаметра или со средним диаметром 3 – 5 мкм и длиной в 5 – 10 раз больше.

Существует возможность получения волокнистых титанатов калия без добавок минерализатора. Сущность процесса заключается в том, что рутил, как источник диоксида титана, и насыщенные кислородом соединения калия, просеянные через сито, подвергают совместному прокаливанию, по окончании его продукт медленно охлаждают. Получают продукт в виде затвердевшего волокна – волокнистый титанат.

Особенностью процесса является то, что подъем температуры до температуры прокаливания $1100 - 1200$ °С осуществляют постепенно на $200 - 400$ °С/час, а охлаждение проводят, снижая температуру по 15 °С/час. При общем снижении стоимости волокна, выход его составляет $90 - 95$ %, мольное соотношение исходных компонентов $2,5 - 3,5$.

Титанатные волокна более сложного состава xMO_2TiO_2 (M – ион двухвалентного металла: Ba, Ca, Sr, Mg, Zn, Pb, Co, Ni, Be, Cd и Zr; $0 < x < 1$), имеющие высокую форму анизотропии и кристалличность, получают смешением флюса KCl в количестве 5 – 100 масс частей и комплексного соединения титана состава $aM_2O \cdot TiO_2 \cdot bH_2O$ ($0 \leq a < 1$; $b = 0 - 8$; M – щелочной металл) и соединения, образующего оксид двухвалентного металла при нагревании и (или) галогенид металла.

Смесь нагревают до $600 - 900$ °С от 10 мин до 10 часов в атмосфере не содержащей влагу и окислитель, для инициирования реакции. В работе [19] отмечается, что такие волокна титаната калия используют для производства геохимически стойкого продукта «Синрок» с добавлением волокон $BaAl_2Ti_6O_{16}$, $CaTiO_3$, $CaZrTi_2O_7$ и TiO_2 для связывания отходов атомной про-

мышленности и последующего захоронения, а также для создания биомед и высокопористых керамик, электронных, сверхпроводящих и технических керамик.

Отметим еще технологический процесс получения нитевидных кристаллов β -карбида кремния сущность которого заключается в следующем. Порошок SiO_2 смешивают с порошком углерода (пековый, нефтяной кокс, сажа, расширенный углерод и др.) в мольном соотношении $\text{C} : \text{SiO}_2 = 3 - 6$, гранулируют до объемной плотности $\geq 0,5 \text{ г/дм}^3$ обжигают при $1300 - 1700 \text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере за исключением азота. Получают однородную смесь нитевидных кристаллов β -карбида кремния, выход НК более 90 %.

Другим технологическим приемом синтеза вискероов титанатов щелочноземельных металлов, а также оксидов щелочноземельных металлов в псевдотвердой фазе является обжиг шихты, состоящей из вискероов оксидов щелочноземельных металлов и легкоплавких соединений, содержащих кислород. Согласно предложенному методу смесь, в которую входят соединения титана, например, пигмент диоксида титана содержащий $\geq 80 \%$ TiO_2 , хлорид щелочного металла NaCl , оксифосфорное соединение Na_2HPO_4 и нитевидные кристаллы TiO_2 , обжигают при температуре $800 - 900 \text{ }^\circ\text{C}$.

В случае, если количество нитевидных кристаллов TiO_2 составляет в исходной шихте более 5 масс. % от суммарного количества диоксида титана образуется продукт, состоящий из вискероов TiO_2 поперечные оси в которых оставляют $0,2 - 0,8 \text{ мкм}$, а продольные оси до 20 мкм . При этом выход целевого продукта составляет $70 - 90 \%$.

В патенте [20] описан способ получения тетратитаната бария BaTi_4O_9 , включающий приготовление смеси из TiO_2 и кислородсодержащего соединения бария, ее нагрев, выдержку, последующее охлаждение и выделение кристаллов. При этом исходный TiO_2 берут в виде нитевидных кристаллов предварительно протравленных серной кислотой, а в качестве кислородсодержащего соединения бария используют его соединение с температурой плавления не выше $600 \text{ }^\circ\text{C}$, которое берут в количестве по отношению к TiO_2 равном $0,5 - 0,8$ в пересчете на BaO , а обжиг ведут при $1050 - 1150 \text{ }^\circ\text{C}$ в течении $3 - 6$ часов. Получают вискеры высокой чистоты, которые применяют в СВЧ керамике и для получения материалов, которые при частоте 4 ГГц позволяют получить добротность ~ 2000 при величине диэлектрической проницаемости $32 - 34$ и $TK'_\epsilon \approx (-30 \div -50) \cdot 10^{-7} \text{ град}^{-1}$. Длина вискероов составляет $400 - 500 \text{ мкм}$, приведенной диаметр $\sim 1 \text{ мкм}$.

В публикации [21] приведены результаты исследований по взаимодействию в системе НК Y_2O_3 - BaO_2 - CuO в процессе твердофазной реакции. Проведенные исследования показали возможность синтеза нитевидных кристаллов ВТСП твердофазным способом. При этом нитевидные кристаллы (НК) Y_2O_3 получали на сапфировой подложке путем химического осаждения из паровой фазы в горизонтальном реакторе. В качестве исходного материала использовали галоидные соединения иттрия, в качестве окисляющего реагента O_2 ; CO_2 ; H_2O или их смеси, в качестве газа носителя – инертный газ.

Можно привести множество примеров, в которых отражено применение технологических приемов аналогичных выше рассмотренным [18 – 21] для получения вискеров различных соединений. Анализ приведенных работ [18 – 21] показывает, что процессы роста новой фазы, лимитируемые диффузионным массопереносом в дисперсных системах, имеют ряд специфических свойств.

Как правило, все особенности низкотемпературного образования новых фаз в таких системах связывали с решающей ролью диффузии по границам зерен, объемная плотность которых в мелкокристаллических системах, сформированных в условиях сильно нарушенного равновесия, на три-четыре порядка выше, чем в типичных массивных кристаллах [22, 23]. Однако, проведенные нами исследования вышерассмотренных систем [20, 21, 24 – 31] показали, что в процессе роста новых фаз существенную роль играет не только фазовая, но и морфологическая, структурная и субструктурная неравновесности. В результате процессы роста протекают на фоне релаксационных морфологических процессов. На первый взгляд релаксационные процессы, по крайней мере, в тех случаях, когда они вызывают рост кристаллов и снижают объемные плотности границ должны резко уменьшить диффузионную проницаемость системы. Результаты исследований [20, 21, 24 – 31] показали, что диффузионные процессы, протекающие на фоне структурной и морфологической релаксации интенсифицируются и как следствие рост новых фаз осуществляется в результате низкотемпературных ($T \approx (0,1 \div 0,3) \cdot T_{пл}$) процессов массопереноса.

Аналогичные явления экспериментально наблюдались и теоретически обосновывались и для твердофазных процессов роста фаз в пленках [32 – 35]. Таким образом, становится ясно, что при определенных условиях система границ может эволюционировать, взаимодействуя с диффузионными потоками, что приводит к резким изменениям кинетики роста новых фаз

вследствие качественных изменений механизмов диффузии в системах с мигрирующими границами.

В зависимости от типа взаимодействия диффузионных (в первую очередь зернограничных) потоков с сеткой мигрирующих границ, от природы движущих сил и механизмов в настоящее время можно выделить два вида процессов в системах с мигрирующими границами [52].

Во-первых, миграция границ может проходить по причинам, не связанным с граничными диффузионными потоками, а обусловлена, например, избыточной свободной энергией границ, как в случае собирательной рекристаллизации. В этом случае диффузионная проницаемость системы резко возрастает и происходит рост новых фаз в объеме рекристаллизационных зерен.

Во-вторых, это процесс, при котором диффузия компонента вдоль границы приводит к нарушению стабильности этой границы и вызывает ее миграцию. Существенно, что в "тылу" мигрирующей границы в этом случае происходит рост новых фаз на основе компонентов матрицы и диффузанта.

Принципиальное различие указанных процессов состоит в том, что движущей силой процесса миграции в первом случае является движущая сила рекристаллизации (избыток свободной энергии, связанный с наличием сетки границ). Система в предрекристаллизационном состоянии находится в состоянии структурного разупорядочения и нескомпенсированности сил зернограничного натяжения в сетках границ, что, как правило, приводит систему к рентгеноаморфному изотропному состоянию. Последнее для технологических систем [19] экспериментально доказано в работах [30, 31]. Для этого случая нет необходимости во втором компоненте, чтобы стимулировать миграцию границ.

Наоборот, согласно основным положениям теории примесного торможения рекристаллизации Люкс-Детерта-Штюве-Кана, второй компонент замедляет процесс. Очевидно, что второй механизм процесса мигрирующих границ реализуется при использовании технологических приемов, описанных в [18] и экспериментально подтвержденных в [31].

Таким образом, в исследованных системах в зависимости от состава шихты можно рассматривать рост новых фаз по двум механизмам:

- по механизму диффузии, инициированной рекристаллизацией (ДИР);
- по механизму диффузионно-инициированной миграции границ (ДИГМ).

2. Теоретические представления о образовании новых фаз и роста нитевидных кристаллов в соответствии ДИР и ДИГМ

Рассмотрим теоретические представления о росте фаз по механизму ДИР.

В первую очередь необходимо отметить, что для реализации этого механизма определяющую роль играет способ подготовки шихты. Шихта должна быть гомогенная, то есть распределение реагирующих компонентов по объему шихты должно быть равномерным. В работах [24 – 31] был разработан метод оценки степени гомогенизации шихты по значению фактора однородности:

$$\Phi = \frac{\Delta c}{c_T}, \quad (1)$$

где $\Delta c = c_T - \sum_i^n c_i / i$; $c_T = M / \Theta$; M – аддитивная масса смеси; Θ – объем аддитивной массы; i – число замеров плотности смеси (шихты); ρ_1 – плотность шихты после гомогенизации.

В идеальном случае величина Φ должна стремиться к нулю. Для исследуемых смесей наиболее вероятные значения Φ находятся в пределах 0,01 – 0,02 [31]. После процесса гомогенизации необходима стадия активации шихты, предусматривающая получение шихты с размером частиц 10 – 20 мкм – ($\sim 10^5 \text{ \AA}$) – ($\sim 10^3 \text{ мм}$) и прессованных цилиндрических брикетов активизированной шихты с приблизительным размером 50/80 мм. При этом, как установлено в [31], структура брикетов состоит из кластеров (L) $\sim 10^7 \text{ \AA}$, а размер частиц кластера $l \sim 10^2 \text{ \AA}$. Таким образом, подготовка шихты предусматривает получение типичной дисперсной системы, в которой может реализоваться механизм ДИР.

При нагревании дисперсной системы возникает разупорядочение системы по Френкелю. Дефекты по Френкелю состоят из вакантного узла атомов некоторого сорта и атома того же сорта, размещенного в междоузлии (при этом обеспечивается электростатическая нейтральность и нет никаких нарушений стехиометрии) [37]. При достижении определенной концентрации вакансий система становится рентгеноаморфной, при этом как следует из результатов исследований [24 – 31] рентгеноаморфная фаза представляет собой

первичный продукт твердофазной реакции или твердый раствор, который образуется при миграции границ. При этом, каждая частица в агрегате (кластере) является зародышем рекристаллизации, а поры могут быть эффективными стоками для рекристаллизационных вакансий [31].

Рентгеноаморфная фаза в системе образуется при достижении температур равных $(0,3 - 0,35) \cdot T_{\text{пл}}$, где $T_{\text{пл}}$ – температура плавления получаемого продукта [31].

Обоснуем вышерассмотренные результаты экспериментов, рассмотрим вариант для исследуемой дисперсной системы в случае полной рекристаллизации. Пусть начальные значения параметров дисперсной системы будут L_0 и l_0 . Отношение $L/l \sim L_0/l_0 \sim K$, где $K \approx 10^2 \div 10^3$.

Введем безразмерный параметр S , описывающий протяженность границ l , $S = a_0/l$. По определению параметра S скорость уменьшения плотности границ составит $dS/d\phi \equiv \dot{S} = -\alpha VS$, где $\alpha = l/a_0$, знак минус соответствует снижению плотности границ в течении рекристаллизации. V – скорость уменьшения плотности. Если γ_1 – вероятность генерации вакансий мигрирующей границей в расчете на одну атомную ячейку, то скорость генерации вакансий составит $(-\gamma_1 \dot{S})$. Время исчезновения вакансий на границе типа II (стоки) очевидно равно:

$$\tau_v = \frac{L^2}{D_v} = \left(\frac{L}{l}\right)^2 \frac{l^2}{D_v} = K^2 \frac{a_0^2}{D_v} \frac{1}{S^2}, \quad (2)$$

где D_v – коэффициент диффузии вакансии.

Тогда избыточные вакансии, мгновенная концентрация которых C , «стекут» в границы типа II со скоростью $C/\tau_v = \gamma_2 CS^2$, где $\gamma_2 = D_v/(K^2 a_0^2)$.

Плотность вакансий в режиме самоактивации достигает значения C_m , которое определяется из следующего условия:

$$\gamma_1 \dot{S} = \gamma_2 C_m S^2, \quad \gamma_1 a V S^2 = \gamma_2 C_m S^2, \quad C_m = (\gamma_1/\gamma_2) a V = \gamma_1 K^2 a_0 V / D_v. \quad (3)$$

Полагая, что $\gamma_1 \sim 10^{-2} \div 10^{-3}$, то есть порядка доли свободного объема

границы, $V \sim 10^6 - 10^7$ см/с при $l = 10^2 \div 10^3$ Å, $D_v \sim 10^{-10}$ см²/с получим $C_m \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$. Количественный анализ этой задачи [38] дал следующие соотношения

$$C = \bar{C} - \gamma_1 S - \frac{1}{3} \frac{\gamma_2}{\gamma_1 \alpha \beta} \frac{1}{S^3}, \quad (4)$$

где $\bar{C} = C_0 + \gamma_1 S_0 + \frac{1}{3} \frac{\gamma'_2}{\gamma_2 \alpha \beta} \frac{1}{S_0^3}$. $z'_2 = D_v / L^2$;

$$S_m = \left(\frac{\gamma'_2}{\gamma_1 \alpha \beta} \right)^{1/4} \approx \left(\frac{a}{L} \right)^{1/2} \approx 10^{-2} \div 10^{-3}, C_m = \bar{C} = \frac{4}{3} \gamma_1 S_m \approx 10^{-3} \div 10^{-4}, \quad (5)$$

где $\tau_m = 10^2 \div 10^3$ с.

Получены значения τ_m и C_m удовлетворительно согласуются с экспериментом [35 – 47]. Например, в системе $K_2CO_3 - TiO_2$ рентгеноаморфный продукт появляется при температуре 380 – 400 °С и рентгеноаморфная фаза существует до температуры 760 – 800 °С. Учитывая скорость подъема температуры при нагреве дисперсной системы период существования рентгеноаморфной фазы составляет около 20 ÷ 35 мин., что достаточно близко к полученному значению τ_m , при котором обеспечивается максимальное значение C_m . Следует отметить, что в развитом подходе отсутствуют члены диффузионного типа $D_v \Delta C$. Это связано с тем, что рассматривается усредненная сетка источников и токов границ и соответственно макроскопические потоки усредняются. В результате массовой интенсивной рекристаллизационной миграции границ уже при указанных температурах генерируются вакансии, причем, их концентрация кратковременно в течении нескольких минут достигает значений, отвечающих предплавильному уровню $C_m \sim 10^{-3} \div 10^{-4}$. Это состояние достигается благодаря эффекту самоактивации, при котором скорость миграции границ возрастает в условиях ее взаимодействия с вакансионными потоками.

Учитывая, предплавильный уровень концентрации вакансий вблизи границ протекают процессы массопереноса, в результате которых образуются твердые растворы, химические соединения, порообразование. Именно такая кинетика характерна для процессов рекристаллизации [22, 23].

Таким образом, благодаря протеканию выше рассмотренных явлений, при нагревании дисперсной системы последняя переходит в состояние, когда она представляет собой однокомпонентный рентгеноаморфный продукт, полученный в результате химического взаимодействия исходных компонентов системы, и именно при кристаллизации рентгеноаморфного продукта происходит рост нитевидных кристаллов [31].

Твердоаморфное состояние, образовавшегося продукта, является нестабильным и под действием температуры при дальнейшем нагреве релаксирует к устойчивому кристаллическому состоянию. В подавляющем большинстве случаев эта релаксация сопровождается выделением тепла и изменением удельного объема, то есть представляет собой фазовый переход первого рода. Он протекает вдали от условий фазового равновесия и включает в себя механизмы зарождения и роста кристаллов [39]. В отличие от более изученного процесса кристаллизации из жидкой фазы, идущего при небольших отклонениях от термодинамического равновесия, здесь при сохранении основных черт фазового перехода первого рода важную роль начинают играть релаксационные процессы.

При рекристаллизации аморфных твердых тел идет релаксация структуры, распределения зародышевых кристаллов, температурных полей [40]. В зависимости от этого может протекать спонтанная массовая кристаллизация (взрывная) или кристаллизация на зародышах, обеспечивающих нормальный рост кристаллов и не стимулирующих интенсивное образование новых зародышей.

Только в последнем случае фронт кристаллизации обеспечивает преимущественно значение линейной скорости роста кристалла, то есть рост вискера. В общем случае линейная скорость роста определяется отклонением системы от условий термодинамического равновесия и кинетикой присоединения новых атомов или молекул к фазовой границе.

Для однокомпонентной системы линейная скорость нормального роста кристалла U в перегретой аморфной фазе можно аппроксимировать выражением [41]:

$$U(T) = \frac{k_B T}{3\pi l^2 \eta} \left\{ 1 - \exp \left[\frac{\Delta h (T_0 - T)}{k_B T T_0} \right] \right\}, \quad (6)$$

где T_0 – температура фазового равновесия между кристаллом и аморфной фа-

зой; T – температура начала кристаллизации; $(T_0 - T)$ – перегрев, l – линейный размер молекулы; η – вязкость аморфной фазы, $\eta = \frac{l^2 k_B T}{A \omega \omega_n}$; $A \approx 10^2$; k_B – константа Больцмана; Δh – теплота кристаллизации; D_n – неравновесный коэффициент самодиффузии; ω – атомный объем.

Выражение (6) удобно для численных оценок скорости роста кристаллов, так как при большом отклонении от термодинамического равновесия (большом $T_0 - T$) единственным параметром, от которого существенно зависит U , является вязкость η .

Рассмотрим тепловые условия роста малых центров кристаллизации в аморфном слое. Начнем со случая роста единственного кристаллика в бесконечной среде.

Температурное поле $T(r, \tau)$, создаваемое растущим центром кристаллизации радиусом R , описывается уравнением:

$$\frac{1}{a} \frac{\partial T}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial T}{\partial r}, \quad (7)$$

Которое должно быть дополнено условием баланса тепла на фронте кристаллизации

$$K_s \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{r=R-0} + K_e \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{r=R+0} = \frac{\Delta h U}{V_s}, \quad (8)$$

и граничными условиями

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{r \rightarrow \infty} = 0; \quad T(\infty, \tau) = T_\infty. \quad (9)$$

Здесь a – коэффициент температуропроводности; K_s и K_e – теплопроводность кристаллической и аморфной фазы; V_s – удельный объем кристалла.

Методы решения уравнения теплопроводности применительно к процессам кристаллизации (задача Стефана) подробно разработаны Любовым [42]. Для нахождения профиля температуры вблизи фазовой границы требуется искать решение (7) как в области аморфной фазы, так и в области, заня-

той кристаллической фазой, а затем "сшивать" эти уравнения на межфазной границе. В рассмотренном случае можно применить приближенный метод, который дает простые аналитические решения.

При применении последнего ограничимся анализом автомодельного решения, которое соответствует стационарному уравнению теплопроводности движущейся со скоростью $U = dR/d\tau$ системе координат. При этом будем пренебрегать быстрыми процессами установления квазистационарного профиля температуры в окрестности растущего зародыша. Кроме того будем считать для простоты, что значения теплопроводности, температуропроводности и плотности совпадают в обеих фазах, а также будем считать, что температура внутри кристаллика является постоянной и равной температуре на фронте кристаллизации T_f . При этих допущениях вместо условия (8) имеем

$$\frac{R}{3} \frac{\partial T_R}{\partial R} - a \left(\frac{\partial T}{\partial \tau} \right)_{r=R+0} = T_q U, \quad (10)$$

где $T_q = \Delta h/C_p$ – температурный эффект кристаллизации; C_p – теплопроводность.

Первое слагаемое в (10) как и в (17) учитывает тепловой поток в кристалл.

При такой форме записи баланса теплоты на границе кристалла для нахождения T_f достаточно решения уравнения теплопроводности в области, занятой аморфной фазой. Решение (7) удовлетворяющее условиям (9), (10) можно записать в виде

$$T(r, \tau) = T_\infty + \left(T_q - \frac{R}{3} \frac{\partial T_f}{\partial R} \right) \frac{R^2 U}{a} \exp\left(\frac{RU}{a}\right) \int_r^\infty \frac{\exp(-xu/a)}{x^2} dx. \quad (11)$$

При значении $r = R$ из (11) находим температуру фронта кристаллизации, которая в нашем случае совпадает с температурой кристалла

$$T_f = T_\infty + \left(T_q - \frac{R}{3} \frac{\partial T_f}{\partial R} \right) p [1 + E_i(p) \exp(-p)], \quad (12)$$

где $p = RU/a$; E_i – интегральная показательная функция Эйлера; T_∞ – начальная температура аморфной фазы.

Если тепловой эффект кристаллизации, выраженный в температуре $T_q = \Delta h/C_p$, больше значения $\Delta T = T_0 - T_\infty$, то для достаточно больших кристаллов температура фронта кристаллизации будет приближаться к температуре равновесия твердой и аморфной фаз: $T_f = T_{qp} \rightarrow T_0$. Скорость роста будет постепенно замедляться и в конце будет определяться теплоподводом к кристаллу.

Если же $T_q < \Delta T$, то в этом случае $T_f = T_\infty + T_q$. Градиент температуры на фронте кристаллизации также стремятся к постоянному значению $\left(\frac{\partial T}{\partial r}\right)_{r=R+0} = T_q U(T_f)/a$. Скорость роста кристалла будет постоянной. Таким образом, можно утверждать, что значение T_f определяет температурный режим роста вискероидов из рентгеноаморфной фазы, минимальный размер зародыша (центра роста) можно оценить по формуле:

$$R_{min} = a/U_{max} \quad (13)$$

где U_{max} – максимальное значение линейной скорости роста кристалла в перегретой аморфной фазе. Размер кристалла R_x , который связан с размером $R(T_f)$ в чистой аморфной фазе определяется:

$$R_x = R(1 - x^{1/3})(1 - 4x^{2/3}), \quad (14)$$

где x – доля закристаллизовавшегося вещества, которую можно найти из уравнения Колмогорова [43]:

$$x(\tau) = 1 - \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} \int_0^\tau J(\tau_1) \left[\int_{\tau_1}^\tau U(\tau_1') d\tau' \right]^3 d\tau\right\}, \quad (15)$$

где $J(\tau_1)$ – частота зарождения центров кристаллизации, которая в рентгеноаморфных средах имеет нестационарный характер.

Тепловое возмущение в исследуемой системе может возникнуть спонтанно – в скоплении центров кристаллизации с благоприятной конфигурацией. Причем, вероятность этого события зависит от количества добавок (флюса), приводящих к эффекту примесного торможения рекристаллизации, а также от размера системы: относительно малая система может быть довольно устойчивой, а для достаточно большой системы катастрофическое событие спон-

танной взрывной кристаллизации является необходимостью. Поэтому в рассмотренных работах в шихту обязательно вводят флюс и шихту брикетируют, таким образом, ограничивая размеры системы.

Для иллюстрации некоторых положений приведенных выше воспользуемся результатами исследований из работ [31].

На рис. 1 представлены экспозиции, характеризующие изменения морфологии шихты при нагревании системы: $\text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$.

Количество флюса KCl до 50 % от массы шихты, размер брикета: диаметр $d - 40$ мм, высота $H - 60$ мм, $(d/H) \approx 0,7$. Температура брикета начальная ~ 30 °С, скорость подъема температуры при нагреве $450 \div 500$ °С/час.

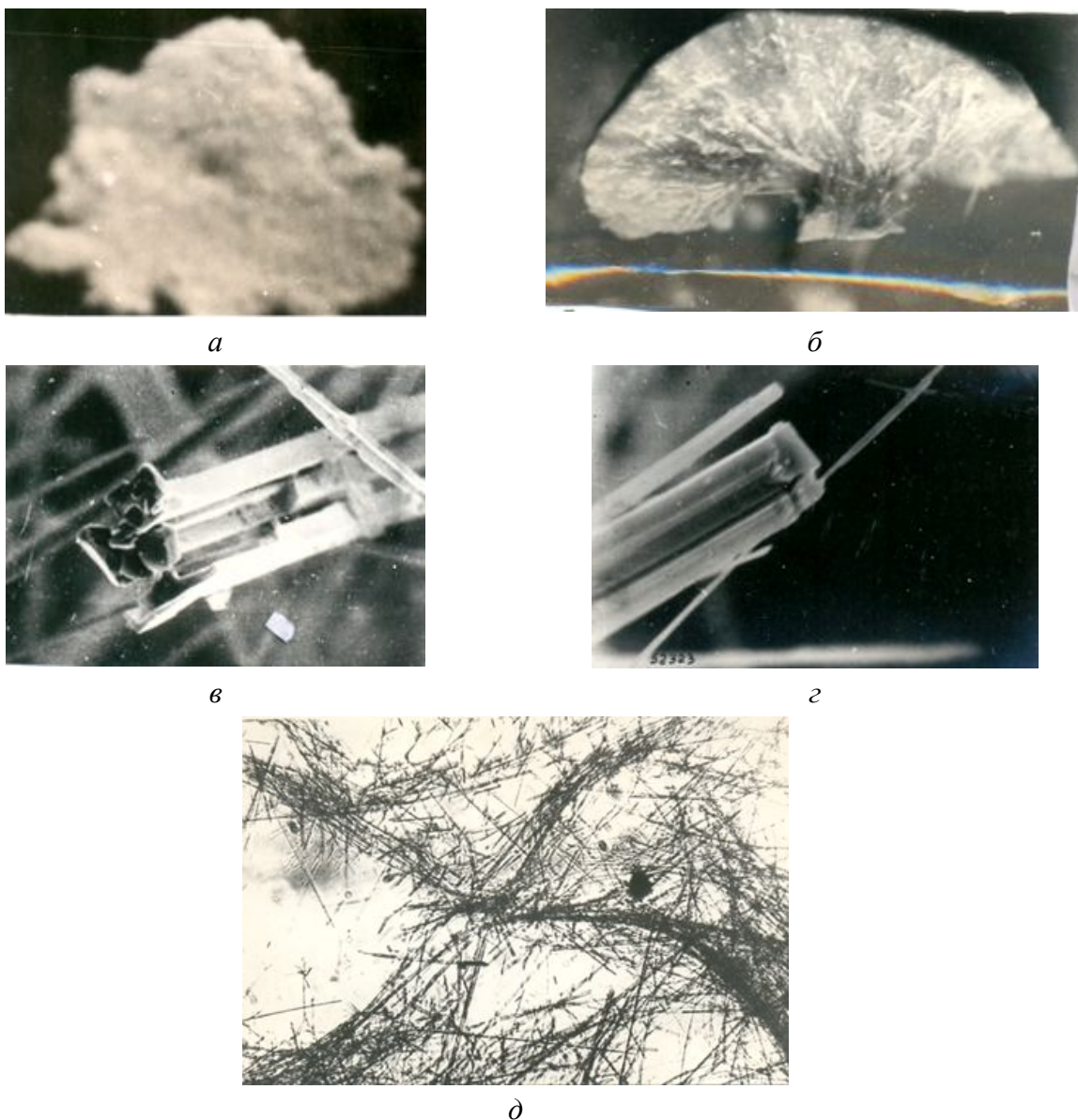


Рис. 1 – Изменение морфологии брикета шихты ($\text{TiO}_2 - \text{K}_2\text{CO}_3 - \text{KCl}$) в процессе нагревания от 30 до 1200 °С, после обработки продукта синтеза водой и сушки.

Результаты исследований [31] и экспозиции приведенные на рис. 1 показали, что рентгеноаморфный продукт в исследуемой системе образуется уже при температуре выше 370 °С и рентгеноаморфная фаза сохраняется вплоть до 760 °С (рис. 1а).

Рентгеноаморфный продукт с момента образования и до 760 °С представляет собой первичный продукт $K_2O \cdot 2TiO_2$ с примесью фазы $K_2O \cdot 4TiO_2$. В интервале температур 700 – 900 °С проходит процесс кристаллизации аморфного продукта в виде нитевидных кристаллов. При этом как установлено [31] до 800 °С кристаллы имеют чистую фазу $K_2O \cdot 2TiO_2$, а в интервале температур 800 – 900 °С закристаллизованный продукт состоит из смеси $K_2O \cdot 2TiO_2$ и $K_2O \cdot 4TiO_2$.

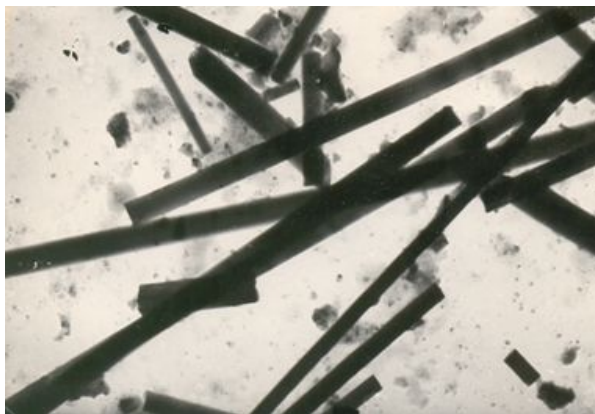
При этом, как и предполагалось выше, спонтанно наблюдается скопление центров кристаллизации в новообразовании (зародыш) благоприятной конфигурации (рис. 1б). При дальнейшем повышении температуры от 900 до 1200 °С образуется фаза $K_2O \cdot 6TiO_2$ и продолжается рост НК этой фазы. Этот интервал температур согласно [31] характеризуется двумя периодами 900 – 1000 °С и 1000 – 1200 °С, в которых главную роль играют значение соотношения скорости роста кристаллов в поперечном сечении и нормального линейного роста (W_e/W_d). Установлено, что минимальный поперечный размер кристалла наблюдался в системе в пределах 1,2 – 2,6 мкм, при этом W_e – имела максимальное значение.

Оценка процесса в указанных условиях показала, что теплота процесса кристаллизации Δh примерно равна 5,1 кДж/кг, тепловой эффект кристаллизации выраженный через $T_q = \Delta h/C_R$, равен 18,2.

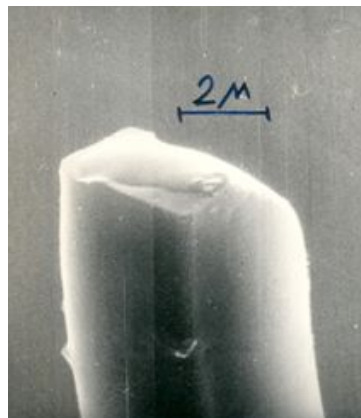
Скорость роста лимитируется скоростью теплопровода. В интервале температур 850 – 870 °С $T_q > \Delta T_0$. В интервале от 897 до 1200 °С, $T_q \ll \Delta T$ имеет асимптотическое значение температуры на фронте кристаллизации, $grad T \rightarrow const$, $W_r \rightarrow const$. Однако W_e больше в данном случае на 2 – 3 порядка.

Из приведенного следует, что полученные зависимости (2 – 15) позволяют качественно и количественно оценить условия роста вискероов в твердой фазе на основе механизма ДИР, а также управлять процессом [31].

Для иллюстрации представим из [31] нитевидные кристаллы получены в результате проведения твердофазного процесса по механизму ДИР в системах $Al(OH)_3 - TiO_2 - AlF_3$; $SiO - C$ (рис. 2).



НК кристаллы Al_2TiO_5 , $d_{\text{кристалла}} = 1,6 \div 2,5$ мкм
(отношение длины к диаметру $l/d = 50 \div 100$).
 $T_{\text{синтеза}} - 1350$ °С.



НК кристаллы $\text{SiC}(\beta)$
Температура синтеза 1500 °С,
 $l/d = 50 \div 100$

Рис. 2 – Нитевидные кристаллы Al_2TiO_5 и $\text{SiC}(\beta)$, полученные в результате твердофазного синтеза по механизму ДИР

Далее рассмотрим теоретические представления о росте фаз по механизму ДИГМ. Основные экспериментальные признаки этого процесса состоят в следующем [28 – 31]. Необходимым условием проявления механизма является структурное совершенство границ базовых кристаллов (нитевидных кристаллов, входящих в состав шихты, – компонент А). В этом случае рекристаллизационный стимул миграции границ отсутствует, и граница находится в состоянии метастабильного структурного равновесия. Эффект обнаруживают в диффузионных парах со значительно различающимися значениями парциальных граничных коэффициентов диффузии. Процессы образования твердых растворов или обеднения раствора за движущейся границей протекает как в случае положительного так и в случае отрицательного отклонения от идеальной свободной энергии смешения. Эффект наблюдается при относительно низких температурах, когда объемная диффузия полностью "заморожена", а диффузия по границам зерен значительна. Кроме того ДИГМ наблюдается только для большеугловых границ зерен и отсутствует на границах с малой разоориентацией углов (меньше чем 15°). Установлено несколько причин нарушения структурного равновесия границ [31]:

- зернограничный эффект Киркендала, обусловленный различием парциальных коэффициентов зернограничной диффузии компонентов А и В;
- отвод от границы атомов диффузанта на поверхность кристалла (А) за счет связывания его в химическое соединение.

Инкубационный период процесса ДИГМ – это время, необходимое для создания определенного уровня напряжений в границе, после чего протекает

быстрый процесс релаксации накопленных напряжений за счет перестройки формы границ и при определенных условиях срастания кристаллов, образовавшихся в результате химического превращения между А и В, в местах стока дислокаций и вакансий. Как установлено в работах [28-31] в этих условиях скорость образования продукта реакции между А и В пропорциональна времени $-\tau^{1/2}$ и описывается уравнением Таплина [44]

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau^z} = k(1 - \beta \alpha)^m, \quad (16)$$

где k – константа скорости; β – безразмерный фактор близкий к 1; z – величина, определяемая механизмом взаимодействия, для системы состоящей из игл равен 2; m – величина, зависящая от механизма и формы частиц, для рассматриваемой системы $m = 1/2$. Таким образом, уравнение (16) можно записать в виде:

$$\frac{\partial \alpha}{\partial \tau} = k(1 - \alpha)^{1/2}. \quad (17)$$

Рассмотрим условия срастания кристаллов. Здесь как показано [31] определяющую роль оказывают технологические приемы подготовки шихты, которые включают, как и в предыдущем случае, гомогенизацию шихты, ее формирование методом свободной упаковки [45] с последующим прессованием. В результате такой подготовки нитевидные кристаллы компонента А в брикетах размещаются ложась на грани торца в торец на расстоянии R , которое не более чем зона действия молекулярных сил $R = d_k \left(1 - \cos \frac{\theta}{2}\right) \approx 10^{-8}$ см.

Расстояние между кристаллами, что лежат в слоях параллельных, оценивается $\approx 5,4 \cdot 10^{-4}$ см при $\alpha = 25^\circ$. Этому углу отвечает теоретически возможная поверхность контакта между кристаллами.

В этих условиях, как показано в [45], вероятность того, что кристаллы компонента А в брикетах размещаются послойно торец в торец оценивается 80 – 90 %. При меньшей вероятности форма частиц продукта реакции отвечает компоненту А и сберегается при общем увеличении линейных размеров на 10 – 15 % [31].

Для иллюстрации процесса образования новых фаз по механизму ДИГМ приведены результаты экспериментальных исследований при нагревании

брикетов шихты НК $\text{TiO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в которой вероятность размещения НК TiO_2 послойно торце в торей составляет около 80 % [31] (рис. 3).

Как следует из [31] рис. 3 при нагревании брикетов шихты $\text{TiO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ в интервале температур 530 – 730 °С вдоль границы кристалла матрицы (*a*) наблюдается интенсивные диффузионные процессы, которые приводят к нарушению структурного равновесия границ (рис. 3*б*). Вдоль границ кристалла (*a*) возникает внешний градиент химического потенциала (градиент концентрации ионов Ba^{+2}). Выше температуры 730 °С диффузия ионов Ti^{+4} в рутиле к поверхности кристалла имеет значительную величину и на поверхности образуется фаза BaTiO_3 . Одновременно в структуре TiO_2 генерируются вакансии вплоть до образования каналов и как следствие возникает дырчатая решетка TiO_2 , нестабильность границ кристалла (*a*) и миграция границ (рис. 3*в*). Это приводит к интенсивной миграции ионов Ba^{+2} в объем кристалла. В интервале температур 1000 – 1100 °С при наличии избытка TiO_2 (*a*) образуется чистая фаза $\text{BaTi}_4\text{O}_9 > 96\%$.

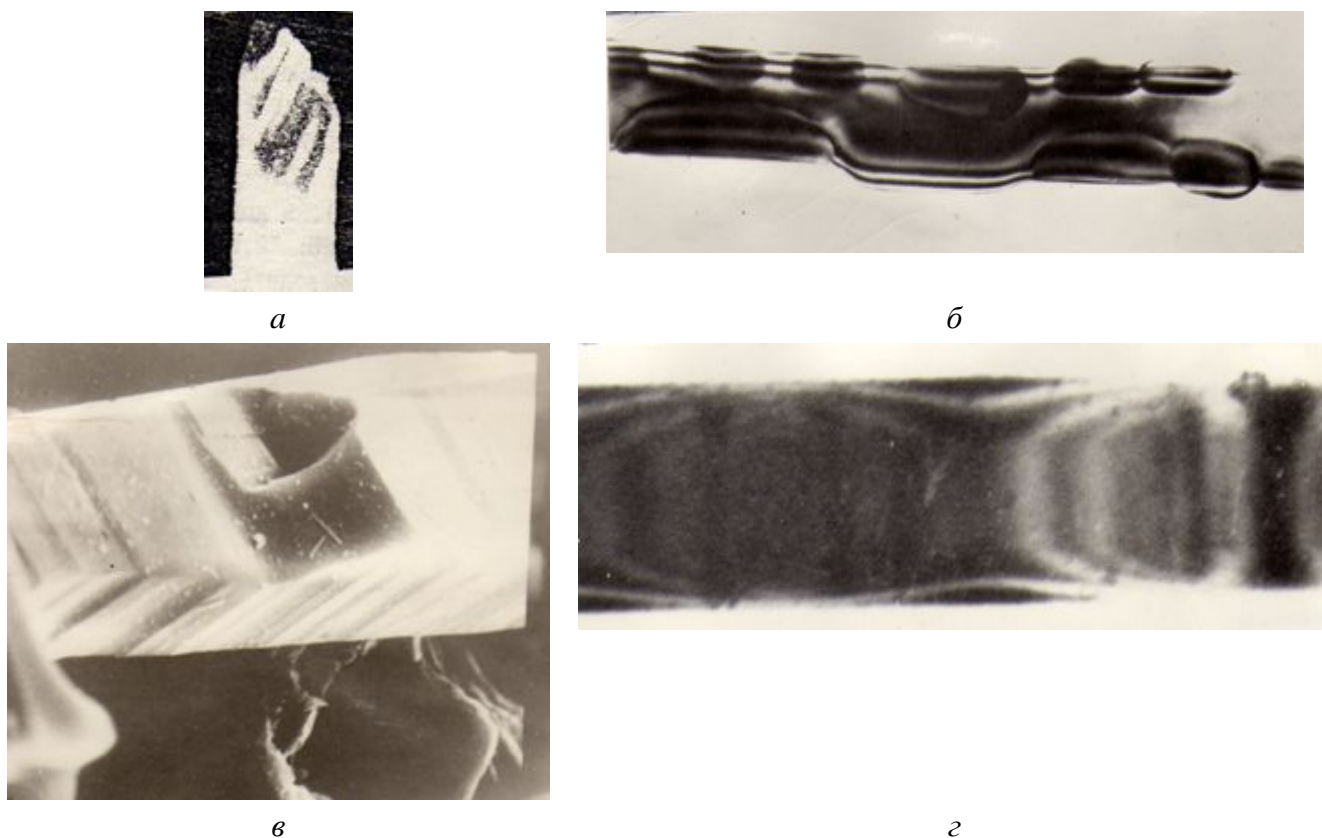


Рис. 3 – Изменение морфологии матрицы – кристаллов НК $\text{TiO}_2 - \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: *a* – матрица – нитевидные кристаллы TiO_2 , поперечный размер $d = 1,2$ мкм, длина $l = 40 - 50$ мкм, $l/d = 30$; *б* – экспозиция *a* в интервале 530 – 730 °С; *в* – экспозиция *a* в интервале 730 – 1000 °С; *г* – экспозиция *a* в интервале 1000 – 1100 °С.

В этом интервале температур и выше до 1500 °С происходит относительно быстрый процесс релаксации накопленных напряжений и вакансий, который протекает в области лобовых границ матрицы *a*. За счет этого процесса релаксации происходит срастание кристаллов (3 – 4 кристалла в области лобовых границ) рис. 3г.

3. Характеристика ростовых печей (реакторов) для осуществления производства нитевидных кристаллов неорганических соединений твердофазным синтезом.

Как следует из предыдущих разделов данного сообщения формирование типичной дисперсной системы, то есть технология подготовки шихты для дальнейшей переработки играет важное значение. Тем не менее, эти технологические операции осуществляют с использованием достаточно отработанного стандартного оборудования (сита, смесители, мельницы, шнековые машины, прессформирующие машины и др.) теория и расчет, которого достаточно освещен в литературе [46]. Основной процесс – процесс производства вискерров осуществляется в ростовых печах – химических реакторах.

В общем случае химический реактор можно формализовать как физико-химическую систему, распределенную в ограниченном пространстве и времени, переменную во времени, в каждой точке которой происходит перенос вещества, энергии и импульса при наличии их источников и стоков.

Как видно из рис. 4, 5, 6, которые иллюстрируют наиболее распространенные типы реакторов для проведения процесса твердофазного синтеза вискерров [28 – 31] ростовые печи вполне соответствуют понятию химический реактор. Причем практически во всех упомянутых реакторах [28 – 31] рис. 4, 5, 6 используется реакционная система газ – твердое вещество, в которой твердое вещество коренным образом изменяет свои физические и химические свойства в течении времени. Основные характеристики рассматриваемого химического процесса с использованием системы газ – твердое вещество определяются способом контактирования газа и твердого вещества, а также способом подачи тепловой энергии в реактор. Сочетание моделей контактирования со способами подачи тепла дают специфическую характеристику рассматриваемой реакционной системы. Как видно из приведенных данных рис. 4, 5, 6 в технологическом процессе используются: прямой нагрев шихты, за счет топочных газов, образующихся при сжигании газообразного топлива, и электрический нагрев (рис. 4б, г, д; рис. 5, рис. 6).

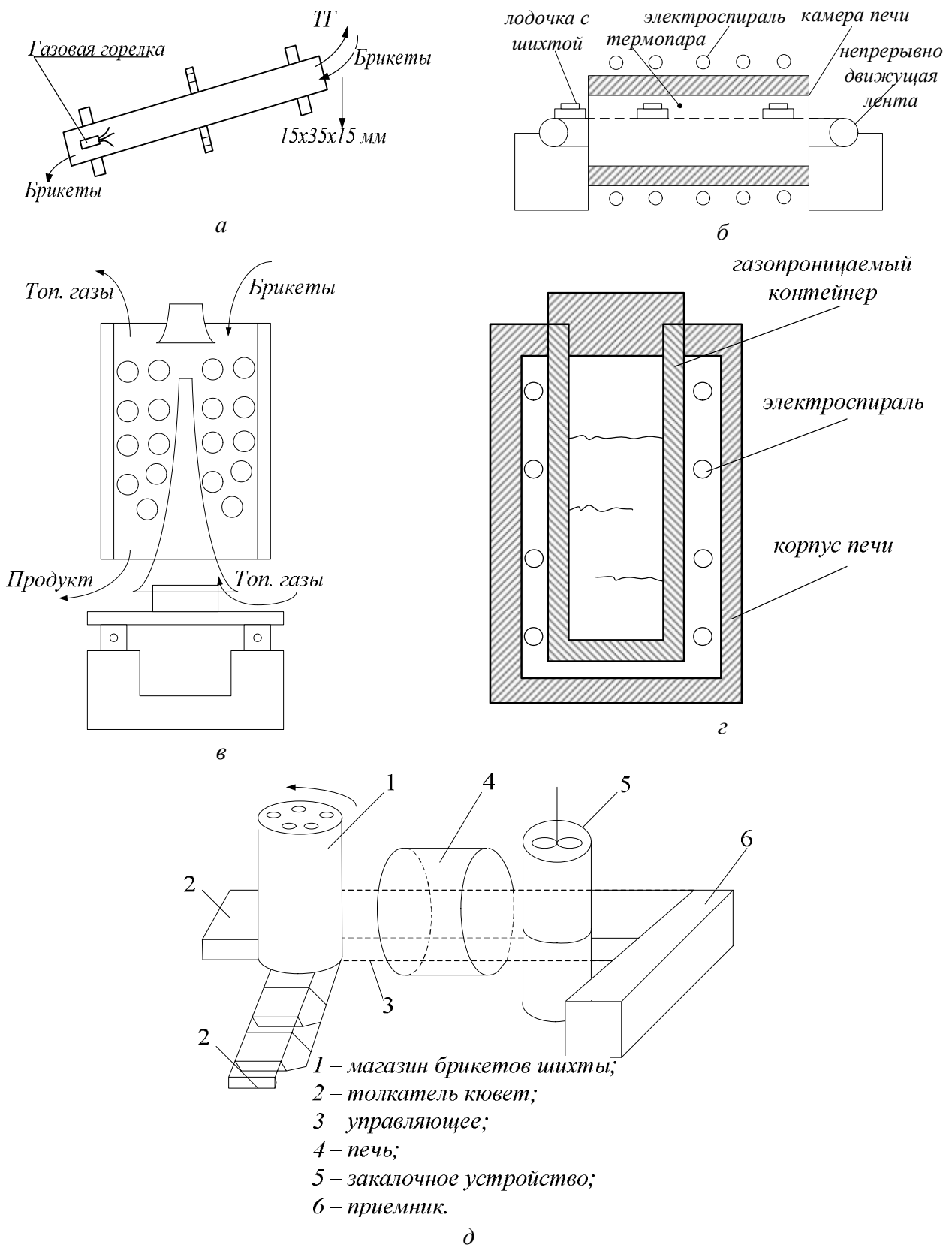


Рис. 4 – Типы реакторов для реализации твердофазного процесса синтеза НК: а, в – однопараметрическая диффузионная реакционная модель (непосредственный контакт топочных газов, противоток); б, г, д – двухпараметрическая диффузионная реакционная модель (б – нагрев излучением электроспирали; г – электронагрев через стенку, диффузионный газовый обмен через поры контейнера; д – нагрев излучением с регулируемой атмосферой).

Поскольку мы генерируем электрическую энергию в основном путем сжигания нефти, угля и природного газа. Крупномасштабное применение электрического нагрева для вышеуказанной химической обработки с целью организации массового производства, по-видимому, является не экономичным в ближайшем будущем.

Тем не менее, этот вид подачи тепловой энергии целесообразен в случае производства вискеров, которые являются наполнителем (основным компонентом) при создании биомед, электронных, сверхпроводящих керамик, новых типов катализаторов, наносистем поскольку электрический нагрев исключает влияние компонентов топочных газов на характер превращений, которые протекают в системе, тем самым обеспечивая чистоту получаемых продуктов. Кроме того некоторые виды электрического нагрева, например, индукционный нагрев (рис. 5), СВЧ – нагрев (рис. 4в, д) интенсифицируют на атомном и молекулярном уровне процессы, которые протекают в системе.

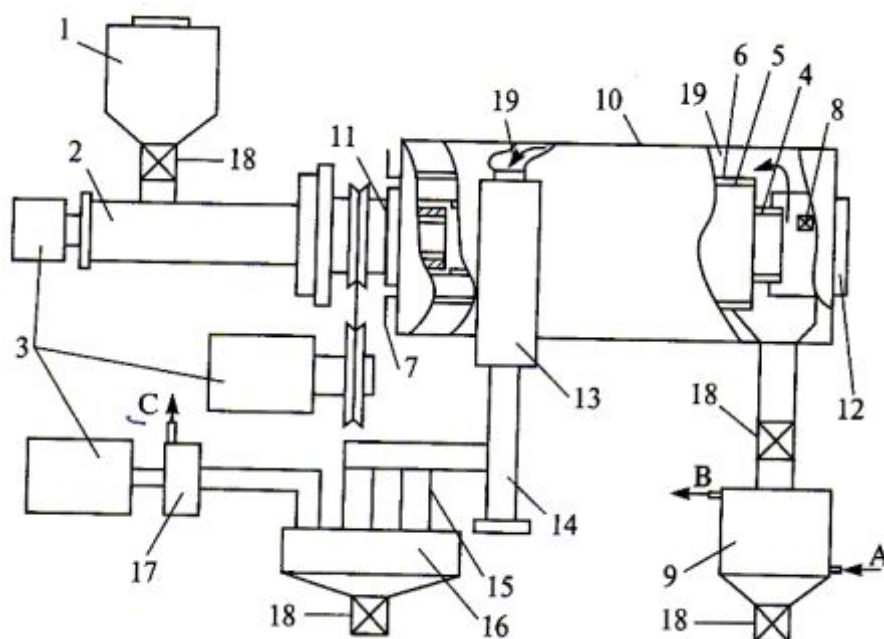


Рис. 5 – Схема опытной установки термической обработки шихты: 1 – загрузочный бункер (2 шт.); 2 – шнековый питатель; 3 – электродвигатели; 4 – вращающийся реактор; 5 – нагревательный элемент; 6 – кожух нагревательного элемента; 7 – токоподводы; 8 – датчик регулятора температуры; 9 – водоохлаждаемый приемный бункер кремнеуглеродного продукта (2 шт.); 10 - корпус печи; 11 – передний опорный подшипник; 12 – задний опорный подшипник; 13 – форноконденсатор; 14 – сборник смолы; 15 – конденсатор; 16 - сборник конденсата; 17 – водокольцевой насос; 18 – шлюзовой клапан; 19 – выход парогазовой смеси из реактора; А – подача охлаждающей воды; В – выход охлаждающей воды; С – выход неконденсирующих газов (стрелками показано движение парогазовой смеси).

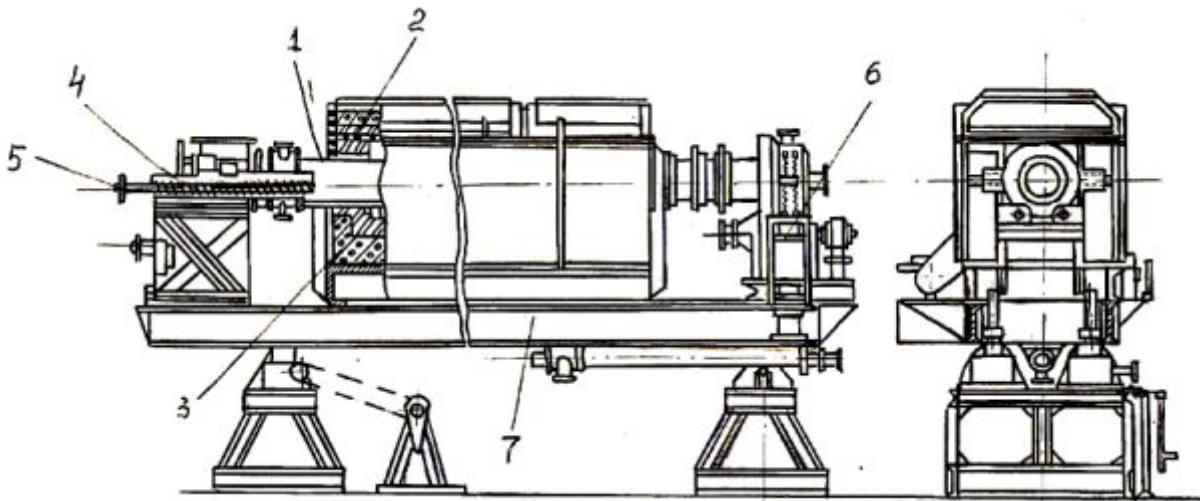


Рис. 6 – Электропечь типа СБЗ 10.50/9С исп. МОЧ: 1 – барабан сталь Х23Н18; 2 – электроспирали; 3 – футеровка; 4 – шнековый питатель; 5 – патрубок для подачи газа; 6 – выгрузной штуцер; 7 – опорная рама.

Обратим внимание на реакторы (рис. 4а, в). Как показано движущийся слой твердого материала (брикетов) является самой простой моделью контактирования для брикетов и газообразного теплоносителя, но при этом очень трудно регулировать температуру процесса для предотвращения сильного перегрева и недогрева в слое, так как сгорание топлива происходит в пустотах в движущемся слое. Для решения этой проблемы в работах [47, 48] предложено и экспериментально подтверждены следующие технологические приемы:

- топливо подвергается полному сгоранию в специальных фурмах, соответственно в обжигаемый слой вводились топочные газы с постоянной температурой и составом;

- при вводе топочных газов в движущийся слой брикетов осуществлялось распределение потока топочных газов таким образом, что часть топочных газов ~ 30 % движется параллельно направлению движения слоя материала, а остальная часть топочных газов движется противотоком. Эти технологические приемы обеспечили равномерное распределение температуры по радиальному сечению движущегося слоя и создали зоны адиабатической выдержки при температурах более 1000 °С в слое длиной (высотой) 1,5 – 3 м.

Выводы. Таким образом, выбранная модель контактирования между брикетами и потоком топочных газов [47, 48] не только исключает влияние продуктов неполного сгорания топлива на процесс, но, что самое важное, позволяет осуществлять равномерный нагрев слоя и регулирование температу-

ры при процессе кристаллизации. Учитывая это можно утверждать, что в настоящий период и в ближайшем будущем модернизированные реакторы типа вращающейся и шахтной печей [47, 48] являются наиболее перспективными для организации массового производства нитевидных кристаллов неорганических соединений в "псевдотвердой" фазе. Следует отметить, что технологический расчет реакторов (ростовых печей) рассмотренных выше может быть достаточно надежно выполнен по методикам изложенным в [47, 48].

Список литературы: 1. Аммер С.А. Нитевидные кристаллы / С.А. Аммер, В.С. Постников. – Воронеж: Воронежский политех. ин-т, 1974. – 264 с. 2. Бафферд А. Современные композиционные материалы / [А. Бафферд, Л. Браутман, Р. Герцберг и др.]; под ред. Л. Браутмана, Р. Крока, И.Л. Светлова; [пер. с англ. Г.С. Петелиной]. – М.: "Мир", 1970. – 672 с. 3. Карролл-Порчинский Ц. Материалы будущего. Термостойкие и жаропрочные волокна и волокнистые материалы / Ц. Карролл-Порчинский; под ред. Н.В. Михайлов. – М.: Химия, 1966. – 237 с. 4. Сыркин В.Г. Материалы будущего / В.Г. Сыркин. – М.: Наука, 1990. – 192 с. 5. Третьяков Ю.Д. Семинар по проблеме "нелинейная динамика химических реакций, процессов и реакторов" / Ю.Д. Третьяков, М.Г. Слинко, И.В. Мелихов // Теорет. основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 2. – С. 237 – 238. 6. Заиков Г. Е. Время полимеров и композитов / Г. Е. Заиков, М. И. Арцис, Н. Н. Мадюскин // Теорет. основы химической технологии. – 2007. – Т. 41, № 2 – С. 239 – 240. 7. Померанцева Е.А. Использование электрохимически активной протонированной формы нитевидных кристаллов манганита $Va_6Mn_{24}O_{48}$ с туннельной структурой для получения новых композитных катодных материалов на основе ксерогелей пентооксида ванадия / [Е.А. Померанцева, М.Г. Козлова, Д.А. Семенов и др.] // Альтернативная энергетика и экология. – 2007. – № 1. – С. 51 – 56. 8. Микро- и наномир современных материалов [Электронный ресурс] / Хим. фак-т МГУ, каф. неорганической химии, лаборат. неорганич. материаловеден. – 2006. – 69 с. – Режим доступа : <http://fmg.inorg.chem.msu.ru>. 9. Бережкова Г.В. Нитевидные кристаллы / Г.В. Бережкова. – М.: Наука, 1969 – 160 с. 10. Кудрявцев Г. И. Производство и применение термо- и жаростойких волокон в СССР и за рубежом / [Г. И. Кудрявцев, А. М. Щетинин, Ю. Л. Панкратов и др.]. – М.: НИИТЭХИМ, 1972. – 102 с. 11. Композитные материалы: справочник / Под ред. Д.М. Карпиноса. – К.: Наукова думка, 1985. – 592 с. 12. Бреннер С. Теория и практика выращивания кристаллов / С. Бреннер; под ред. Д.Е. Темкина, Е.И. Гивиргизова. – М.: Мир, 1968. 13. Кац С.М. Высокотемпературные теплоизоляционные материалы / С.М. Кац. – М.: Металлургия, 1981. – 232 с. 14. Sinitskii A.S. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals / A.S. Sinitskii, A.E. Primenko, Y.D. Tretyakov // Mendeleev Communications. – 2004. – Vol. 14. – P. 165 – 167. 15. Жукова А.А. Влияние парциального давления кислорода на рост нитевидных кристаллов SnO_2 / [А.А. Жукова, М.Н. Румянцева, И.А. Петухов и др.] // Неорганич. Материалы. – 2008. – Т. 44. – С. 320 – 323. 16. Грибков В.И. Методы получения нитевидных кристаллов тугоплавких соединений / [В.И. Грибков, А.С. Исайкин, К.И. Портной и др.] // Композиционные металлические материалы. – М.: ОНТИ, 1972. – С. 170. 17. Campbell W.B. Процесс выращивания нитевидных кристаллов Al_2O_3 в газовом потоке на взвешенных частицах / W.B. Campbell // Chem. Engr. Progr. – 1966. – Vol. 62. – P. 68 – 73. 18. Агеев Н.Д. Получение оксидов в волне горения газовзвеси / [Н.Д. Агеев, Я.И. Вовчук, С.В. Горошин, А.Н. Захарин] // 12 Укр. республ. конференция по неорганической химии, 2-5 окт. 1989 г.: тезисы. докл. – Симферополь, 1989. – Т. 1. – 1989. – С. 152. 19. Reeve K.D. New materials development at ANSTO / [K.D. Reeve, D.S. Perera, W.S. Вуикх, E.R. Vance] // Mater. Austral. – 1990. – Vol. 22, № 8. – С. 16 – 17. 20. Пат. 2104946 Российская Федерация МПК C01G23/00, C30B29/62 Способ получения тетратитаната бария $BaTi_4O_9$ / В.П. Шанорев, И.В. Хитрова, Г.А. Ткач; А.И. Акимов; В.А. Слободчук; заявитель и патентообладатель Харьковский политехнический институт. – № 4924803/25; заявл. 03.04.91; опубл. 20.02.98. Бюл. № 33 (53). 21. Шанорев В.П. Взаимодействие в системе НК $Y_2O_3 - BaO_2 - CuO$ в процессе твердофазной реакции / В.П. Шанорев, И.В. Хитрова // VIII Всесоюзное совещание по физико-химическому анализу, 17-19 сен. 1991 г.: тезисы докл. – Саратов, 1992. – Ч. 1. – 1992. – С. 58. 22. Будников П.П. Реакции в смесях твердых веществ / П.П. Будников, А.М. Гинстлинг. – М.: Изд. лит. по строит., 1971. – 487 с. 23. Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции / Ю.Д. Третьяков. – М.: Химия. М., 1978. – 359 с. 24. Шанорев В.П. Основные направления синтеза титанатов щелочных металлов / В.П. Шанорев, В.А. Ротов., А.Б. Лищина // Вестник Харьковского политехнического института "Химическая техника". – 1988. – В.1. 258. – С. 28 – 31. 25. Шанорев В.П. Син-

тез нитевидных кристаллов гексатитаната калия при взаимодействии карбоната калия и диоксида титана в твердой фазе / *В.П. Шапоров* // Журнал Прикладная химия. – 1991. – № 2. – С. 294 – 302. **26.** *Шапоров В.П.* Физико-химические свойства нитевидных кристаллов $K_2Ti_6O_{13}$, синтезированных разными методами / *В.П. Шапоров* // Изд. АН СССР. – 1992. – Т. 28, № 8 – С. 1045 – 1052. **27.** *Шапоров В.П.* Использование основных армирующих агентов для пластмасс и керамики / *В.П. Шапоров* // Экология химической техники и биотехнология. – 1996. – Т. 1. – С. 27 – 32. **28.** *Шапоров В.П.* Получение волластонита из дистиллерной суспензии садового производства / *В.П. Шапоров, С.В. Тутов* // Экология химической техники и биотехнология. – 1997. – Т. 2. – С. 44 – 46. **29.** *Шапоров В.П.* Интенсификация получения катализаторной массы / *В.П. Шапоров, А.М. Харченко* // Вестник НТУ «ХПИ» – 2005. – № 11. – С. 129 – 131. **30.** *Шапоров В.П.* О возможностях применения методов нанохимии для анализа и интенсификации химико-технологических процессов / *В.П. Шапоров, В.В. Себко* // Вестник НТУ «ХПИ». – 2012. – № 61(967). – С. 164 – 176. **31.** *Шапоров В.П.* Технологія неорганічних армуючи наповнювачів: дис. ... доктора техн. наук: 05.17.08 / *Шапоров Валерій Павлович.* – Х., 1995 – 365 с. **32.** *Cahn J.W.* Diffusion induced grain boundary migration / *J.W. Cahn, J.D. Pan, R.W. Balluffi* // Scr. Met. – 1979. – Vol. 13. – P. 503 – 509. **33.** *Balluffi R.W.* Nechanism for diffusion induced grain boundary in migration / *R.W. Balluffi, J.W. Chan* // Acta met. – 1981. – Vol. 29. – P. 493 – 500. **34.** *Viter V.* Multiplicity of grain boundary structures: vacancies in boundaries and transformations of the boundary structure / *V. Viter, J.Minonishy, A.J. Wang* // J.Phys. – 1985. – Vol. 46, № 4. – P. 171 – 183. **35.** *Трусов Л.И.* Дефектная структура и твердофазные превращения в ультрадисперсных системах / [*Л.И.Трусов, В.И. Новиков, И.П. Арсентьева и др.*] // Изв. АН СССР. – 1986. – Т. 50, № 8. – С. 1593 – 1596. **36.** *Новиков В.И.* Рекристаллизационный механизм спекания ультрадисперсных порошков / [*В.И. Новиков, Л.И. Трусов, В.Н. Липовок, Т.П. Гелейшвили*] // Порошковая металлургия. – 1984. – № 5. – С. 28 – 34. **37.** *Блейкмор Дж.* Физика твердого состояния. – М.: Металлургия, 1978. – 487 с. **38.** *Трусов Л.И.* Твердофазные превращения инициированные рекристаллизацией / [*Л.И. Трусов, В.Г. Грязнов, В.И. Новиков, Т.П. Гелейшвили*] // ФТТ. – 1985. – Т. 27. – С. 2726 – 2729. **39.** *Каверда В.П.* Рост центров кристаллизации в аморфных слоях / *В.П. Каверда, В.П. Скрипов* // Журнал физической химии. – 1984. – Т. 58, № 10. – С. 2538 – 2540. **40.** *Каверда В.П.* "Горячие" центры кристаллизации в аморфных слоях / *В.П. Каверда, В.П. Скрипов* // Кристаллография. – 1983. – Т. 28, № 1. – С. 185 – 187. **41.** *Чернов А.А.* Образование кристаллов / [*А.А. Чернов, В.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров и др.*] // Современная кристаллография. – 1980. – Т. 3. – С. 273. **42.** *Любов Б.Я.* Теория кристаллизации в больших объемах / *Б.Я. Любов.* – М.: Наука, 1980. – 480 с. **43.** *Колмогоров А.Н.* К статической теории кристаллизации металлов / *А.Н. Колмогоров* // Изв. АН СССР. – 1937. – № 3. – С. 355 – 359. **44.** *Taplin J.H.* Обобщенное уравнение изотермической кинетики при твердофазных превращениях / *J.H. Taplin* // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – Vol. 57, № 3. – P. 140 – 143. **45.** *Будников П.П.* Реакции в твердых фазах / *П.П. Будников, А.С. Бережной.* – М.: Промстройиздат, 1949. – С. 30 – 76. **46.** *Дубинін А.І.* Обладнання хімічних виробництв та підприємств будівельних матеріалів: нав. посіб. / [*А.І. Дубинін, В.М. Атаманюк, В.П. Дулеба, Д.М. Симак*]; за ред. проф. *А.І. Дубиніна.* – Львів: Вид. Львів. політех., 2013. – 292 с. **47.** *Путак И.В.* Совершенствование производства известняка в шахтных печах / [*И.В. Путак, П.В. Шапоров, В.П. Шапоров и др.*] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2012. – Т. 26. – С. 33 – 41. **48.** *Шапоров П.В.* Шахтная печь для мягкого обжига известняка / *П.В. Шапоров, И.В. Путак, В.В. Себко* // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2013. – № 3. – С. 86 – 91. **49.** *Михаил Р.* Реакторы химической промышленности / *Р.Михаил, К. Кырлогану*; [Пер. с румынского под ред. Чл.-корр. АН СССР *П.Г. Романкова*]. – Л.: Изд. Химия: Ленин. Отд., 1968. – 389 с. **50.** *Исламов М.Ш.* Проектирование и эксплуатация промышленных печей / *М.Ш. Исламов.* – М.: Химия, 1986. – 279 с.

References: **1.** *Ammer S.A.* Threadlike crystals / *S.A. Ammer, V.S. Postnikov.* – Voronezh: Voronezhskiy politekh. in-t, 1974. – 264 p. **2.** *Bafferd A.* Modern composition materials / [*A. Bafferd, L. Brautman, R. Gertsberg et all*]; under red. *L. Brautmana, R. Kroka, I.L. Svetlova*; [trans. from engl. G.S. Petelinoj]. – Moscow: "Mir", 1970. – 672 p. **3.** *Karroll-Porchinskiy Ts.* Materials of the future. Heat-resistant and heatproof fibers and fibred materials / *Ts. Karroll-Porchinskiy*; under red. *N.V. Mikhaylov.* – Moscow: Khimiya, 1966. – 237 p. **4.** *Syrkin V.G.* Materials of the future. / *V.G. Syrkin.* – Moscow: Nauka, 1990. – 192 p. **5.** *Tretyakov Yu.D.* Seminar on a problem "nonlinear dynamics of chemical reactions processes and reactors" / *Yu.D. Tretyakov, M.G. Slinko, I.V. Melikhov* // Theoretical bases of chemical technology. – 2007. – Vol. 41, № 2. – P. 237 – 238. **6.** *Zaikov G. Ye.* Time of polymers and compos / *G. Ye. Zaikov, M. I. Artsis, N. N. Madyuskin* // Theoretical bases of chemical technology. – 2007. – Vol. 41, № 2 – P. 239 – 240. **7.** *Pomerantseva Ye.A.* Using electrochemically active form of threadlike crystals of manganyt $Ba_6Mn_{24}O_{48}$ with a tunneling structure for the receipt of new composite cathode materials on the basis of xerogels of pentoxide vanadium / [*E.A. Pomer-*

antseva, M.G. Kozlova, D.A. Semenenko et al.] // *Alternative energy and ecology*. – 2007. – № 1. – P. 51 – 56.

8. Mykro- and nanoworld of modern materials [Electronic resource] / Chem. dep-t MGU, kath. of inorganic chemistry, laborat. of inorgan. materials. – 2006. – 69 p. – Access: <http://fmg.inorg.chem.msu.ru>.

9. Berezhkova G.V. Threadlike crystals / G.V. Berezhkova. – Moscow: Nauka, 1969 – 160 p.

10. Kudryavtsev G. I. Production and application of thermo- and heat-resistant fibres in USSR and abroad / [G. I. Kudryavtsev, A. M. Shchetinin, Yu. L. Pankratov et al.]. – Moscow: NIITEKhIM, 1972 – 102 p.

11. Composite materials: reference book / Under red. D.M. Karpinos. – Kiev: Naukova dumka, 1985. – 592 p.

12. Brenner S. Theory and practice of growing of crystals / S. Brenner; under red. D.E. Temkin, Ye.I. Givirgizov. – Moscow: Mir, 1968.

13. Kats S.M. High temperature heat-insulation materials / S.M. Kats. – Moscow: Metallurgiya, 1981. – 232 p.

14. Sinitskii A.S. Synthesis and microstructure of silica photonic crystals / A.S. Sinitskii, A.E. Primenko, Y.D. Tretyakov // *Mendeleev Communications*. – 2004. – Vol. 14. – P. 165 – 167.

15. Zhukova A.A. Influence of oxygen on growth of threadlike crystals SnO₂ / [A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, I.A. Petukhov et al.] // *Inorgan. Materials*. – 2008. – Vol. 44. – P. 320 – 323.

16. Gribkov V.I. Methods of receipt of threadlike crystals of refractory connections / [V.I. Gribkov, A.S. Isaykin, K.I. Portnoy et al.] // *Composition metallic materials*. – Moscow: ONTI, 1972.– P. 170.

17. Campbell W.B Process of whiskering Al₂O₃ in a gas stream on the self-weighted particles / W.B Campbell // *Chem. Engr. Progr.* – 1966. – Vol. 62. – P. 68 – 73.

18. Ageyev N.D. Receipt of oxides in the wave of burning of gaz / [N.D. Ageyev, Ya.I. Vovchuk, S.V. Goroshin, A.N. Zakharin] // 12 Ukr. republ. conference on inorganic chemistry, 2-5 okt. 1989: theses. – Simferopol, 1989. – Vol. 1. – 1989. – P. 152.

19. Reeve K.D. New materials development at ANSTO / [K.D. Reeve, D.S. Perera, W.S. Buykx, E.R. Vance] // *Mater. Austral.* – 1990. – Vol. 22, № 8. – P. 16 – 17.

20. Patent RU 2104946 MPK C01G23/00, C30B29/62 Method of receipt of tetratitanat barium BaTi₄O₉ / V.P. Shaporev, I.V. Khitrova, G.A. Tkach; A.I. Akimov; V.A. Slobodchuk; a declarant is the Kharkov polytechnic institute. – № 4924803/25; dec. 03.04.1991; publ. 20.02.1998. Byul. № 33 (53).

21. Shaporev V.P. Cooperation in the system Y₂O₃ – BaO₂ – CuO in the process of firmly-phases reaction / V.P. Shaporev, I.V. Khitrova // VIII All-union conference on the physical and chemical analysis, 17-19 sept. 1991: theses. – Saratov, 1992. – Part. 1. – 1992. – P. 58.

22. Budnikov P.P. Reactions in the mixtures of hard matters / P.P. Budnikov, A.M. Ginstling. – Moscow: Izd. lit. po stroit., 1971. – 487 p.

23. Tretyakov Yu.D. Firmly-phases reactions / Yu.D. Tretyakov. – Moscow: Khimiya, 1978. – 359 p.

24. Shaporev V.P. Basic directions of synthesis of titanat of alkaline metals / V.P. Shaporev, V.A. Rotov., A.B. Lishchina // *Visnyk KhPI*. – 1988. – Vol. 1. 258. – P. 28 – 31.

25. Shaporev V.P. Synthesis of threadlike crystals of geksatitanat potassium at cooperation of carbonate of potassium and titanium in a hard phase / V.P. Shaporev // *Magazine is Applied chemistry*. – 1991. – № 2. – P. 294 – 302.

26. Shaporev V.P. Physical and chemical properties of threadlike crystals K₂Ti₆O₁₃, synthesized by different methods / V.P. Shaporev // *Izd. AS USSR*. – 1992. – Vol. 28, № 8 – P. 1045 – 1052.

27. Shaporev V.P. Use of basic reinforcing agents for plastics and ceramics / V.P. Shaporev // *Ecology of chemical technique and biotechnology*. – 1996. – Vol. 1. – P. 27 – 32.

28. Shaporev V.P. Receipt of wollastonite from the distiller suspensions of garden production / V.P. Shaporev, S.V. Titov // *Ecology of chemical technique and biotechnology*. – 1997. – Vol. 2. – P. 44 – 46.

29. Shaporev V.P. Intensification of receipt of catalyst mass / V.P. Shaporev, A.M. Kharchenko // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2005. – № 11. – P. 129 – 131.

30. Shaporev V.P. About possibilities of application of methods of nano-chemistries for the analysis and intensification of chemical technological processes / V.P. Shaporev, V.V. Sebko // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2012. – № 61(967). – P. 164 – 176.

31. Shaporev V.P. Technology of inorganic reinforcing fillings: dis. ... PhD: 05.17.08 / Shaporev Valerii Pavlovich. – Kharkiv, 1995 – 365 p.

32. Cahn J.W. Diffusion induced grain boundary migration / J.W. Cahn, J.D. Pan, R.W. Balluffi // *Scr. Met.* – 1979. – Vol. 13. – P. 503 – 509.

33. Balluffi R.W. Mechanism for diffusion induced grain boundary in migration / R.W. Balluffi, J.W. Chan // *Acta met.* – 1981. – Vol. 29. – P. 493 – 500.

34. Viter V. Multiplicity of grain boundary structures: vacancies in boundaries and transformations of the boundary structure / V. Viter, J.Minonishy, A.J. Wang // *J.Phys.* – 1985. – Vol. 46, № 4. – P. 171 – 183.

35. Trusov L.I Imperfect structure and tverdogaznye transformations in the ultra-dispersible systems / [L.I.Trusov, V.I. Novikov, I.P. Arsentyeva et al.] // *Izv. AS USSR*. – 1986. – Vol. 50, № 8. – P. 1593 – 1596.

36. Novikov V.I. Recrystallizational mechanism of baking of ultra-dispersible powders /

[V.I. Novikov, L.I. Trusov, V.N. Lipovok, T.P. Galeyshvili] // Powder-like metallurgy. – 1984. – № 5. – P. 28 – 34. **37.** Bleykmor Dzh. Physics of the hard state. – Moscow: Metallurgiya, 1978. – 487 p. **38.** Trusov L.I. Hardphases transformations initiated from recrystallization / [L.I. Trusov, V.G. Gryaznov, V.I. Novikov, T.P. Geleyshvili] // FTT. – 1985. – Vol. 27. – P. 2726 – 2729. **39.** Kaverda V.P. Growth of focus of crystallization in amorphous layers / V.P. Kaverda, V.P. Skripov // Magazine of physical chemistry. – 1984. – Vol. 58, № 10. – P. 2538 – 2540. **40.** Kaverda V.P. "Hot" focus of crystallization in amorphous layers / V.P. Kaverda, V.P. Skripov // Crystallography. – 1983. – Vol. 28, № 1. – P. 185 – 187. **41.** Chernov A.A. Formation of crystals / [A.A. Chernov, V.I. Givargizov, Kh.S. Bagdasarov et al.] // Modern crystallography. – 1980. – Vol. 3. – P. 273. **42.** Lyubov B.Ya. Theory of crystallization in large volumes / B.Ya. Lyubov. – Moscow: Nauka, 1980. – 480 p. **43.** Kolmogorov A.N. To the static theory of crystallization of metals / A.N. Kolmogorov // Izv. AS USSR. – 1937. – № 3. – P. 355 – 359. **44.** Taplin J.H. Generalized equalization of isothermal kinetics at tverdofaznykh transformations / J.H. Taplin // J. Amer. Ceram. Soc. – 1974. – Vol. 57, № 3. – P. 140 – 143. **45.** Budnikov P.P. Reactions in hard phases / P.P. Budnikov, A.S. Berezhnoy. – Moscow: Promstroyizdat, 1949. – P. 30 – 76. **46.** Dubinin A.I. Equipment of chemical productions and enterprises of building materials / [A.I. Dubinin, V.M. Atamanyuk, V.P. Duleba, D.M. Simak]; under red. prof. A.I. Dubinin. – Lviv: Vid. Lviv. politekh., 2013. – 292 p. **47.** Pitak I.V. Perfection of production of limestone in mines stoves / [I.V. Pitak, P.V. Shaporev, V.P. Shaporev et al.] // Visnik NTU «KhPI». – 2012. – Vol. 26. – P. 33 – 41. **48.** Shaporev P.V. Mine stove for the soft burning of limestone / P.V. Shaporev, I.V. Pitak, V.V. Sebko // Vestnik BGTU im. V.G. Shukhova. – 2013. – № 3. – P. 86 – 91. **49.** Mikhail R. Reactors of chemical industry / R. Mikhail, K. Kyrloganu; [Trans. from Romanian under red. P.G. Romankov]. – Lenin-grad: Izd. Khimiya: Lenin. Dep., 1968. – 389 p. **50.** Islamov M.Sh. Planning and exploitation of industrial stoves. – Moscow: Khimiya, 1986. – 279 p.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 21.05.14

УДК 541.124.16

Технологические закономерности процессов, которые лежат в основе массового производства вискерев неорганических тугоплавких соединений. 1. Синтез нитевидных кристаллов при проведении твердофазных реакций / В.П. ШАПОРЕВ, В.В. СЕБЕО, А.В. ШЕСТОПАЛОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 114 – 142. – Бібліогр.: 50 назв. – ISSN 2079-0821.

Представлені результати теоретичних та експериментальних досліджень процесів формування при протіканні твердофазних реакцій в реакційних сумішах ниткоподібних кристалів (вискерів) тугоплавких титанатів лужних і лужноземельних металів, а також оксидів. Встановлено, що в основі процесів формування вискерів лежать твердофазні перетворення що ініціюються міграцією меж. Розглянуто два можливі механізми утворення нових фаз в реакційних сумішах: за рахунок дифузії ініційованою рекристалізацією (ДІР) і за рахунок дифузійно-ініційованої міграції меж (ДІГМ). Для кожного механізму розвинені теоретичні моделі формування нановискерів, що якісно пояснюють експериментальні результати. Проаналізовані конструкції ростових печей (реакторів) для промислової реалізації процесу.

Ключові слова: вискери, титанати лужноземельних металів, твердофазні перетворення, дифузія.

UDC 541.124.16

Technological conformities to the law of carbros which underlaid production of whiskers inorganic refractory compounds. 1. Synthesis of whiskers during the leadthrough of firmly phase reactions / V.P. SHAPOREV, V.V. SEBKO, O.V. SHESTOPALOV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 27 (1070).

– (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 114 – 142. – Bibliogr.: 50 names.
– ISSN 2079-0821.

The results of theoretical and experimental researches of forming processes at flowing of firmly phase reactions in the reactionary mixtures of threadlike crystals (whiskers) of refractory titanates of alkaline and alkaline earth metals and also oxides are represented. It is set that processes of forming of whiskers firmly phase transformations underlaid initiated by migration of scopes. Two possible mechanisms of formation of new phases are considered in reactionary mixtures: due to diffusion by initiated recrystallization and due to the diffusive-initiated migration of scopes. For every mechanism the theoretical models of forming of nanowhiskers, high-quality explaining experimental results, are developed. Constructions of growing stoves (reactors) were analysed for industrial realization of process.

Keywords: whiskers, titanates of alkaline earth metals, firmly phase transformations, diffusion.

УДК 666.64

Л.П. ЩУКИНА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Я.О. ГАЛУШКА, асп., НТУ «ХПИ»,

Л.А. МИХЕЕНКО, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

В.В. ЦОВМА, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ УДАЛЯЕМЫХ И ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

В статье рассмотрены особенности поровой структуры керамических материалов, разрабатываемых для теплоизоляции строительных сооружений. Установлены структурные факторы, которые оказывают влияние на основные физико-механические свойства материалов, определяющие их конструктивное качество.

Ключевые слова: строительная керамика, теплоизоляция зданий, легкоплавкая глина, поризаторы, структура, размер пор, средняя плотность, механическая прочность.

Постановка проблемы. Одним из наиболее распространенных методов получения пористых керамических материалов, применяемых для тепловой изоляции строительных сооружений, является метод введения удаляемых (выгорающих) и газообразующих добавок. Такие добавки создают необходимую пористую структуру материалов для достижения заданного уровня их теплопроводности, плотности и механической прочности.

Известно, что разные виды поризующих добавок по-разному влияют на указанные характеристики материалов, что объясняется не только физико-хи-

© Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, Л.А. Михеенко, В.В. Цовма, 2014

The results of theoretical and experimental researches of forming processes at flowing of firmly phase reactions in the reactionary mixtures of threadlike crystals (whiskers) of refractory titanates of alkaline and alkaline earth metals and also oxides are represented. It is set that processes of forming of whiskers firmly phase transformations underlaid initiated by migration of scopes. Two possible mechanisms of formation of new phases are considered in reactionary mixtures: due to diffusion by initiated recrystallization and due to the diffusive-initiated migration of scopes. For every mechanism the theoretical models of forming of nanowhiskers, high-quality explaining experimental results, are developed. Constructions of growing stoves (reactors) were analysed for industrial realization of process.

Keywords: whiskers, titanates of alkaline earth metals, firmly phase transformations, diffusion.

УДК 666.64

Л.П. ЩУКИНА, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

Я.О. ГАЛУШКА, асп., НТУ «ХПИ»,

Л.А. МИХЕЕНКО, научн. сотр., НТУ «ХПИ»,

В.В. ЦОВМА, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ КЕРАМИКИ, ПОЛУЧАЕМОЙ МЕТОДОМ ВВЕДЕНИЯ УДАЛЯЕМЫХ И ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ДОБАВОК

В статье рассмотрены особенности поровой структуры керамических материалов, разрабатываемых для теплоизоляции строительных сооружений. Установлены структурные факторы, которые оказывают влияние на основные физико-механические свойства материалов, определяющие их конструктивное качество.

Ключевые слова: строительная керамика, теплоизоляция зданий, легкоплавкая глина, поризаторы, структура, размер пор, средняя плотность, механическая прочность.

Постановка проблемы. Одним из наиболее распространенных методов получения пористых керамических материалов, применяемых для тепловой изоляции строительных сооружений, является метод введения удаляемых (выгорающих) и газообразующих добавок. Такие добавки создают необходимую пористую структуру материалов для достижения заданного уровня их теплопроводности, плотности и механической прочности.

Известно, что разные виды поризующих добавок по-разному влияют на указанные характеристики материалов, что объясняется не только физико-хи-

© Л.П. Щукина, Я.О. Галушка, Л.А. Михеенко, В.В. Цовма, 2014

химическими свойствами поризаторов и их содержанием в массе, но и особенностями получаемых поровых структур [1]. Влияние различных структур на свойства пористых материалов подробно рассмотрено в работе [2] применительно к огнеупорным теплоизоляционным материалам, пеностеклам, фильтрующей керамике и пр. Взаимосвязь «поризатор – структура – свойство» для стеновой керамики, получаемой на основе кирпично-черепичных глин в комбинации с органическими, неорганическими и органоминеральными поризующими добавками, изучена недостаточно, что определяет актуальность исследований, проведенных в данном направлении.

Цель работы – исследование структурных особенностей керамических материалов, получаемых с использованием легкоплавкой глины, выгорающих и газообразующих добавок, во взаимосвязи со свойствами, которые определяют возможность их использования в качестве конструкционно-теплоизоляционных материалов для строительства.

Экспериментальная часть. Для анализа взаимосвязи «поризатор – структура – свойство» были получены керамические образцы из смесей легкоплавкой неспекающейся глины (месторождение «Красная Гора» Донецкой обл.) с органическими, неорганическими и органоминеральными поризаторами (отруби, мергель, скоп, отходы флотационного обогащения угля). Обжиг образцов проводили в муфельной печи при температуре 1000 °С. В качестве контрольного образца для сравнения свойств использовался керамический материал в виде полнотелого образца, полученный в аналогичных условиях (средняя плотность $\rho_{\text{ср}} = 1800 \text{ кг/м}^3$, предел прочности при сжатии $\sigma_{\text{сж}} = 19 \text{ МПа}$). Исследуемые образцы содержали отруби и мергель в количествах, обеспечивающих практически одинаковую и невысокую плотность материалов (на уровне 1660 кг/м^3). Образцы со скопом и отходами углеобогащения характеризовались большей средней плотностью ($\approx 1690 \text{ кг/м}^3$). Характеристика составов керамических масс и свойства образцов приведены в табл. 1.

Для приведенных в табл. 1 образцов исследовалась их макроструктура через такие показатели, как разные виды пористости (открытая P_o , закрытая P_z , общая) и размер пор (максимальный размер n_{max} и размер преобладающих пор n). Фотографии отшлифованной поверхности среза образцов, увеличенной при помощи оптического микроскопа МП-3, приведены на рисунке.

В табл. 2 приведены количественные показатели поровой структуры керамических материалов.

Таблица 1 – Шихтовой состав масс и свойства керамических образцов

Лабораторный шифр образцов	Вид поризатора	Содержание компонентов в шихте, масс. %		Свойства образцов после обжига при температуре 1000 °С	
		глина	поризатор	$\rho_{\text{ср}}$, кг/м ³	$\sigma_{\text{сж}}$, МПа
1	-	100	-	1800	19,0
2	мергель	90	10	1660	20,2
3	отруби	96,7	3,3	1662	10,7
4	углеотходы	85	15	1697	17,6
5	скоп	81,2	18,8	1683	13,1



1 – глина 2 – глина с мергелем 3 – глина с отрубями 4 – глина с углеотходами и мергелем 5 – глина со скопом отрубями

Рисунок – Макроструктура керамических образцов при увеличении $\times 6$

Таблица 2 – Структурные показатели керамических образцов

Шифр образца	Количественные показатели поровой структуры образцов			
	P_0 , %	P_3 , %	n_{max} , мм	n , мм
1	23,4	2,5	0,21	0,11
2	25,3	11,7	0,19	0,13
3	24,0	14,0	1,05	0,3
4	22,5	11,5	0,21	0,11
5	25,0	6,0	0,32	0,16

Обсуждение экспериментальных результатов. Как можно увидеть из фотографий рис. 1, образцы с органическими поризаторами (образцы 3 и 5) характеризуются крупнопористой структурой, а образцы с неорганической добавкой (2) и особенно органоминеральной добавкой (4) – мелкопористой.

Такие различия в структуре объясняются разной дисперсностью введенного поризатора. Наибольший размер пор характерен для образцов с отрубями (размер частиц 0,1 – 2 мм). И наоборот, наименьший размер преобладающих пор, характерный для образцов с мергелем, образуется за счет наибольшей дисперсности этой газообразующей добавки (0,063 – 0,1 мм). В целом на исследованных образцах прослеживается тенденция увеличения размера пор при укрупнении частиц поризатора независимо от его вида. Из этой закономерности выпадают образцы со скопом, при формировании которых ожидался наибольший размер пор, что связано с агрегатным состоянием этой добавки. Скоп представляет собой пасту с влажностью 40 – 50 %, в которой содержится каолин. При введении скопа в массу (при ее подготовке) крупные кусочки этой добавки распадаются на более мелкие, что и обуславливает не-большой размер пор.

Анализируя виды пористости образцов во взаимосвязи с типом поризующей добавки (табл. 2), можно увидеть, что любая из них формирует структуру с преобладанием пор открытого типа, как и у чистой глины. Но в сравнении с продуктами обжига чистой глины добавка поризатора увеличивает количество закрытых пор. При этом прослеживается влияние вида газообразователя на закрытую пористость. Так, наибольшая закрытая пористость характерна для образцов с отрубями, наименьшая – для образцов со скопом. Это можно объяснить тем, что отруби имеют более широкий температурный интервал выгорания, что приводит к сближению температур этого процесса и температуры начала спекания глины (900 °С). Органическая составляющая скопа начинает выгорать при сравнительно меньших температурах по отношению к температуре начала спекания глины, что позволяет образовавшимся газам беспрепятственно удалиться из еще неуплотненного материала с образованием открытых каналов. Приближением температурного интервала газообразования к температуре начала спекания глины можно объяснить и значительное количество закрытых пор в образцах 2 и 4. Известно, что интервал декарбонизации кальцита в мергеле составляет 850 – 950 °С, а температура выгорания углерода из углеотходов – 870 °С.

При анализе взаимосвязи структуры образцов и их свойств (табл. 1) прослеживается обратная статистическая зависимость средней плотности от общей пористости с коэффициентом линейной корреляции $R_{xy} = -0,91$. В то же время механическая прочность материалов связана с их пористостью нелинейно ($R_{xy} = -0,3$). Отсюда следует, что это свойство будет определяться не

только пористостью, но и другими факторами, среди которых наибольшее значение имеет размер пор, связанный с дисперсностью поризатора. При попытке установить парную корреляцию между пределом прочности при сжатии и максимальным размером пор материалов (или размером преобладающих пор) было определено, что между указанными величинами существует тесная связь линейного вида с отрицательным коэффициентом R_{xy} ($-0,83$ и $-0,85$). Учитывая установленную выше связь между видом поризатора и размером пор, можно заключить, что относительно небольшая прочность образцов с органическими добавками объясняется именно их крупнопористой структурой. Это подтверждается вдвое меньшей прочностью образцов, содержащих отруби, по сравнению с образцами с добавкой мергеля при их практически одинаковых общей пористости и соотношении открытых и закрытых пор (табл. 2). В пользу такого вывода также свидетельствуют разные типы структур (мелкопористая и крупнопористая) и механическая прочность пары образцов 4 и 5 (с углеотходами и скопом). Отсюда следует, что для упрочнения материалов при использовании органического поризатора необходимо повышать его дисперсность.

Выводы.

Размер пор, образующихся при образовании газов вследствие выгорания или термического разложения поризующей добавки, определяется ее дисперсностью и связан линейной зависимостью с механической прочностью материалов.

Соотношение открытых и закрытых пор в керамических материалах зависит от соответствия температурного интервала газообразования добавки и температуры начала спекания глины.

Чем ближе они находятся друг к другу, тем вероятнее образование закрытых пор.

Плотность материалов, определяющая их теплозащитные свойства, связана линейной зависимостью с их общей пористостью, которая, в свою очередь зависит от газообразующей способности добавки и ее количества в массе.

Список литературы: 1. *Щукіна Л.П.* Вплив органічних та неорганічних поризаторів на властивості пористо-пустотілої будівельної кераміки / [Л.П. Щукіна, О.В. Пилипчатін, Я.О. Галушка та ін.] // Вісник НТУ «ХП». – 2012. – № 32. – С. 159 – 164. 2. *Гузман И.Я.* Некоторые

принципы образования пористых керамических структур. Свойства и применение / *И.Я. Гузман* // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28 – 31.

Referens: 1. *Shchukina L.P.* Influence of organic and inorganic additives for porization on the properties of porous ceramics for building / [*L.P. Shchukina, A.V. Pilipchatin, Y.O. Galushka at all*] // Visnuk NTU “KhPI”. – 2012. – № 32. – P. 159 – 164. 2. *Guzman I.Y.* Some principles of the formation of porous ceramic structures. Properties and applications / *I.Y. Guzman* // Glass and ceramics. – 2003. – № 9. – P. 28 – 31.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 07.02.2014

УДК 666.64

Структура и свойства теплоизоляционной керамики, получаемой методом введения удаляемых и газообразующих добавок / *Л.П. ШУКИНА, Я.О. ГАЛУШКА, Л.А. МИХЕЕНКО, В.В. ЦОВМА* // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 142 – 147. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

У статті розглянуті особливості пористої структури керамічних матеріалів, що розробляються для теплоізоляції будівельних споруд. Встановлені структурні фактори, які чинять вплив на основні фізико-механічні властивості матеріалів, що визначають їх конструктивну якість.

Ключові слова: будівельна кераміка, теплоізоляція споруд, легкотопка глина, поризатори, структура, розмір пор, середня щільність, механічна міцність.

UDC 666.64

Structure and properties of heat insulation ceramics obtained by the method of introduction of removed and blowing additives / *L.P. SHCHUKINA, Y.O. GALUSHKA, L.A. MIKHEENKO, V.V. TSOVMA* // Visnuk NTU “KhPI”. – 2014. – № 27 (1070). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – P. 142 – 147. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

In this article the features of porous structure of ceramic materials developed for heat insulation of building constructions are considered. The structural factors, which have impact on main physical and mechanical properties of materials, defining their constructive quality are established.

Keywords: building ceramics, thermal isolation of constructions, fusible clay, additives for porization, structure, size of porous, density, mechanical durability.

А.Д. ОСИПОВ, науч. сотруд., ННЦ ХФТИ

О ЗАВИСИМОСТЯХ ЭНТАЛЬПИЙ ОБРАЗОВАНИЯ У НЕКОТОРЫХ МАТЕРИАЛОВ, СОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ, И ДРУГИХ ХАРАКТЕРИСТИК

Показано, что энтальпии образования у ряда соединений элементов IV группы в значительной мере определяются эффективными потенциалами, включающими факторы зарядов и потенциалов ионизации атомов.

Ключевые слова: энтальпии образования соединений, элементы IV группы, эффективные потенциалы.

При изучении характеристик энтальпий образования различных соединений, энергий связи, температур хрупковязкого перехода (ХВП) используются различные методы, потенциалы межатомных взаимодействий, которые содержат много зависимостей, величин, полуэмпирические соотношения, подгоночные параметры [1 – 6].

В теории функционала плотности для энтальпий образования, полной энергии связи атомов E_a в соединениях применяется выражение:

$$E_a = T + U_{en} + U_{ee} + U_{nn}, \quad (1)$$

где T – полная кинетическая энергия неоднородного электронного газа, U_{en} , U_{ee} – электрон-ядерная и электрон-электронная потенциальные энергии; U_{nn} – потенциальная энергия взаимодействия ядер.

Использование известных методов, потенциалов для определения энтальпий образования соединений, температур фазовых превращений в ряде случаев связано с значительными трудностями, и необходимо выяснение наиболее существенных факторов, зависимостей их от фундаментальных величин.

В работе [7] и других при определении характеристик, связанных с температурами хрупковязкого перехода (ХВП) T_x изменения напряжений течения T_m у некоторых силицидов металлов VI группы, использованы функционалы, содержащие комплекты атомных величин.

© А.Д. Осипов, 2014

Представляет интерес использование аналогичных зависимостей для определения других характеристик соединений.

Целями данной работы являются определение зависимостей энтальпий образования у некоторых соединений элементов IV группы и других материалов, от эффективных потенциалов, включающих комплексы атомно-электронных величин.

Для определения ряда характеристик материалов и, в частности, энтальпий образования соединений используются зависимости приближенного метода эффективных потенциалов (ЭП), аналогичные применяемым в работе [7] и других.

При этом учитываются модельные факторы зарядовые, энергоимпульсные, наноструктурные и другие, характерные значения величин, степени их влияния, определяющие необходимое приближение.

Математическая модель. Используются отмеченные и известные зависимости, в которых выделяются наиболее существенные факторы, аналогичные работе [7]. При этом расчетные энтальпии образования $-\Delta H_f^t$ у многих соединений $A_m B_n$ можно оценить из упрощенного выражения :

$$-\Delta H_f^t = f_{HA} H_A^t - f_{HB} H_B^t \pm f_{HAB} H_{AB}^t \quad (2)$$

где f_{HA}, f_{HB}, f_{HAB} – функции, учитывающие степени влияния, вклады соответствующих величин; $H_A^t = H_A U_A$, H_A – постоянная, кДж/моль; $U_A = V_z \cdot V_p \cdot V_d \cdot V_v \cdot V_e$; $V_z = \sum_i f_{zi} Z_i + \Delta V_z$, где Z_i – числа электронов связи Z_b и зарядовые числа атомов Z_a ; $V_p = \sum_i f_{pi} P_i$, где $P_i = I_{vi}/I_{ki}$, $I_{vi} \approx I_i$, I_i – i -й потенциал ионизации атомов, eV [8]; I_{ki} – величины, аналогичные I_{vi} ; f_{zi}, f_{pi} – функции, аналогичные f_H ; $V_e, \Delta V_z, \Delta V_p$ – дополнительные составляющие; V_v – числа связей.

В ряде простых случаев основной вклад в ΔH_f^t определяется произведением составляющих для атомов А и В:

$$V_z \cdot V_p = (f_{zi} \cdot Z_a^\alpha \cdot f_{pi} \cdot I_{vi} / I_{ki})^{0,5},$$

где $V_d = d_o / d_e$, d_e – межатомные расстояния, нм [8 – 10]; $d_o = 0,1$ нм; $\alpha \approx 0,7$.

В таблице приведены рассчитанные по формуле (2) $-\Delta H_f^t$ и известные $-\Delta H_{f298}$ [10] энтальпии образования некоторых соединений $A_m B_n$, содержащих элементы IV группы.

Таблица – Расчетные ($-\Delta H_f^t$ (2)) и известные ($-\Delta H_{f298}$ [10]) энтальпии образования у некоторых соединений $A_m B_n$, кДж/моль

Материал	(2)	[10]	δ , %
TiC	200	190	+6
ZrC	210	190	+10
HfC	290	339	-17
SiCl ₄	510	628	-23
TiCl ₄	880	806	+9
ZrCl ₄	1070	963	+11
HfCl ₄	1150	1068	+8
TiF ₄	1340	1540	-15
ZrF ₄	1460	1863	-27
HfF ₄	1620	1821	-12

При вычислениях $-\Delta H_f^t$ по формуле (2) использованы следующие значения величин: $H_A = 2$ кДж/моль, $I_{ki} = I$. Величины I_{vi} определяются с учетом электронных конфигураций атомов и корректирующих факторов аналогично работе [7]. f_{zi}, f_{pi}, f_{HA} близки 1; другие составляющие в (2) малы.

Комплекты функций эффективных потенциалов выражения (2) связаны также с температурами плавления у ряда соединений.

Выделяя наиболее существенные факторы, расчетные температуры плавления T_m^{tc} у ряда соединений $A_m B_n$ можно оценить из упрощенного выражения:

$$T_m^{tc} = f_{m1} T_{m1} U_{m1} + f_{m2} T_{m2} U_{m2} \pm \Delta T_m, \quad (3)$$

где $f_{m1}, f_{m2}, (f_{mi})$ – функции, аналогичные f_{HA} ; $T_{m1}, T_{m2}, (T_{mi})$ – постоянные, К; ΔT_m – малая величина.

Величины U_m и U_{mz} в (3) такие же, как и U_a в выражении (2), или близкие к ним с учетом корректирующих параметров. По формуле (3) для некоторых силицидов получены следующие отношения расчетных температур плавления соединений T_{mc}^{tc} к известным температурам T_{mc}^c : $T_{mc}^{tc}/T_{mc}^c = 2400/1773$ у $TiSi_2$, $2500/1953$ – $ZrSi_2$, $2400/2170$ – $HfSi_2$.

Выводы. В результате показано, что полученные выражения позволяют определить новые зависимости энтальпий образования у ряда соединений элементов IV группы. Аналогичные зависимости определяют также другие характеристики у ряда материалов.

Список литературы: 1. Самсонов Г.В. Силициды / Г.В. Самсонов, Л.А. Дворина, Б.М. Рудь. – М.: Металлургия, 1979. – 272 с. 2. Марч Н. Теория неоднородного электронного газа / [Н. Марч, В. Кон, П. Вашишта и др.]; под ред. С. Лундквиста, Н. Марча. – [пер. с англ. Ю.Е. Лозовика и др.]. – М.: Мир, 1987. – 400 с. 3. Шпатковская Г.В. Квазиклассическая модель строения вещества / Г.В. Шпатковская // УФН. – 2012. – Т. 182, № 5. – С. 457 – 494. 4. Собко А.А. Термодинамическое обоснование эвристических выражений для теплоты перехода фазовых превращений первого рода / А.А. Собко // ДАН. – 2007. – Т. 417, № 3. – С. 326 – 327. 5. Собко А.А. Вычисление молярной теплоты плавления / А.А. Собко // ДАН. – 2007. – Т. 412, № 3. – С. 328 – 333. 6. Lockwood K.G. Effect of moisture on the self-healing of vitreous silica under irradiation / K.G. Lockwood, S.H. Garofalini // J. of Nucl. Materials. – 2010. – Vol. 400. – P. 73 – 78. 7. Осипов А.Д. Хрупкопластичный переход у силицидов тугоплавких металлов / А.Д. Осипов // Порошковая металлургия. – 1992. – № 9. – С. 88 – 91. 8. Свойства элементов: справочник в 2-х ч. / Под ред. Г.В. Самсонова. – [2-е изд., доп. и перераб.]. – М.: Металлургия, 1976. – Ч. 1: Физические свойства. – 1976. – 600 с. 9. Физические величины: справочник / Под ред. М.С. Григорьевой, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергоатомиздат, 1991. – 1232 с. 10. Краснов К.С. Молекулярные постоянные неорганических соединений: справочник / [К.С. Краснов, Н.В. Филиппенко, В.А. Бабкова и др.]; под ред. К.С. Краснова. – Л.: Химия, 1979. – 448 с.

References: 1. Samsonov G.V. Silicides / G.V. Samsonov, L.A. Dvorina, B.M. Rud'. – M.: Metallurgiiia, 1979. – 272 p. 2. March N. The theory of the inhomogenous electron gas / [N. March, V. Kohn, P. Vashishta et al.]; ed. by S. Lundqvist, N. March. – [transl. from English by Iu.E. Lozovik et al.]. – M.: Mir, 1987. – 400 p. 3. Shpatkovskaia G.B. The quasiclassical model of matter structure / G.B. Shpatkovskaia // Physics-Uspekhi. – 2012. – Vol. 182, № 5. – P. 457 – 494. 4. Sobko A.A. The thermodynamic substantiation of heuristic expressions for transition heat for first order transitions / A.A. Sobko // Doklady Physics. – 2007. – Vol. 417, № 3. – P. 326 – 327. 5. Sobko A.A. Calculation of molar fusion heat / A.A. Sobko // Doklady Physics. – 2007. – Vol. 412, № 3. – P. 328 – 333. 6. Lockwood K.G. Effect of moisture on the self-healing of vitreous silica under irradiation / K.G. Lockwood, S.H. Garofalini // J. of Nucl. Materials. – 2010. – Vol. 400. – P. 73 – 78. 7. Osipov A.D. Embrittle-duc-

tile transition in silicides of refractory metals / *A.D. Osipov* // Powder metallurgy. – 1992. – № 9. – P. 88 – 91. **8.** Properties of elements: ref. book in 2 parts / Ed. by *G.V. Samsonov*. – [2nd ed., enlarged and corr.]. – M.: Metallurgiya, 1976. – Part 1: Physical properties – 1976. – 600 p. **9.** Physical magnitudes: ref. book / Ed. by *M.S. Grigoriev, E.Z. Meilikhov*. – M.: Energoatomizdat, 1991. – 1232 p. **10.** *Krasnov K.S.* The molecular constants of inorganic compounds: ref. book / [*K.S. Krasnov, N.B. Filipenko, V.A. Babkova et al.*]; ed. by *K.S. Krasnov*. – L.: Khimiia, 1979. – P. 448.

Поступила в редакцию (Received by the editorial board) 14.05.14

УДК 669.018.539

О зависимостях энтальпий образования у некоторых материалов, содержащих элементы IV группы, и других характеристик / О.Д. ОСИПОВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 27 (1070). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 148 – 152. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Показано, що ентальпії утворення в низці сполук елементів IV групи значною мірою визначаються ефективними потенціалами, що формуються чинниками зарядів та потенціалів іонізації атомів.

Ключові слова: ентальпії утворення сполук, елементи IV групи, ефективні потенціали.

UDC 669.018.539

On dependences of formation enthalpy in some materials containing elements of the IV group and other features / A.D. OSIPOV // Visnyk NTU “KhPI”. – 2014. – № 27 (1070). – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ekologiya). – P. 148 – 152. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

It is demonstrated that the enthalpies of formation in a row of compounds of elements of the IV group are largely determined by effective potentials those including factors of charge and atomic ionisation potentials.

Key words: enthalpy of formation, elements of the IV group, compounds, effective potentials.

Зміст

Байрачний В. Б., Ткаченко А. Г., Тульський Г. Г., Диаб Х. М. [Розробка конструкції апарату для одержання центрованих розчинів активного хлору]	3-7
Білоус О. В., Демидов І. М. [Дослідження ефективності антиоксиданту з листя горіху волоського при окисненні соняшникової олії]	8-12
Быканова В. В., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. [Синтез и фотокаталитические свойства покрытий Ti/TiO ₂ – ZrO ₂]	13-20
Дейнека К. Ю. [Визначення інерційних параметрів завантаження барабанного млина]	20-27
Дубовец А. Н., Литвиненко И. И., Подустов М. А., Литвиненко Е. И., Аршиников С. В. [Модернизация устройств для распределения жидких сред по измерительным системам и малообъемным технологическим объектам]	27-33
Ивашура М. Н. [Оценка температур службы композиционных материалов с кобальтовой или никелевой матрицей и корундовым волокном]	34-40
Литвиненко Е. И., Быканов С. Н., Литвиненко А. А., Данильчук Б. Д. [Технология получения сахарного сиропа при производстве Кваса]	40-45
Науменко Ю. В. [Моделювання трифазного режиму руху внутрішньокамерного завантаження барабанного млина]	45-52
Овчаренко О. А., Сахненко Н. Д., Ведь М. В. [Физико-механические свойства электролитических фольг, армированных наноразмерным оксидом]	53-58
Пилипенко О. І., Байрачний В. І., Лагдан І. В. [Вплив іонів SeO ₃ ²⁻ на зарядно-розрядні характеристики та електричну ємність оксидно-нікелевої активної маси]	59-63
Проценко О. Л., Жуковський Т. Ф., Борисенко С. Л. [Впровадження технічних та природоохоронних рішень зі зниження викидів оксидів вуглецю та пилу в атмосферне повітря на свд тов фірма „Екіна”]	64-71
Прядко Н. С., Горобец Л. Ж., Левченко К. А., ВЕРХОРОБИНА И. В. [Принципы акустической оптимизации тонкого измельчения]	71-81
Рябовол Е. Н., Юдина А. А., Зинченко М. Г., Анохин Г. А. [Исследование процесса теплопередачи в роторно-пленочном аппарате при концентрировании томатного сока]	82-94
Суворин А. В. [Экологическая и экономическая эффективность совмещенных процессов в технологии катализаторов]	94-102
Байрачний В. І., Тульська А. Г., Сенкевич І. В., Желавский С. Г. [Выбор материала анода при электролизе растворов сульфатов с деполяризацией SO ₂]	102-106
Хитрова И. В., Гунбина Ю. В. [Исследование процесса очистки жирсодержащих сточных вод молокозаводов с применением пенополиуретановых фильтров]	107-113
Шапорев В. П., Себко В. В., Шестопалов А. В. [Технологические закономерности процессов, которые лежат в основе массового производства вискеро-неорганических тугоплавких соединений. 1. синтез нитевидных кристаллов при проведении твердофазных реакций.]	114-142
Щукина Л. П., Галушка Я. О., Михеенко Л. А., Цовма В. В. [Структура и свойства теплоизоляционной керамики, получаемой методом введения удаляемых и газообразующих добавок]	142-147
Осипов А. Д. [О зависимостях энтальпий образования у некоторых материалов, содержащих элементы IV группы, и других характеристик]	148-152