

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

ВІСНИК

**НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ
«ХПІ»**

Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 52 (1094) 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. – № 52 (1094). – 187 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. КАЧАЛОВ, д-р техн. наук, проф.; В.Б. КЛЕПІКОВ, д-р техн. наук, проф.;

С.І. КОНДРАТОВ, 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. Каратеев, 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.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 № 9 від 31 жовтня 2014 р.

Н.А. БЛИНКОВ, соискат., НТУ «ХПИ»,

А.Н. БУТЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

В.И. БУЛАВИН, канд. техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

В.В. РЕЗНИЧЕНКО, канд. техн. наук, асс., НТУ «ХПИ»,

О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДЫ ИЗ СЛАБОПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ТВЁРДЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

Статья содержит сравнительный анализ зависимости адсорбционной способности твёрдофазного адсорбента, который может связывать находящуюся в смеси со слабополярной жидкостью воду в виде кристаллогидрата, и температуры проведения обработки. Адсорбент при этом нерастворим в самой слабополярной жидкости, поглощение воды из смеси с которой производится. Установлено, что скорость поглощения воды в этом случае прямо зависит от растворимости этого адсорбента в чистой воде, поскольку появлению кристаллогидратов всегда предшествует образование перенасыщенного раствора, из которого начинается кристаллизация.

Ключевые слова: адсорбент, кристаллогидрат, вода, температура, скорость, диффузия

Введение. Кристаллогидраты являются кристаллическими веществами, содержащими химически связанную воду. Образование кристаллогидратов происходит потому, что более энергетически выгодным является взаимодействие катионов и анионов, входящих в их состав с молекулой воды, чем взаимное взаимодействие. При этом образование кристаллогидратов соединениями с ионным типом связи вызвано, как правило, взаимодействием катионов, входящих в состав адсорбента, с молекулами воды. [1]

Их появлению предшествует, в большинстве случаев, образование перенасыщенного раствора вещества в воде, после чего по мере нарастания концентрации растворённого вещества начинается создание новой кристаллической решётки.

Некоторые вещества способны образовывать кристаллогидраты не одного, а нескольких различных составов. Например, сульфат меди (II) и натрий гидроортофосфат могут образовывать последовательно кристаллогидраты трёх составов: $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ [2]. В таком случае наиболее устойчивым является кристаллогидрат с наименьшим числом молекул воды, и он же

образуется самым первым, а разлагается при термической обработке кристаллогидрата самым последним. После формирования кристаллогидрата первого состава начинается уже образование кристаллогидрата с большим числом молекул воды. При этом всегда выделяется энергия, которая равняется энергии образования новых связей в кристалле и разрыве связи между катионом и анионом вещества, образующего кристаллогидрат. [3]

Теоретически скорость образования кристаллогидратов равна скорости образования центров кристаллизации. При контакте с водой соли, образующей кристаллогидрат, возникает новая кристаллическая решётка, однако это происходит не сразу, а спустя некоторое время после контакта безводной соли с водой. Известно, что кристаллогидраты могут образовывать соли, различные по своей растворимости в воде. Кроме того, при обезвоживании смеси двух жидкостей, одной из которых является вода, а другая – слабополярной жидкостью, растворению в которой соль практически не подвергается, довольно значительное время требуется на то, чтобы вследствие диффузионного движения молекулы воды, сконцентрированной у поверхности адсорбента, для последующего образования кристаллогидрата. [4] Следовательно, процесс обезвоживания твёрдофазным адсорбентом, образующим кристаллогидраты, требует анализа адсорбционной способности от значения температуры смеси, чтобы решить, при какой температуре твёрдый адсорбент будет быстрее обезвоживать, например, слабополярную жидкость.

Анализ литературных данных и постановка проблемы. Известно, что скорость образования кристаллогидратов весьма сильно зависит, как от температуры обезвоживаемой смеси, так и от индивидуальных свойств вещества образовывать кристаллогидраты конкретного состава [5].

Немаловажное влияние на процесс образования кристаллогидратов (а именно, на его скорость) также оказывает и способность вещества к гидролизу [6]. Так, процесс гидролиза значительно замедляет образование кристаллогидрата в связи с тем, что молекулы воды, взаимодействуя с адсорбентом, вызывают появление нежелательных побочных продуктов, в результате чего молекулы воды расходуются на побочные реакции, а не на реакцию образования кристаллогидратов [7].

После образования перенасыщенного раствора начинается процесс выпадения кристаллогидрата в осадок, ненасыщенный раствор же не будет сопровождаться образованием кристаллогидрата, поскольку не будет протекать

процесс кристаллизации. Известно, что с повышением температуры, как правило, растворимость веществ увеличивается, поэтому повышенная температура будет способствовать увеличению энергии движения молекул воды [8], а следовательно, требуется более высокая концентрация исходного адсорбента. Кроме того, при превышении некоторой температуры кристаллогидрат теряет часть либо всю воду, или же плавится в кристаллизационной воде. Понижение температуры способствует увеличению вязкости жидкости, что обеспечивает повышение гидратности равновесных с раствором кристаллогидратов [9].

Литературные данные свидетельствуют о том, что одним из наиболее значимых факторов, влияющих на образование кристаллогидратов, является также растворимость в воде солей, и чем больше соль растворима в воде, тем быстрее происходит и образование кристаллогидрата. Однако повышенная растворимость соответствует и тому, что для образования перенасыщенного раствора требуется и большая концентрация исходного адсорбента, поэтому неочевидно, какой фактор окажется более существенным [10].

Однако при обезвоживании смеси воды со слабополярной жидкостью, в которой исходный адсорбент нерастворим, но растворим в воде, общая его растворимость очень сильно падает, и способствует диффузии молекул воды в сторону адсорбента. Процесс этот будет протекать быстрее, если будут созданы благоприятные температурные условия для процессов кристаллизации.

Соответственно, установление влияния вышеперечисленных факторов по отдельности на процесс образования кристаллогидратов при обезвоживании смеси слабополярной жидкости и воды, в которой доля её относительно невелика, и является задачей настоящего исследования, а в особенности – температуры обработки.

Цели и задачи исследования. В связи с указанными выше проблемами, целью данной работы была установление влияния таких факторов – способность адсорбента, к гидролизу, к температуре проведения обезвоживания, а также количества молей воды, которое адсорбент способен поглотить на потенциальные результаты исследования. Важной задачей было также установка критериев подбора твердофазного адсорбента такого состава, которой бы при определённых температурных параметрах обеспечивал наиболее выгодные условия для обезвоживания слабополярной жидкости.

Экспериментальные данные и их обработка. В качестве обезвоживаемой слабополярной жидкости был выбран этиловый спирт. Этому способ-

ствовало то, что он малотоксичен, смешивается с водой в любых отношениях, а также широкая его применяемость в различных сферах – как альтернативное топливо, в медицине, пищевой промышленности.

При подборе твердофазных адсорбентов для обезвоживания этанола, требовалась существенная разница в температурных условиях проведения эксперимента, а также способность практически не подвергаться гидролизу и связывать одинаковое предельное число молей воды в кристаллогидрат. Для обезвоживания использовали водный раствор этилового спирта с объемной долей этанола – 50 % и, следовательно, воды также 50 %. В качестве адсорбента был выбран кальций сульфат, который способен предельно связывать 2 моль воды. Растворимость при 20 °С самого кальций сульфата крайне слабо зависит от температуры и составляет 0,2036 г/100 г воды при 20 °С, а при 100 °С снижается до 0,162 г/100 г воды, что практически нивелирует влияние этого параметра на протекание процесса. [11]

Для исследования брали 180 см³ смеси этанола с водой, содержание воды в которой составляло 90 см³, что соответствовало 5 моль воды, то есть с молярной концентрацией 27,8 моль/дм³. Для обезвоживания брали 408 г кальций сульфата, что соответствовало 3 моль адсорбента. Проводили два эксперимента, поддерживая постоянные температуры на уровне +20 °С и +10 °С для устранения возможного влияния энерговыделения на ход реакции. После начала обезвоживания проводили непрерывный анализ остаточного содержания воды в этаноле. Измерение объемной доли этилового спирта осуществляли путём вычитания объемной доли воды, которую, в свою очередь, измеряли с помощью кулонометрического титрования по методу Карла Фишера, позволяющему определить содержание воды практически любых концентраций.

Изменение объемной остаточной доли воды показывало состав образовавшегося кристаллогидрата, а так как с течением времени её значение изменялось – то это и указывало на последовательность процесса обезвоживания.

Результаты показали на прямую зависимость скорости обезвоживания слабополярной жидкости от температуры смеси. Так, снижение объемной доли воды с 50 до 10 % произошло у кальций сульфата при температуре обработки +20 °С произошло за 90 минут, при температуре в +10 °С для этого же потребовалось порядка 60 минут, что свидетельствовало о существенно большей скорости процесса обезвоживания. Зависимость объемной доли воды в смеси со слабополярной жидкостью при разных температуре показана

на рис. 1.

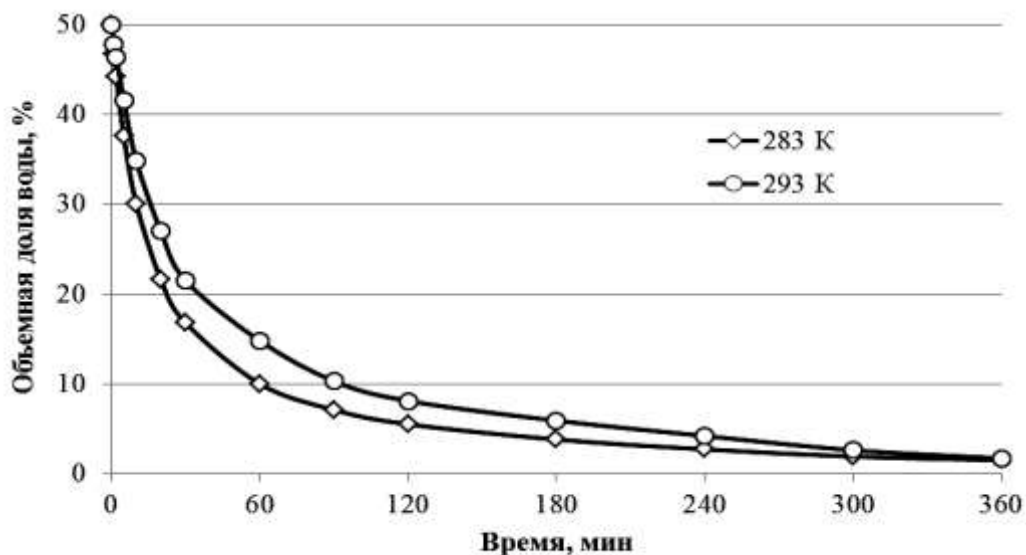


Рис. 1 – Зависимость объемной доли воды (ц) от времени обработки (ф) адсорбентом CaSO₄ при температуре 283 и 293 К.

Математическая обработка полученных данных приводит к следующей зависимости:

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = A + k \cdot e^{-x \cdot \tau} \quad (1)$$

где A – величина, зависящая от температуры проведения процесса, k – величина, зависящая от природы адсорбента, x – сродство адсорбента к воде.

С учётом полученных данных указанных зависимостей, можно представить зависимость $\varphi = f(\tau)$ при температуре 283 и 293 К в следующем виде:

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 7,5 + 44,5 \cdot e^{-0,043 \cdot \tau} \quad (2)$$

$$\varphi(\text{H}_2\text{O}) = 5,9 + 44,5 \cdot e^{-0,043 \cdot \tau} \quad (3)$$

Коэффициент корреляции для указанных уравнений составляет $R_1 = 0,995571$ и $R_2 = 0,994081$ соответственно.

С учётом того, что кальций сульфат является солью, которая образована сильной кислотой и сильным основанием, следовательно, он гидролизу не подвергается [12].

О том, что обезвоживание с помощью кальций сульфата при более низкой температуре происходит быстрее, чем при более высокой, также свиде-

тельность и разница констант значений скоростей реакций, а также разница энергий активации.

Так, реакция образования кристаллогидратов не является реакцией первого порядка, поскольку скорость не зависит линейно от накопления продуктов реакции, что подтверждается рисунками 1 и 2, а также анализом литературных источников. [13] Вычисления констант второго порядка показывает, что значение K_2 для кальций сульфата при температурах $+ 10\text{ }^\circ\text{C}$ и $+ 20\text{ }^\circ\text{C}$ составляют $8,7 \cdot 10^{-3}\text{ мин}^{-1}\text{ \%}^{-1}$ и $7,9 \cdot 10^{-4}\text{ мин}^{-1}\text{ \%}^{-1}$ соответственно.

Выводы.

Для обезвоживания слабополярных жидкостей следует использовать такие твердофазные адсорбенты, которые нерастворимы в самих жидкостях, но обязательно растворимы в воде, которую они адсорбируют с образованием кристаллогидратов. Также предпочтительно применение таких адсорбентов, которые бы и практически не подвергались гидролизу, в противном случае образование кристаллогидратов будет замедляться, кроме того, в слабополярную жидкость могут переходить нежелательные продукты гидролиза, например, кислоты или щёлочи, отрицательно влияющие на эксплуатационные характеристики двигателей.

При добавлении адсорбента в смесь воды со слабополярной жидкостью происходит концентрация молекул воды у слоя адсорбента, что приводит к образованию перенасыщенного раствора и образованию кристаллогидратов. При более низкой температуре эти процессы будут протекать быстрее, по целому ряду причин, среди которых основной вклад в процесс вносит сродство адсорбента к воде, а также то, что, поскольку образование кристаллогидратов является экзотермическим процессом, то понижение температуры способствует также ускорению образования кристаллогидратов. Следовательно, более быстрой и эффективной является обработка твердофазным адсорбентом при пониженной температуре с целью обезвоживания слабополярной жидкости.

Список литературы: 1. *Золотов Ю.А.* Золотой Фонд. Школьная энциклопедия. Химия / *Ю.А. Золотов* – М.: Дрофа, 2003. – 306 с. 2. *Никандров М.И.* Исследование кристаллизации одно- двух- и трёхзамещённых фосфатов натрия / *М.И. Никандров, И.С. Никандров, Ю.В. Краснов* // Труды НГТУ им. Р.Е. Алексеева. – Нижний Новгород: Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, 2010. – С. 249 – 254. 3. *Винокурина И.М.* Строение вещества. Химическая кинетика: учебное пособие / *И.М. Винокурина.* – Воронеж.: ГОУПВО «Воронежский Государственный технический университет», 2010. – 77 с. 4. *Хольнин А.И.* Химия и технология экстракции / *А.И. Хольнин* – М.:

Издательство РХТУ, 2001. – 542 с. **5.** Злотников Э.Г. Краткий справочник по химии / И.Г. Злотников. – С.-Пб.: Питер, 2012. – 144 с. **6.** Прокофьев М.А. Энциклопедический словарь юного химика / М.А. Прокофьев, Д.Н. Трифонов. – М.: Педагогика Пресс, 2004. – 142 с. **7.** Сыркин А.М. Гидролиз солей: учебно-методическое пособие к лабораторным работам / А.М. Сыркин. – Уфа: Издательство Уфимского государственного нефтяного университета, 2002. – 10 с. **8.** Третьяков Ю.М. Структура воды и теплофизические параметры / Ю.М. Третьяков. – М.: Институт компьютерных исследований, 2006 – 114 с. **9.** Огородников В.А. Вязкость и её роль в динамических процессах: монография / В.А. Огородников. – Саратов: ФГУП "РФЯЦ–ВНИИЭФ", 2012. – 238 с. **10.** Гурнев Н.В. Электрохимия. Растворы электролитов: учебное пособие по физической химии. / Н.В. Гурнев, И.Г. Зорина. – Волгоград: Политехник, 2002. – 45 с. **11.** Злотников Э.Г. Краткий справочник по химии / Э.Г. Злотников. – С.-Пб.: Питер, 2005. – 168 с. **12.** Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреева. – М.: Химия, 2000 – 332 с. **13.** Єльцов С.В. Кінетика реакцій у розчинах: методичні рекомендації до лабораторних робіт з курсу «Нерівноважна термодинаміка та кінетика реакцій у розчинах» / С.В. Єльцов, К.В. Рощина. – Х.: ХНУ ім. Каразіна, 2013. – 11 с.

Referens: **1.** Zolotov Ju.A. Zolotoj Fond. Shkol'naja jenciklopedija. Himija / Ju.A. Zolotov. – Moscow: Drofa, 2003. – 306 s. **2.** Nikandrov M.I. Issledovanie kristallizacii odno- dvuh- i trjohzameshhjonnyh fosfatov natrija / M.I. Nikandrov, I.S. Nikandrov, Ju.V. Krasnov // Trudy NGTU im. R.E. Alekseeva. – Nizhnij Novgorod: Nizhegorodskij gosudarstvennyj tehničeskij universitet im. R.E. Alekseeva, 2010. – С. 249 – 254. **3.** Vinokurina I.M. Stroenie veshhestva. Himicheskaja kinetika: uchebnoe posobie / I.M. Vinokurina. – Voronezh.: GOUPVO «Voronezhskij Gosudarstvennyj Tehničeskij Universitet», 2010. – 77 s. **4.** Hol'nin A.I. Himija i tehnologija jekstraccii / A.I. Hol'nin. – Moscow: Izdatel'stvo RHTU, 2001. – 542 s. **5.** Zlotnikov Je.G. Kratkij spravocnik po himii / I.G. Zolotnikov. – St.-Piterburg: Piter, 2012. – 144 s. **6.** Prokof'ev M.A. Jenciklopedičeskij slovar' junogo himika / M.A. Prokof'ev, D.N. Trifonov. – Moscow: Pedagogika Press, 2004. – 142 s. **7.** Syrkin A.M. Uchebno-metodičeskoe posobie k laboratornym rabotam po teme «gidroliz solej» / A.M. Syrkin. – Ufa: Izdatel'stvo Ufimskogo gosudarstvennogo neftjanogo universiteta, 2002 – 10 s. **8.** Tret'jakov Ju.M. Struktura vody i teplofizicheskie parametry / Ju.M. Tret'jakov. – Moscow: Institut komp'juternyh issledovanij, 2006. – 97 – 99 s. **9.** Ogorodnikov V.A. Vjazkost' i ejo rol' v dinamičeskikh processah: monografija / V.A. Ogorodnikov. – Sarov: FGUP "RFJaC–VNIIEF", 2012. – 238 s. **10.** Gurnev N.V. Jelektrohimija. Rastvory jelektrolitov: uchebnoe posobie po fizičeskoj himii / N.V. Gurnev, I.G. Zorina. – Volgograd: Politehnik, 2002. – 45 s. **11.** Zlotnikov Je.G. Kratkij spravocnik po himii / Je.G. Zlotnikov. – St.-Piterburg: Piter, 2005 – 168 s. **12.** Lidin R.A. Himicheskie svojstva neorganičeskikh veshhestv / R.A. Lidin, V.A. Molochko, L.L. Andreeva. – Moscow: Himija, 2000 – 332 s. **13.** Yel'tsov S.V. Kinetyka reaktsiy u rozchynakh: metodyčni rekomendatsiyi do laboratornykh robit z kursu «Nerivnovazhna termodinamika ta kinetyka reaktsiy u rozchynakh» / S.V. Yel'tsov, K.V. Roshchyna. – Kharkov : KhNU im. Karazina, 2013 – 11 s.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 15.06.2014.

УДК 661.811

О температурных особенностях извлечения воды из слабополярных жидкостей твёрдыми адсорбентами / Н.А. БЛИНКОВ, А.Н. БУТЕНКО, В.И. БУЛАВИН, В.В. РЕЗНИЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 3 – 10. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.

Стаття містить порівняльний аналіз залежності адсорбційної здатності твердофазного адсорбенту, який здатний зв'язувати воду, що знаходиться в суміші зі слабополярною рідиною, у вигляді крис-

ISSN2079-0821. Вісник НТУ «ХПІ». 2014. № 52 (1094) 9

талогидрата, і температури проведення його обробки. Адсорбент при цьому не розчиняється в самій слабополярній рідині, поглинання води з суміші з якою проводиться. Установлено, що швидкість поглинання води в такому випадку прямо залежить від температури проведення обробки, оскільки появі кристалогидратів завжди передує утворення перенасиченого розчину, з якого починається кристалізація.

Ключові слова: адсорбент, кристалогідрат, вода, температура, швидкість, дифузія.

UDC 661.811

About temperature features of extracting water from the solid adsorbent from low-polar liquids / N.A. BLINKOV, A. N. BUTENKO, V.I. BULAVIN, V.V. REZNITCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 3 – 10. – Bibliogr.: 13 names. – ISSN 2079-0821.

This article contains a comparative analysis of the dependence of the adsorption capacity of solid adsorbent which can bind in a mixture with a weakly polar liquid water in the form of crystalline and temperature of treatment. The adsorbent thus insoluble in most weakly polar liquid, the water absorption of the mixture which is produced. Found that the rate of water absorption in this case is directly related to the solubility of the adsorbent in pure water, as the appearance of crystal hydrates is always preceded by the formation of a supersaturated solution from which crystallization starts.

Keywords: adsorbent, crystalline, water, temperature, speed, diffusion.

УДК 622.7

Л.Ж. ГОРОБЕЦ, д-р техн. наук, проф., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
Н.С. ПРЯДКО, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., ИТМ НАНУ и ГКАУ,
Днепропетровск
К.А. ЛЕВЧЕНКО, канд. техн. наук, доц., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
Т.Ю. МАШКОВА, инж., ВУЗ «НГУ», Днепропетровск,
И.В. ВЕРХОРОБИНА, инж., ИГТМ НАНУ, Днепропетровск

ВОЗМОЖНОСТИ АКУСТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЧАСТИЦ ПРИ СТРУЙНОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ

Приведены результаты исследования связей гранулометрического состава измельченных частиц с технологическими и акустическими показателями струйной мельницы. Показана возможность прогнозирования среднего размера частиц по максимальной амплитуде акустических сигналов при транспортировании или струйном измельчении.

Ключевые слова: измельчение, гранулометрия, технологические показатели, акустические параметры.

Метод акустической эмиссии (АЭ) успешно используется при изучении физических процессов трещинообразования и разрушения. Акустическое из-

лучение контролируется суммарным счетом, величиной длительности и амплитуды акустических сигналов (АС).

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

Согласно опытным данным, в диапазоне размеров трещин от 0,1 до 1 мм длительность T (с) АС линейно связана (в двойных логарифмических координатах) с размером l (м) образовавшейся трещины:

$T = \frac{\alpha l}{v}$ (v – скорость роста образующейся трещины, α – коэффициент пропорциональности) [1].

В настоящее время установлена возможность прогнозирования измельчаемости вещества на основе функциональных и корреляционных связей параметров измельчения и акустического излучения при разрушении модельных образцов горных пород [2]. Например, количество образованных тонких фракций (менее 100 мкм) изменяется в зависимости от удельного (на единицу объема) числа сигналов АЭ при разрушении горных пород сжатием, что позволяет считать возможным применение метода АЭ для прогнозной оценки измельчаемости материалов. В работе [3, 4] установлена корреляционная связь между размером измельчаемых частиц (в диапазоне 0,04 – 2 мм) и амплитудой АС в рабочей зоне струйной мельницы.

На рис. 1 иллюстрируется закономерность пропорционального изменения величины амплитуды АС с размером разрушения при сжатии или разрывах гетерогенных тел, а также при ударах частиц в процессе струйного измельчения.

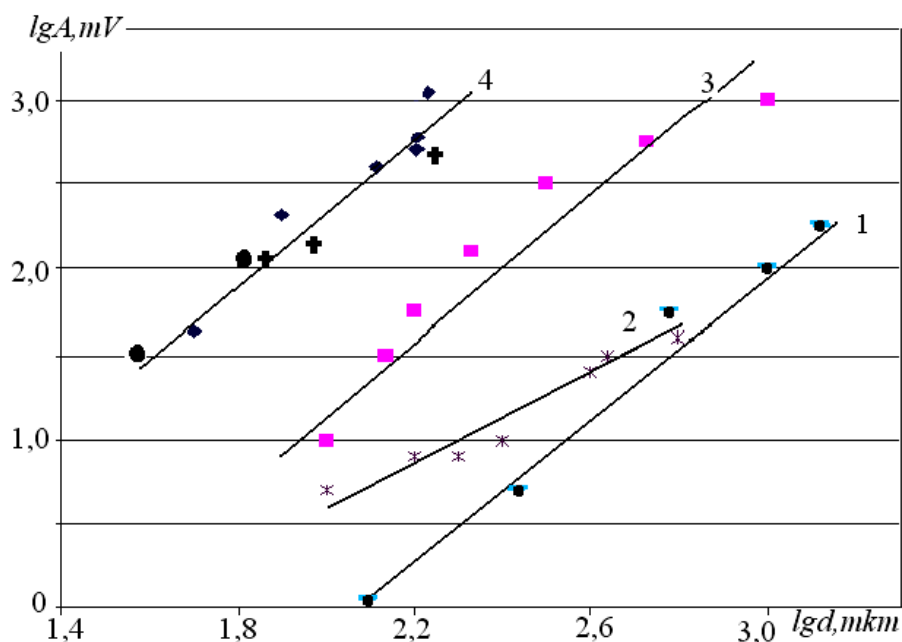


Рис. 1 – Связь между амплитудой АС и размером разрушения зерен диабаз (1), стеклянных волокон (2), перемычек между порами в пористом стекле (3) [1], измельчаемых

частиц (4) шамота (♦), кварцевого песка (+), цемента (•). Масштаб и способ разрушения: 1 – сжатие (0,1 – 2 мм); 2 – разрыв (0,1 – 2 мм); 3 – сжатие (0,1 – 1мм); 4 – измельчение струйное (0,04 – 1,1 мм).

Из этого следует, что изменение амплитудных распределений акустических сигналов может составить основу прогнозирования размеров частиц в процессе измельчения.

Целью данной работы является исследование связей гранулометрического состава измельченных частиц с величиной амплитуды и амплитудными распределениями акустических сигналов в зонах транспортирования и измельчения струйной мельницы. Изучение возможностей прогнозной оценки гранулометрии измельченных частиц по акустическим параметрам их транспортирования и соударений проводится для осуществления контроля и управления гранулометрическим составом частиц путем реализации акустического мониторинга процесса струйного измельчения.

Для исследования связей амплитудных распределений с гранулометрическим составом сыпучего материала была создана специальная установка для транспортирования частиц энергоносителем (сжатым воздухом) и одновременного акустического анализа.

Схема акустического гранулометра, включающего эжекторный узел струйной мельницы, показана на рис. 2.

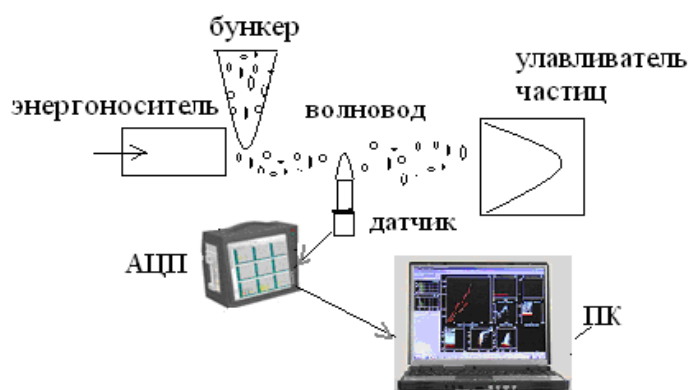


Рис. 2 – Схема акустических измерений размера частиц в потоке при пневмотранспортировании

Энергоноситель под давлением $P = 0,3$ МПа подается в разгонную трубку 1. Сыпучий материал (в виде узких фракций или их смесей) крупностью менее 2,5 мм подается самотеком из бункера 2, подхватывается энергоносителем и транспортируется над волноводом 3. Частицы соударяются с волноводом, связанным с датчиком 4. Акустическая информация далее передается через АЦП 5 в компьютер 6 для анализа и обработки. При этом для каждого материала заданной крупности заранее записываются и сохраняются акустические сигналы, регистрируемые при прохождении узких фракций через устройство. Сигналы, фиксируемые при прохождении смесей

Установка работает следующим образом.

Энергоноситель под давлением $P = 0,3$ МПа подается в разгонную трубку 1. Сыпучий материал (в виде узких фракций или их смесей) крупностью менее 2,5 мм подается самотеком из бункера 2, подхватывается энергоносителем и транспортируется над волноводом 3. Частицы соударяются с волноводом, связанным с датчиком 4. Акустическая информация далее передается через АЦП 5 в компьютер 6 для анализа и обработки. При этом для каждого материала заданной крупности заранее записываются и сохраняются акустические сигналы, регистрируемые при прохождении узких фракций через устройство. Сигналы, фиксируемые при прохождении смесей

фракций в исходном анализируемом материале, сравниваются с сигналами отдельных узких фракций.

В результате путем корреляционного анализа прогнозируется гранулометрический состав транспортируемого материала.

Для получения информации о размерах частиц готового продукта мельницы использовали параметры акустического излучения зоны помола струйной установки. При исследованиях использовалась лабораторная струйная установка УСИ-20 ($P = 0,3$ МПа) и промышленная УСИ-2000 ($P = 0,52$ МПа) [3, 4]. К числу параметров, влияющих на измельчаемость рабочего процесса, отнесены: длительность τ процесса, давление P и частота n вращения ротора классификатора, степень загрузки струй материалом.

На рис. 3 показан гранулометрический состав исследуемого полидисперсного шлака.

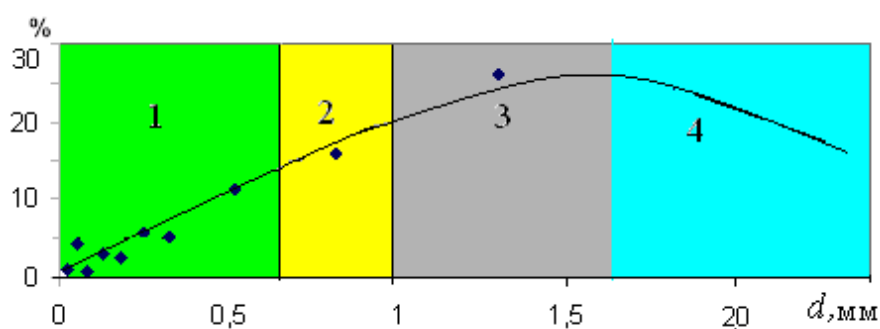


Рис. 3 – Гранулометрический состав исследуемого шлака и узкие транспортируемые фракции

На рис. 4 иллюстрируются некоторые записи акустических сигналов в моменты транспортирования ряда узких фракций ($- 0,63$ мм; $0,63 - 1,0$ мм; $1,0 - 1,6$ мм; $1,6 - 2,0$ мм; $2,0 - 2,5$ мм), обозначенных различным цветом на рис. 3.

При анализе распределения амплитуд учитывались значения максимальных амплитуд и их количество в единицу времени (акустическая активность). Результаты амплитудного анализа АС при транспортировании трех узких фракций и их смесей приведены в таблице 1.

Сопоставление экспериментальных значений амплитуд и диапазонов их изменения при струйном измельчении с аналогичными величинами для размеров частиц подтверждает закономерность прямо пропорциональной корреляционной связи этих параметров.

Анализ графиков рис. 5, характеризующих амплитудные распределения

сигналов при транспортировании частиц различных размеров, позволяет утверждать, что смещение максимума амплитудных распределений в диапазон меньших значений амплитуд указывает на эффект накопления в струе частиц малых размеров.

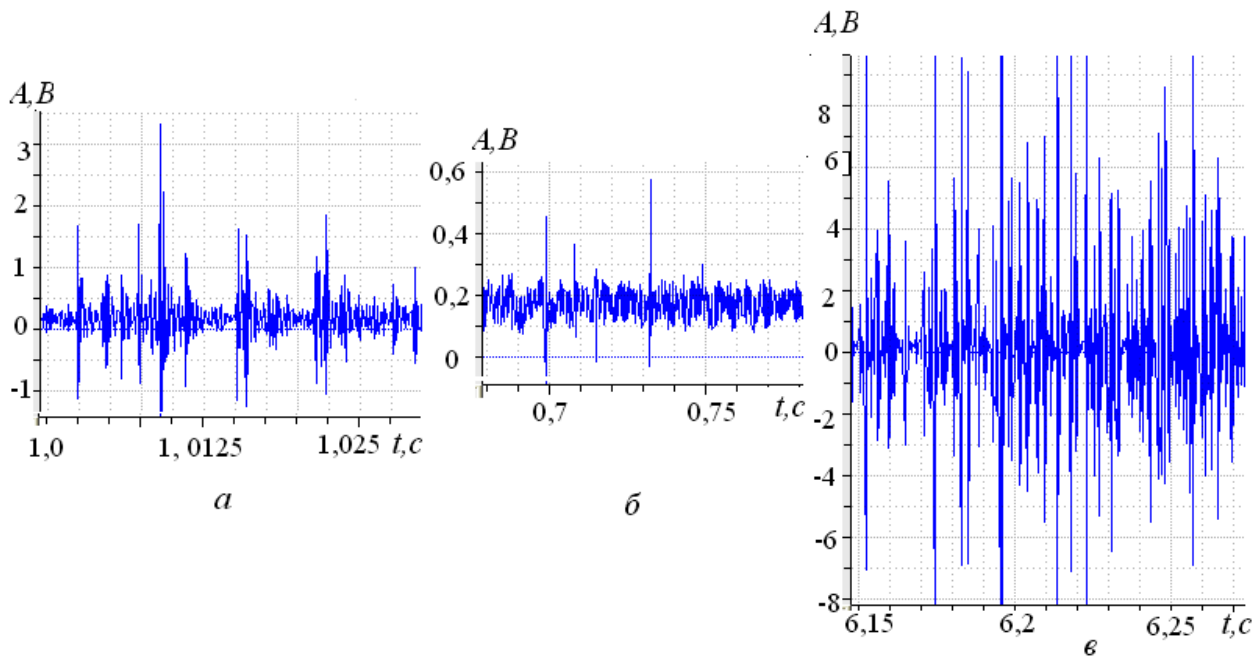


Рис. 4 – Акустограммы сигналов при транспортировании частиц шлака крупностью: а – 2,5 – 0,01 мм; б – 1,0 – 0,63 мм; в – 2,5 – 2,0 мм.

Таблица 1 – Результаты амплитудного анализа АС при транспортировании трех узких фракций и их смеси

Диапазон амплитуд, мВ	Количество АС (%) для узких фракций и смеси крупностью (мм)			
	Смесь 2,5 – 0	2,5 – 1,6	1,0 – 0,63	– 0,63
12,5	0,1	–	13	15,51
25	0,4	–	12,1	21,75
50	47,52	–	31,43	29,27
100	21,5	37,3	28,4	27,32
200	17,36	19,2	13,76	6,18
400	9,4	18,4	1,31	–
800	3,52	14,2	–	–
1600	0,2	8,2	–	–
3200	–	2,7	–	–

На рис. 6 показаны результаты измерений максимальной амплитуды АС для различных классов крупности частиц при лабораторном и промышленном струйном измельчении. Опытные данные описываются уравнением ре-

грессии $\lg A_{max} = 0,92 \lg d + 0,71$ с коэффициентом корреляции $R = 0,9$.

На рис. 7 приведен график возможного акустического прогнозирования размеров частиц в диапазоне мм – десятки мкм, использующий опытные данные лабораторного и промышленного струйного измельчения трех видов материалов (циркон, кварцевый песок, шлак).

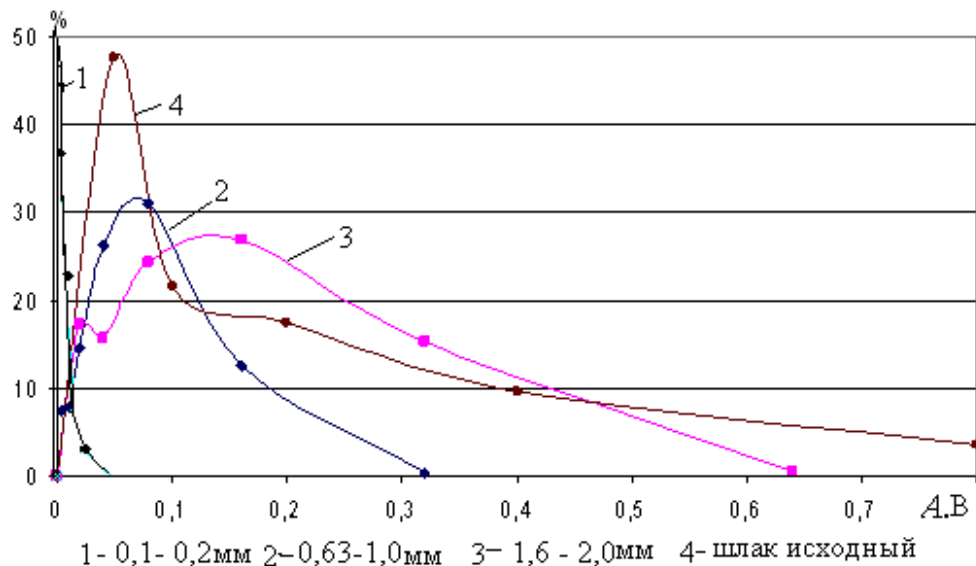


Рис. 5 – Амплитудные распределения акустических сигналов при транспортировании частиц шлака различной крупности

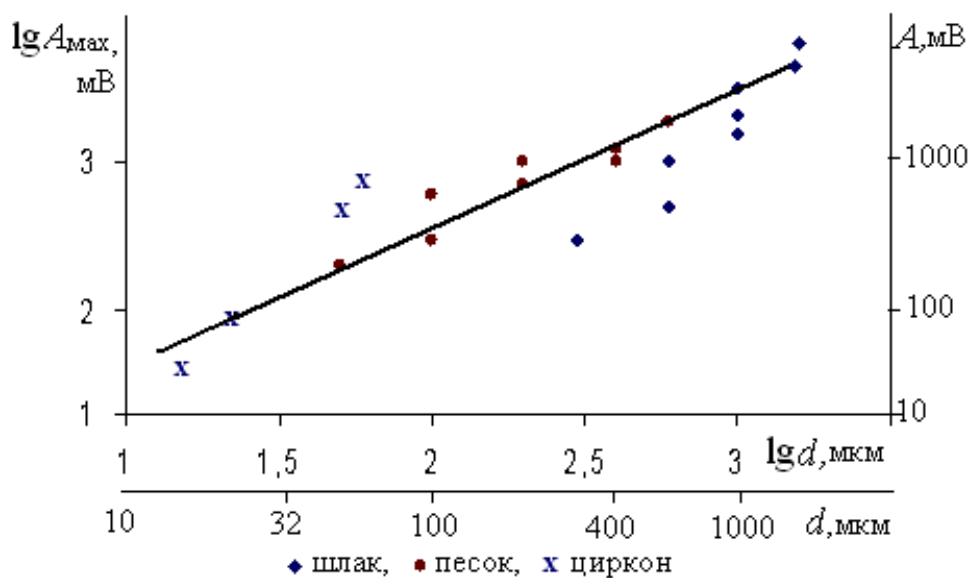


Рис. 6 – Результаты измерений максимальной амплитуды АС для различных классов крупности частиц при лабораторном струйном измельчении

Для акустического прогнозирования размеров частиц d (мкм) по величине максимальной амплитуды A_{max} (мВ) могут быть использованы следующие

щие уравнения:

1. $\lg d = 0,5 \lg A + 1,3$; $R = 0,97$, доменный шлак;
2. $\lg A + 0,81$, $R = 0,95$, кварцевый песок;
3. $\lg d = 0,49 \lg A + 0,37$, $R = 0,99$, цирконовый концентрат, УСИ-20;
4. $\lg d = 0,52 \lg A + 0,86$, $R = 0,98$, цирконовый концентрат, УСИ-2000;
5. $\lg d = 0,57 \lg A + 1,1$, пневмотранспортирование шлака.

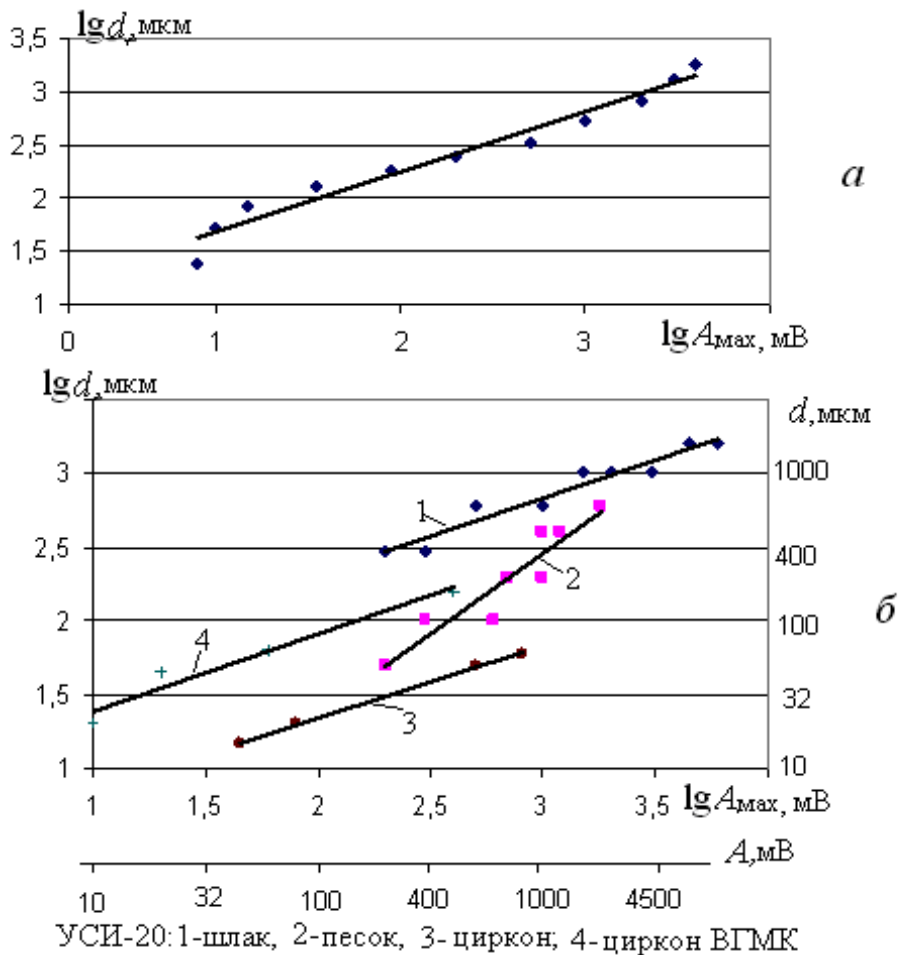


Рис. 7 – Графики акустического прогнозирования размеров частиц: а – шлака при транспортировании; б – шлака, песка и циркона при струйном измельчении.

Исследования связи гранулометрического состава измельчаемого материала и максимальной амплитуды акустических сигналов зоны измельчения или пневмотранспортирования частиц материала позволило разработать методику прогнозирования гранулометрического состава продуктов струйного измельчения на основе результатов акустического мониторинга процесса. Блок-схема алгоритма приведена на рис. 8.

На первом этапе предварительного исследования материала на измельчаемость осуществляется акустический мониторинг процесса измельчения

или пневмотранспортирование материала. При этом определяются основные технологические и акустические параметры процесса с установлением вида зависимости $\lg d = f(\lg A_{max})$ для выбранного материала. Далее формируется база данных (БД). Затем производится контрольное измельчение или транспортирование с непрерывным акустическим мониторингом процесса. По результатам акустического мониторинга вычисляются значения A_{max} и с использованием базы данных вычисляется среднее значение размера частиц $d_{изм.}$ для исследуемого материала.



Рис. 8 – Блок-схема методики прогнозирования гранулометрического состава материала в процессе измельчения или пневмотранспортирования

Выводы.

Установлена возможность прогнозирования среднего размера частиц по уравнениям корреляционной связи этого параметра с величиной максимальной амплитуды акустических сигналов при транспортировании или путем соударений частиц при струйном измельчении. При этом переход максимума амплитудных распределений акустических сигналов в диапазон меньших значений амплитуд характеризует накопление в струе частиц малых разме-

ров. Основой прогнозирования крупности частиц при транспортировании или струйном измельчении является предварительно установленные уравнения корреляционной связи максимальных значений амплитуд наблюдаемых акустических сигналов с размером частиц исследуемого материала.

Список литературы. 1. Фролов Д.И. Связь между параметрами акустических сигналов и размерами разрывов сплошности при разрушении гетерогенных материалов / [Д.И. Фролов, Р.Ш. Килькеев, В.С. Куksenко, С.В. Новиков] // Механика композитных материалов. – 1980. – № 5. – С. 907 – 911. **2.** Горобец Л.Ж. Развитие научных основ измельчения твердых полезных ископаемых: автореф. дис. на соискание науч. степени д-ра техн. наук: спец. 05.15.08 «Обогащение полезных ископаемых» / Л.Ж. Горобец. – Днепропетровск, 2004. – 35 с. **3.** Пилов П.И. Параметры акустического излучения промышленной газоструйной установки / [П.И. Пилов, Л.Ж. Горобец, В.Н. Бовенко и др.] // Вестник НТУ «ХПИ». – 2007. – № 27 – С. 33 – 41. **4.** 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.

Referens: 1. Frolov D.I. Svjaz' mezhdru parametrami akusticheskikh signalov i razmerami razryvov sploshnosti pri razrushenii geterogennykh materialov / [D.I. Frolov, R.Sh. Kil'keev, V.S. Kuksenko, S.V. Novikov] // Mehanika kompozitnykh materialov. – 1980. – № 5. – S. 907 – 911. **2.** Gorobec L.Zh. Razvitie nauchnykh osnov izmel'chenija tverdykh poleznykh iskopaemykh: avtoref. diss. na soiskanie nauchn. stepeni d-ra tehn. nauk: spec. 05.15.08 «Obogashhenie poleznykh iskopaemykh» / L.Zh. Gorobec. – Dnepropetrovsk, 2004. – 35 s. **3.** Pilov P.I. Parametry akusticheskogo izlucheniya promyshlennoj gazostrujnoj ustanovki / [P.I. Pilov, L.Zh. Gorobec, V.N. Bovenko i dr.] // Vestnik NTU «HPI». – 2007. – № 27. – S. 33 – 41. **4.** 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] // Naukovyy visnyk NHU. – 2008. – № 6. – S. 23 – 26.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 23.07.14

УДК 622.7

Возможности акустического прогнозирования гранулометрии частиц при струйном измельчении / Л.Ж. ГОРОБЕЦ, Н.С. ПРЯДКО, К.А. ЛЕВЧЕНКО, Т.Ю. МАШКОВА, И.В. ВЕРХОРОБИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1092). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 10 – 19. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Наведено результати дослідження гранулометричного складу подрібнених частинок з технологічними і акустичними показниками струминного млину. Показана можливість прогнозування середнього розміру часток згідно максимальній амплітуді акустичних сигналів при транспортуванні або струминному подрібненні.

Ключові слова: подрібнення, гранулометрія, технологічні показники, акустичні параметри.

UDC 622.7

Acoustic forecasting opportunities of particle size testing at jet grinding / L.Z. GOROBETS,

N.S. PRJADKO, K.A. LEVCHENKO, T.J. MASHKOV, I.V. VERHOROBINA // Visnyk NTU «KhPI».
– 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 10 – 19.
– Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

Research results of connections size structure of the crushed particles with amplitude size and acoustic signals distributions in transportation zones and jet mill grinding are resulted. It is established, that displacement of a distribution maximum in a range of amplitude smaller values specifies effect of accumulation in jet particles of the small sizes. The opportunity of medium-sized particle forecasting on the maximal amplitude of acoustic signals is shown at transportation or jet grinding. On a basis of forecasting estimations it is possible a control and managements of particle size structure by realization of acoustic monitoring of jet grinding process.

Keywords: grinding, granulometry, technological index, acoustic parameter.

УДК 666.593

Е.Б. ДАЙНЕКО, асп., НТУ «ХПИ»

РАЗРАБОТКА МАСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА

Обсуждаются результаты исследований по использованию альтернативных сырьевых материалов (полевошпатового материала и пирофиллита) месторождений Украины в технологии электрофарфора. По результатам полученных теоретических и экспериментальных данных разработан оптимальный состав массы, позволяющий получить изделия электротехнического фарфора с высокими показателями специальных свойств при температуре обжига 1200 °С.

Ключевые слова: электрофарфор, полевошпатовый материал, пирофиллит, муллитообразование, планирование эксперимента

Введение. Уникальное сочетание электрических, механических и теплофизических свойств обеспечивает изделиям из электрофарфора лидирующее положение на рынке изоляционных материалов. В последнее время одной из актуальных задачи, стоящих перед фарфоровой отраслью промышленности, является снижение затрат при производстве без ухудшения качества продукции. Кроме этого, постепенная истощаемость отечественных, традиционных для фарфорового производства месторождений сырьевых материалов, а также недоступность импорта сырья для украинских потребителей в связи с высокими тарифами на транспортировку и таможенными тарифами, привело к повышению интереса исследователей в области использования альтернативного сырья в технологии.

Цель данной работы – разработка и оптимизация состава массы элек-

тротехнического фарфора со сниженной температурой спекания (1200 °С) на основе нетрадиционных для данной технологии сырьевых материалов.

© Е.Б. Дайнеко, 2014

В производстве электрофарфора используют те же сырьевые материалы, что и для фарфора хозяйственно-бытового назначения, однако к сырью для электрокерамики предъявляются более жесткие требования по его чистоте и качеству. Для электрофарфора наиболее вредными примесями являются оксиды железа, способствующие созданию ионной проводимости, и, как следствие, снижение диэлектрических характеристик.

Учитывая результаты работы автора [1], перспективным с точки зрения замены полевого шпата в составе фарфора можно считать продукт сухой электромагнитной сепарации пегматитов Лозоватского месторождения (Кировоградская обл.) – полевошпатовый концентрат. Содержание Fe_2O_3 в материале составляет 0,1 масс. %, что соответствует требованиям стандарта для тонкой керамики.

Основные результаты. Для частичной замены глинистых материалов в составе материала в качестве минералообразующего компонента исследованы пиррофиллитовые породы Курьяновского месторождения (Житомирская обл.). Для данных материалов предварительными исследованиями [2] установлены геолого-минералогические особенности объектов с пиррофиллитовой минерализацией, произведены аналитические исследования отобранных проб пиррофиллитовых пород. По результатам дифференциально-термического и рентгено-фазового методов анализов формирование муллитовой фазы происходит в интервале температур 950 ÷ 1100 °С с максимальной скоростью образования при 980 °С, что подтверждает перспективность использования пиррофиллита в качестве минералообразующего компонента массы, способного интенсифицировать формирование муллитовой фазы.

Выбор области составов масс для получения электрофарфора осуществляли на основании прогнозного физико-химического анализа системы $Na_2O - K_2O - Al_2O_3 - SiO_2$. Оптимизация масс с учетом особенностей процессов спекания и фазообразования фарфора при пониженной температуре обжига (1200 °С) осуществляли с привлечением метода симплекс-решетчатого планирования с использованием плана Шефе неполного третьего порядка [3].

В качестве глинистой составляющей масс использовали беложгущиеся огнеупорные каолинито-гидрослюдистые глины Веселовского месторождения, полужский каолин. Флюсующим компонентом масс является продукт обогащения

лозоватских пегматитов; в роли отощителя использовали кварцевый песок Новоселовского месторождения. Исследование влияния на свойства фарфора частичной замены глинистых материалов пирофиллитами осуществляли с использованием курьяновских пирофиллитовых пород.

С целью интенсификации спекания путем ускорения образования расплава и направленного регулирования его свойств, а также для улучшения электрических свойств за счет снижения ионной проводимости, обусловленной наличием в расплаве щелочных оксидов, в массу вводили доломит (2 масс. % сверх 100 %).

Исследования проводили в следующих областях концентраций компонентов, масс. %: глинистые (глина, каолин) – 35 ÷ 60, флюсующие (лозоватский пшм) – 15 ÷ 35, отощающие (кварцевый песок) – 15, пирофиллит курьяновский – 10 ÷ 25, модификатор (доломит) – 2.

В результате обработки результатов планируемого эксперимента установлен характер зависимостей водопоглощения, степени муллитизации и усадки полученных образцов (как свойств, характеризующих степень созревания фарфора) от состава масс. На рис. 1 представлен графический вид полученных зависимостей. Изолиниями указаны равные значения свойств на диаграмме «состав-свойство».



Рис. 1 – Зависимости «состав – свойство» для масс электротехнического фарфора: а – усадка, %; б – водопоглощение, %; в – интенсивность рефлексов муллита по данным РФА.

Полученная зависимость состав-усадка свидетельствует о том, что минимальным показателем этого свойства (~ 12 %) характеризуется состав с одновременно минимальным количеством пирофиллита (10 масс. %) и глинистой части (35 масс. %). При увеличении доли этих компонентов усадка увеличивается и достигает > 16 %. Для зависимости водопоглощения от состава материала оптимальными являются области, содержащие либо минимальное количество пшм,

песка и доломита (~ 32 %), либо минимальное количество глинистой части (~ 35 %), количество же пиррофиллита влияет на этот показатель незначительно. Зависимость интенсивности мулитообразования от состава фарфора имеет практически линейный характер. Максимальное количество муллита синтезируется в образцах с содержанием доли пшм, песка и доломита ~ 32 масс. %.

В результате комплексного анализа полученных данных определена область оптимальных составов масс для получения низкотемпературного электрофарфора, обеспечивающих максимальный уровень спекания и интенсивное формирование муллитовой фазы при температуре обжига изделий 1200 °С.

Оптимальным соотношением сырьевых материалов (при постоянном содержании модификатора и отощителя) является следующее:

(глина + каолин) : пшм : пиррофиллит = 40 : 27 : 20

Разработанный состав массы позволит получить изделия электротехнического фарфора с высокими показателями специальных свойств, определяющих функциональность материалов, при температуре обжига 1200 °С. Химический состав оптимальной массы, масс. %: SiO₂ – 68,34; Al₂O₃ – 23,29; Fe₂O₃ – 0,51; TiO₂ – 0,66; CaO – 1,18; MgO – 0,72; K₂O – 3,65; Na₂O – 1,64.

Выводы:

В результате проведенных исследований показана перспективность использования продуктов обогащения пегматитов Лозоватского месторождения и пиррофиллитовых пород Курьяновского месторождения для использования в производстве низкотемпературного электротехнического фарфора.

Сохранение комплекса высоких эксплуатационных свойств полученных материалов при снижении температуры обжига изделий на 100 – 150 °С обеспечивается в результате применения фарфоровых масс с оптимальным соотношением сырьевых компонентов и использования добавок интенсификаторов спекания и фазообразования.

В дальнейшем планируется провести испытания электрофизических свойств для разработанного фарфора в условиях НИИ высоких напряжений в соответствии с методиками, регламентируемыми стандартами ГОСТ 24409-80.

Список литературы: 1. Блискун С.П. Комплексне використання кварц-польовошпатової сировини Лозуватського родовища в керамічному виробництві / С.П. Блискун // Будівельні матеріали та виробн. – 2009. – № 9(55). – С. 17 – 20. 2. Дайнеко Е.Б. Пиррофиллитсодержащие породы Курьянов-

ского и Овручского месторождений (Украина) как сырья для производства плотноспеченной керамики / *Е.Б. Дайнеко, А.М. Юминов, А.Г. Токарев* // *Металлогения древних и современных океанов* – 2013. Рудоносность осадочных и вулканогенных комплексов: XIX Молодежная научная школа, 22-27 апр. 2013 г.: статьи. – Миасс, 2013. – С. 21 – 24. **3. Спиридонов А.А.** Планирование эксперимента при исследовании технологических процессов / *Спиридонов А.А.* – М.: Машиностроение, 1981. – 489 с.

Referens: 1. *Blyskun S.P.* Kompleksne vykorystannya kvarts-pol'ovoshpatovoyi syrovyny Lozuvats'koho rodovyshcha v keramichnomu vyrobnytstvi / *S.P. Blyskun* // *Budivel'ni materialy ta vyroby.* – 2009. – № 9(55). – С. 17 – 20. **2.** *Dajneko E.B.* Pirofillitsoderzhashhie porody Kur'janovskogo i Ovruchskogo mestorozhdenij (Ukraina) kak syr'e dlja proizvodstva plotnospechennoj keramiki / *E.B. Dajneko, A.M. Juminov, A.G. Tokarev* // *Metallogenija drevnih i sovremennyh okeanov* – 2013. Rudonosnost' osadochnyh i vulkanognennyh kompleksov: XIX Molodjozhnaya nauchnaya shkola, 22-27 apr. 2013 y.: articles. – Miass, 2013. S. 21 – 24. **3.** *Spiridonov A.A.* Planirovanie jeksperimenta pri issledovanii tehnologicheskikh processov / *A.A. Spiridonov.* – Moscow: Mashinostroenie, 1981. – 489 s.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 01.07.14

УДК 666.593

Разработка масс низкотемпературного электротехнического фарфора / Е.Б. ДАЙНЕКО
// *Вісник НТУ «ХПІ».* – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 19 – 23. – Бібліогр.: 3 назв. – ISSN 2079-0821.

Обговорюються результати досліджень з використання альтернативних сировинних матеріалів (польовошпатового матеріалу та пірофіліту) родовищ України в технології електрофарфору. За результатами отриманих теоретичних та експериментальних даних розроблено оптимальний склад маси, що дозволяє отримати вироби електротехнічного фарфору з високими показниками спеціальних властивостей за температури випалу 1200 °С.

Ключові слова: електрофарфор, польовошпатований матеріал, пірофіліт, мулітоутворення, планування експерименту

UDC 666.593

Development of low-temperature electrotechnical porcelain masses / E.B. DAJNEKO // *Visnyk NTU «KhPI».* – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 19 – 23. – Bibliogr.: 3 names. – ISSN 2079-0821.

The results of studies on the use of alternative raw materials (feldspat materials and pyrophyllite) from Ukraine deposits in electroporcelain technology are discussed. According to the results of theoretical and experimental data the optimum mass composition, allowing to obtain electrical porcelain products with high specific properties at 1200 °C were developed.

Keywords: electrotechnical porcelain, feldspat materials, pyrophyllite, mullite formation, planning of experiment

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

АВТОКОЛИВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ ПОДРІБНЕННЯ В БАРАБАННИХ МЛИНАХ

Розглянуто явище самозбудження автоколивань завантаження в робочій камері барабанного млина. З'ясовано вплив швидкості обертання на амплітуду коливань. Оцінено вплив автоколиваних процесів на продуктивність та енергетичну ефективність помелу.

Ключові слова: барабанний млин, внутрішньокамерне завантаження, автоколивання, самозбудження, швидкість обертання, амплітуда коливань, подрібнюваний матеріал, демпфуючий вплив, ефективність помелу.

Основним обладнанням багато- та малотоннажного тонкого подрібнення твердих матеріалів залишаються барабанні млини. Головним недоліком таких млинів є низький механічний коефіцієнт корисної дії робочого процесу, внаслідок високих питомих витрат енергії – до 40 – 60 кВт·год./т. Це зумовлено порівняно низькою інтенсивністю циркуляції в камері обертового барабана молольного завантаження, оскільки значна його частина є пасивною і не приймає участі у подрібненні. Активізувати внутрішньокамерне завантаження можна шляхом самозбудження його автоколивань.

Було одержано умову стійкості руху завантаження в камері обертового барабана [1]. Крім дилатансії завантаження, одним з чинників нестійкості руху є демпфуючий вплив подрібнюваного матеріалу на взаємодію молольних тіл, що підвищує час контактування подрібнюючих елементів і спричинює автоколивання всього завантаження.

Проте нез'ясованими залишаються факт самозбудження автоколивань завантаження при традиційних умовах експлуатації барабанних млинів та умови виникнення максимального значення амплітуди таких коливання.

За мету роботи було поставлено встановлення впливу швидкості обертання на амплітуду автоколивань внутрішньомлинного завантаження, що самозбуджуються, а також визначення спричинених цим змін продуктивності та енергоємності процесу подрібнення.

Для визначення умов самозбудження та інтенсивності прояву автоко-

ливань завантаження моделювалось зернистим матеріалом із середнім розміром елементів 2,2 мм. Як подрібнюваний матеріал застосовувався цемент.

© К.Ю. Дейнека, 2014

Було використано барабан із камерою радіусом 106 мм.

Ступінь заповнення камери завантаженням змінювався у межах $\kappa = 0,25 - 0,5$ із кроком 0,05. Ступінь заповнення завантаження частинками подрібнюваного матеріалу становила 0,4, що відповідало повному заповненню цими частинками проміжків між молотковими тілами кульової форми $\kappa_{ml} = 1$. Для візуалізації руху завантаження використовувалась відеозйомка. Фіксувались картини перехідного режиму періодичного руху завантаження під час автоколивальних. Було оброблено біля 100 картин руху.

На рис. 1 – 6 зображено отримані послідовні картини виникнення автоколивального руху завантаження для одного періоду коливальних із мінімальною амплітудою для нижньої біфуркаційної швидкості при $\kappa = 0,25 - 0,5$.

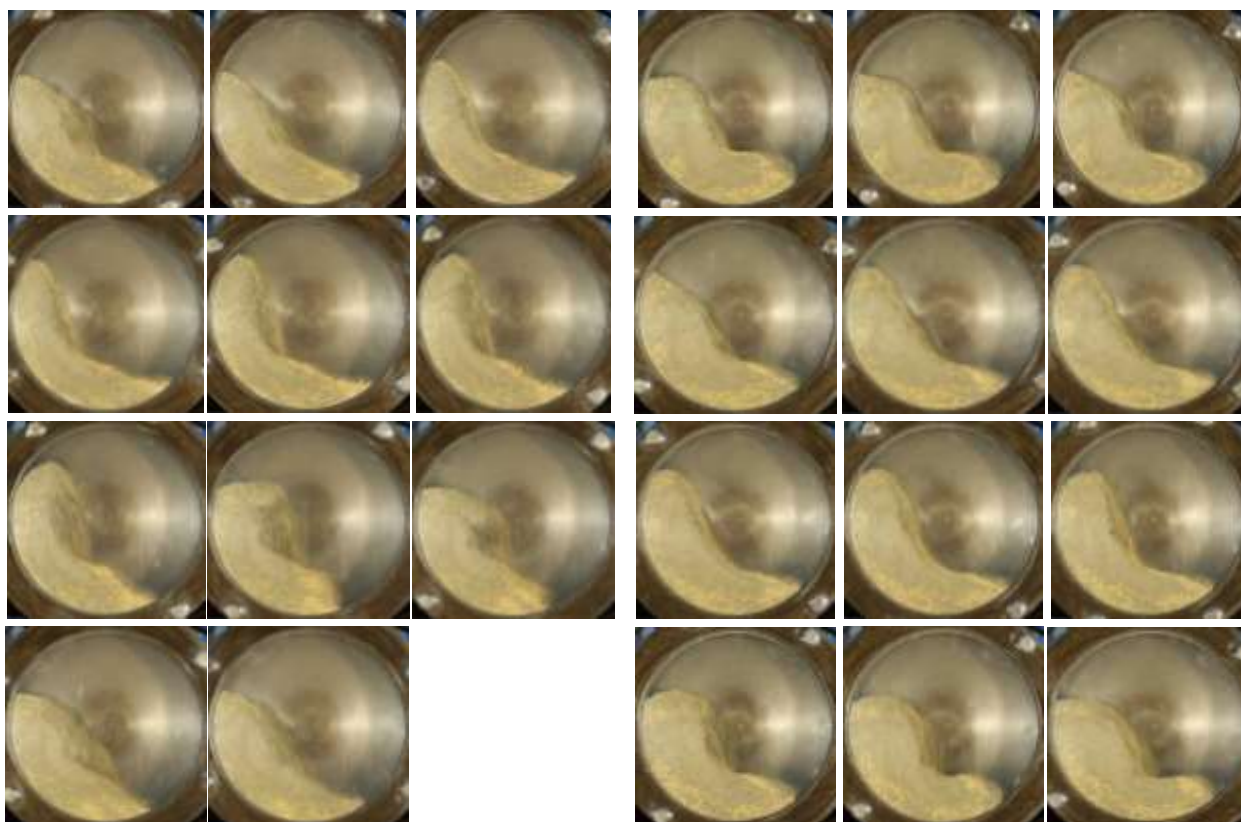


Рис. 1 – Послідовні картини автоколивальних завантаження для $\kappa = 0,25$ при $\psi_{\omega} = 0,4$

Рис. 2 – Послідовні картини автоколивальних завантаження для $\kappa = 0,3$ при $\psi_{\omega} = 0,3$

Виявилось, що нижнє біфуркаційне значення швидкості обертання завантаженого барабана зменшувалось до значення $\psi_{\omega} = 0,3 - 0,4$, яке

було істотно меншим за величину такого значення при малому впливі матеріалу – $\psi_{\omega} = 0,8 - 1,15$ [2]. Натомість перевищення частоти коливань над частотою обертання барабана становила $3,5 - 4$ рази і було суттєво більшим за таке перевищення частоти при незначному впливі матеріалу – лише $1,05 - 1,3$ рази.

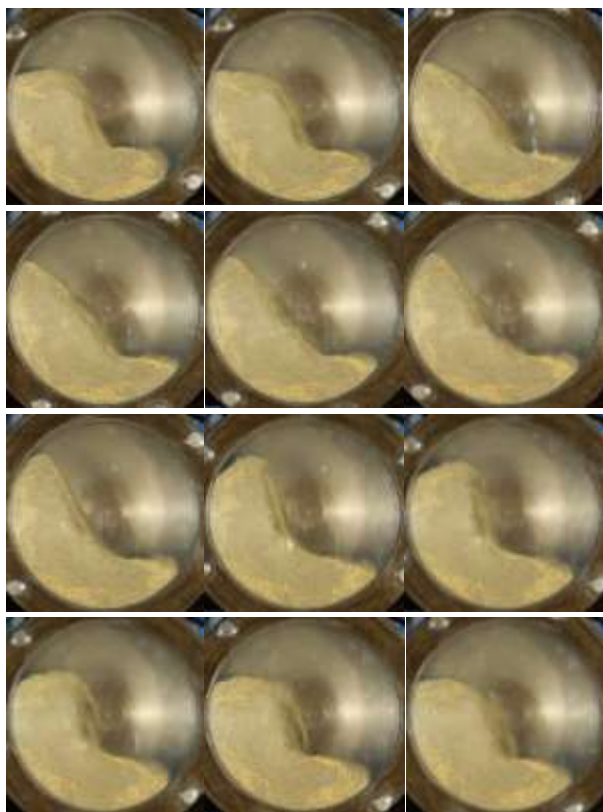


Рис. 3 – Послідовні картини автоколювання завантаження для $\kappa = 0,35$ при $\psi_{\omega} = 0,3$

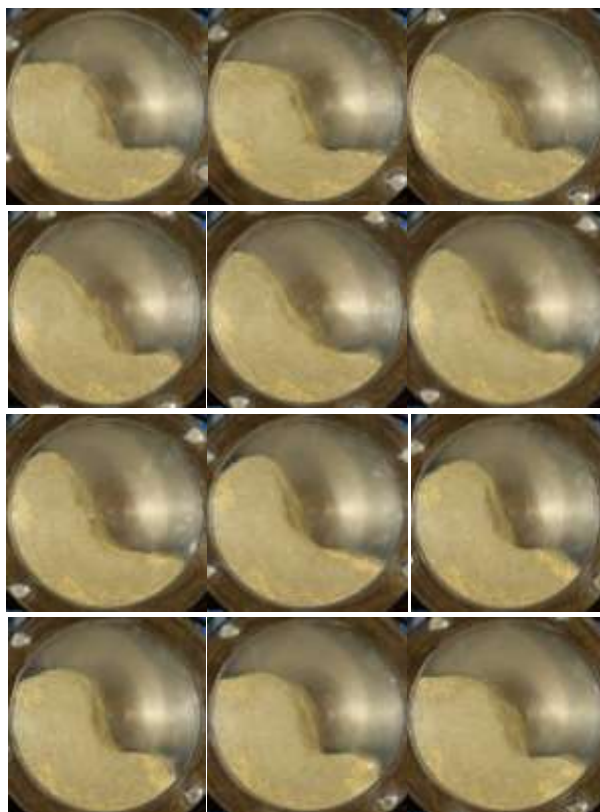


Рис. 4 – Послідовні картини автоколювання завантаження для $\kappa = 0,4$ при $\psi_{\omega} = 0,3$

Було оцінено технологічну ефективність автоколювних процесів помелу. Як молотильні тіла використовувались сталі кульки діаметром $5,5$ мм.

Продуктивність помелу оцінювалась за значенням просіву через контрольне сито № 008, а енергетична ефективність – за питомими витратами енергії при отриманні цього просіву. Чисельне значення зміни продуктивності оцінювалось співвідношеннями Π_M/Π_T , де Π_M та Π_T – продуктивності помелу для модернізованого и традиційного режимів, а зміни питомих витрат енергії – співвідношеннями $E_M/E_T = (N_M/\Pi_M)/(N_T/\Pi_T)$, де E_M та E_T – питомі витрати енергії, N_M та N_T – потужності приводу для цих режимів.

Ступінь заповнення камери завантаженням становила $\kappa = 0,25$. Ступінь заповнення проміжків між молотильними тілами частинками подрібнюваного

матеріалу κ_{mn} становив 0,125, 0,25, 0,375, 0,5, 0,75 та 1. Для традиційного режиму приймалось $\psi_\omega = 0,75$. Тривалість подрібнення становила 30 хвилин.

Результати наведено на рис. 7.

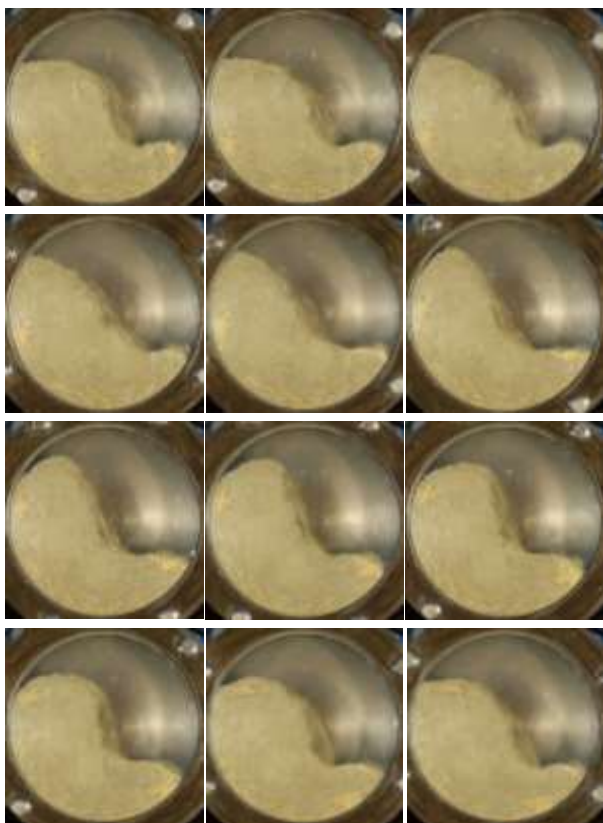


Рис. 5 – Послідовні картини автоколювання завантаження для $\kappa = 0,45$ при $\psi_\omega = 0,3$

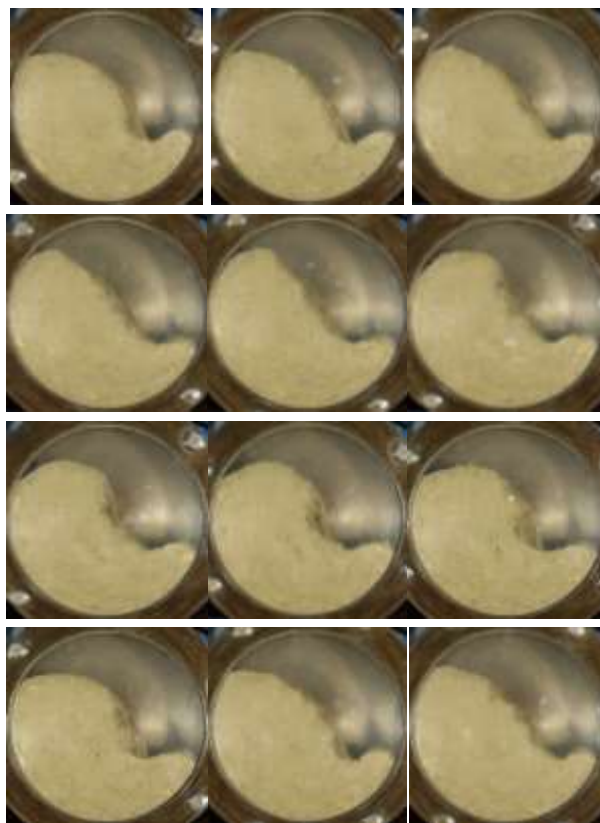


Рис. 6 – Послідовні картини автоколювання завантаження для $\kappa = 0,5$ при $\psi_\omega = 0,4$

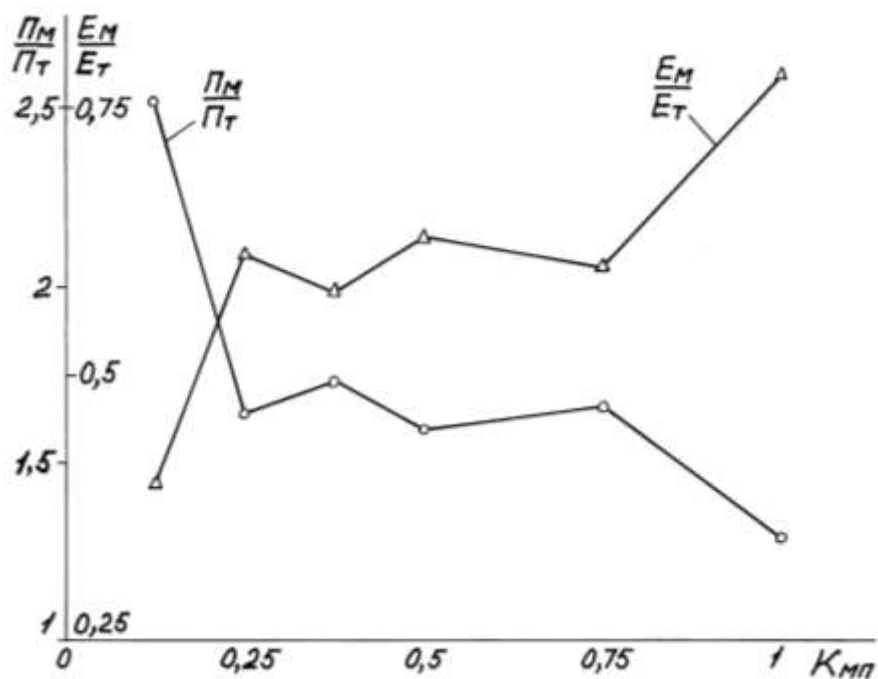


Рис. 7 – Залежності P_M/P_T та E_M/E_T від κ_{mn}

Висновки:

1. Отримані результати засвідчили виникнення явище самозбудження автоколиваний завантаження при експлуатації існуючих барабанних млинів, оскільки вони працюють у швидкісному діапазоні $\psi_{\omega} = 0,7 - 0,85$. Натомість внаслідок обмеженості амплітуди вплив таких коливань на процес помелу є незначним. Для підвищення інтенсивності циркуляції завантаження доцільним є збільшення швидкість обертання до встановлених меж діапазону біфуркаційних значень із максимальною амплітудою пульсацій.

2. Виявилось, що застосування запропонованого автоколивного процесу подрібнення в барабанних млинах, порівняно із традиційним процесом, підвищує продуктивність на 28 – 152 % та знижує питомі витрати енергії на 22 – 60 %. В середньому підвищення продуктивність становило приблизно 25 – 50 %, а зниження питомих витрат енергії – 20 – 40 %. Зі зменшенням вмісту частинок подрібнюваного матеріалу у завантаженні ефективність автоколивального процесу подрібнення за продуктивністю та енергоємністю зростає.

Список літератури: 1. Дейнека К.Ю. Встановлення умов самозбудження пульсацій внутрішньокамерного завантаження барабанного млина / К.Ю. Дейнека // Вісник НТУ «ХПІ». – 2011. – № 50. – С. 72 – 79. 2. Науменко Ю.В. Теоретичні основи робочих процесів машин барабанного типу: монографія / Ю.В. Науменко, К.Ю. Дейнека. – Рівне: НУВГП, 2014. – 531 с.

Referens: 1. Deyneka K.Yu. Vstanovlennya umov samozbudzhennya pul'satsiy vnutrishn'okamernoho zavantazhennya barabannoho mlyna / K.Yu. Deyneka // Visnyk NTU «KhPI». – 2011. – № 50. – S. 72 – 79. 2. Naumenko Yu.V. Teoretychni osnovy robochykh protsesiv mashyn barabannoho typu: monohrafiya / Yu.V. Naumenko, K.Yu. Deyneka. – Rivne: NUVHP, 2014. – 531 s.

Надійшло до редколегії (Received by the editorial board) 28.07.14

УДК 621.926.5:539.215:531.36

Автоколивальні процеси подрібнення в барабанних млинах / К.Ю. ДЕЙНЕКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 24 – 29. – Бібліогр.: 2 назв. – ISSN 2079-0821.

Рассмотрено явление самовозбуждения автоколебаний загрузки в рабочей камере барабанной мельницы. Выяснено влияние скорости вращения на амплитуду колебаний. Оценено влияние автоколебательных процессов на производительность и энергетическую эффективность помола.

Ключевые слова: барабанный мельница, внутрикамерная загрузки, автоколебания, самовозбуждение, скорость вращения, амплитуда колебаний, измельчаемый материал, демпфирующее влияние, эффективность помола.

The oscillating grinding process in tumbling mill / K.Yu. DEJNEKA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 24 – 29. – Bibliogr.: 2 names. – ISSN 2079-0821.

The phenomenon of filling pulsations self-oscillations in tumbling mill working chamber is considered. The effect of rotational speed on the amplitude of oscillation is found. The influence self-oscillations processes for performance and energy efficiency of grinding is estimated.

Keywords: tumbling mill, intrachamber filling, self-oscillations, self-excitation, rotational speed, vibration amplitude, grind material, damping effect, the efficiency of grinding.

УДК 546.650 : 541.123.3

О.Г. ДРЮЧКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,

Д.О. СТОРОЖЕНКО, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,

Н.В. БУНЯКІНА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава,

І.О. ІВАНИЦЬКА, канд. хім. наук, доц., ПНТУ, Полтава

ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ І ФАЗОУТВОРЕННЯ У НІТРАТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМАХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ЛІТІЮ

Із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів авторами вивчено природу й закономірності хімічної взаємодії структурних компонентів, гетерогенних рівноваг (25 – 100 °С) у потрійних водно-сольових системах нітратів рідкісноземельних елементів (РЗЕ) і літію. Виявлена низка особливостей і закономірностей у їх сукупній поведінці.

Ключові слова: рідкісноземельні елементи; літій; нітрати; комплексоутворення; водно-сольові системи; властивості.

Вступ. Підвищена увага до складних оксидів зі структурою дефектного перовскіта ((La,Li)TiO₃, (La_(2/3-x)Li_{3x}V_(4/3-2x)M₂O₆ (V – вакансія; M – Nb, Ta)) [1 – 5] і на основі граната Li₅La₃M₂O₁₂ (M – Nb, Ta) [6, 7] зумовлена особливістю А-дефіцитної кристалічної решітки: наявністю у базових структурах достатньої кількості вакансій, що забезпечують вільну міграцію носіїв заряду – іонів літію, і каналів провідності, по яких здійснюється іонне транспортування. Ці особливості структур відкривають широкі можливості модифікування властивостей складних оксидів, оснований на катіонних заміщеннях і формуванні вакансій у катіонній чи аніонній підрешітках, з метою досягнення високої іонної провідності й швидкого іонного транспортування.

Дослідженнями також встановлено, що частковими гетеровалентними заміщеннями у підрешітці рідкісноземельних елементів можна впливати на фононний спектр [1].

© О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна, І.О. Іваницька, 2014

Це дозволяє в межах однієї структури і близького хімічного складу змінювати властивості матеріалів від іонних провідників до ультрависокочастотних (НВЧ) діелектриків і сегнетоелектриків-напівпровідників [8].

Реалізація вказаного підходу дозволяє створення літій-провідних матеріалів з високою провідністю при кімнатній температурі ($\sigma \sim 10^{-3}$ См/см), використання подібних систем як твердих електролітних мембран, електродів у перезаряджаючих літієвих акумуляторах й електрохромних пристроях, в електрохімічних сенсорах [5], а також розроблення на їх основі матеріалів [8], що характеризуються відносно високими значеннями діелектричної проникності, електричної добротності, термостабільності електрофізичних властивостей у НВЧ діапазоні, для елементів і приладових структур сучасних систем телекомунікації. Літій-провідні складні оксиди мають складну структуру, а синтез таких нанокристалічних матеріалів є складною науково-технологічною проблемою.

Нині для запобігання літієвих втрат і відтворення монофазних зразків з регульованою упорядкованістю катіонів і вакансій у кристалографічних позиціях структур перовскітів розробляють низькотемпературні методи «м'якої хімії» з використанням рідких багатокомпонентних нітратних систем [9, 10]. Механізм формування наночастинок у таких умовах із фізико-хімічної точки зору достатньо складний і може включати процеси, що протікають паралельно – гідратації (сольватації), асоціації, комплексоутворення, утворення й трансформування гетерофаз, закономірності перебігу яких мало вивчені.

Наявні відомості щодо стану і можливих напрямів удосконалення технологій створення оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів, способів активації процесів; існуючі вимоги до їх стабільності й відтворюваності властивостей ініціювали проведення нашого дослідження.

Метою цієї роботи є фундаментальні дослідження кооперативних процесів, які протікають при одержанні оксидних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів на підготовчих стадіях з використанням нітратів елементів різної електронної структури, та знаходження можливих прийомів впливу на рідкофазні і твердофазні системи, оснований на термічній активації реагентів, з метою відтворення їх структурно-чутливих характеристик.

Постановка завдання. Для оцінки можливості керування вказаними

процесами й одержання матеріалів із заданими властивостями із застосуванням комплексу фізико-хімічних методів потрібно:

а) вивчити хімічну взаємодію, фазові рівноваги у модельних водно-сольових системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{Y}, \text{La} - \text{Lu}$) в інтервалі $25 - 100^\circ\text{C}$;

б) побудувати політермічні діаграми розчинності систем. Визначити концентраційні й температурні межі кристалізації вихідних речовин і виявлених комплексних сполук;

в) з'ясувати оптимальні умови росту і провести синтез координаційних нітратів рідкісноземельних елементів і літію, вивчити їх властивості та підтвердити індивідуальність;

г) установити закономірності залежності числа, складу, властивостей координаційних нітратів, що утворюються у досліджуваних системах, від природи іону Ln^{3+} -комплексоутворювача, умов утворення.

Експериментальна частина. Для з'ясування характеру хімічної поведінки структурних компонентів і фазових рівноваг у досліджуваних водно-сольових системах – прекурсорах багатокомпонентних РЗЕ-вмісних функціональних матеріалів ізотермічно, в температурному діапазоні існування розчинів у повних концентраційних співвідношеннях використано метод розчинності і методика, описана в попередній нашій публікації [11].

Хімічний аналіз рідких і твердих фаз проводили на вміст іонів Ln^{3+} й азоту. Кількість лантаню визначали трилометрично за наявності ксилеолового оранжевого в ацетатному буферному розчині, азот – методом відгонки і по сухому залишку. Уміст солі літію розраховували за різницею, виходячи із загального вмісту нітратів. Отримані результати для окремих складових аналізу перераховували на склад солей і потім наносили на діаграми розчинності.

Ідентифікацію подвійних солей, виявлених у системах, проводили за методом Скрейнемакерса, хімічним та кристалооптичним методами аналізу. Синтезовані сполуки досліджували також пікнометричним, мікрофотографічним, термографічним, ІЧ спектроскопічним, рентгенофазовим і рентгеноструктурним методами.

Результати та їх обговорення. Одержані експериментальні дані з вивчення систем узагальнені, зведені в таблиці 1а, 1б та використовуються для графічної інтерпретації результатів дослідження (див. рисунок політерми розчинності $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} - \text{La} - \text{Nd}$)).

В інтервалі 25 – 100 °С між структурними компонентами виявлені обмінні взаємодії з утворенням нових аніонних координаційних сполук лантаноїдів. Вивчено їх кількість (чотири), склад, можливі види сполук, концентраційні межі кристалізації фаз, що співіснують у конкретних системах, характер їх розчинності, побудовані фазові діаграми розчинності. Концентраційним межах насичених розчинів, із яких виділяються координаційні нітрати Ln, відповідають склади нонваріантних точок відповідних ізотерм розчинності. Усі вони синтезовані у монокристалічному вигляді. Підтверджено їх індивідуальність та проведено системне вивчення низки їх властивостей.

Таблиця 1а – Умови утворення літєвих подвійних нітратів лантаноїдів церієвої підгрупи у системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln – La – Sm) при 25 – 100 °С

t, °С	Системи			Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %				
	Точки ізотерм			La	Ce	Pr	Nd	Sm
25	A ₁	Розчинність LiNO_3 , мас. %	47,66					
	B ₁ ^I	Фігуративна (евтонічна) точка	LiNO_3	31,92	31,09	35,84	35,45	31,94
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	31,86	32,03	26,65	28,07	30,07
	B ₁ ^{II}	Фігуративна точка	LiNO_3	19,54	20,49	24,13	28,28	
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	47,96	47,08	41,69	37,63	
C ₁	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		58,92	59,05	59,01	58,89	59,22	
50	A ₂	Розчинність LiNO_3 , мас. %	63,80					
	B ₂	Евтонічна точка	LiNO_3	23,29	22,87	21,93	21,48	24,90
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,61	53,89	54,28	54,35	46,96
C ₂	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, мас. %		65,79	66,62	66,64	66,16	65,59	
100	A ₃	Розчинність LiNO_3 , мас. %	67,28					
	D ₁	Перехідна (евтонічна) точка	LiNO_3	27,11	26,84	24,09	24,03	17,56
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	53,35	54,35	54,66	54,68	67,31
	Сполука F ₁	Співвідношення компонентів *		3 : 2 : 3	3 : 2 : 3	3 : 2 : 3	3 : 2 : 3	
			Характер розчинності		конгр.	конгр.	конгр.	конгр.
	G	Евтонічна точка	LiNO_3	9,92	9,76	8,73	9,68	
$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$			71,03	71,45	72,20	72,51		

* Перша цифра вказує кількість молекул нітрату літію, друга – кількість молекул нітрату рідкісноземельного елемента, третя – кількість молекул води.

У досліджених водно-сольових системах нітратів літію і рідкісноземель-

них елементів церієвої підгрупи виявлені поля кристалізації: – вихідних нітратів:

1) літію (кристалогідрату $\text{LiNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ до $t \sim 30^\circ\text{C}$, безводного LiNO_3 при $t > 30^\circ\text{C}$)

2) лантаноїдів La – Sm (гексагідрату $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ при $t < 68^\circ\text{C}$, при вищих температурах – кристалогідратні форми вказаних лантаноїдів не стійкі і перебувають у рідкому стані);

3) виявленого вперше координаційного нітрату $\text{Li}_3[\text{Ln}(\text{NO}_3)_9] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Ln – La – Nd, конгурентно розчинного у воді), що виділяється із розчинів при $t > 65^\circ\text{C}$. (Вірогідно, що область існування такої ж сполуки у самарієвій системі в ізотермічному перерізі 100°C дуже вузька).

Таблиця 16 – Дані з вивчення фазових рівноваг у системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln – Y, Gd – Lu) при 25, 50, 100°C

t, °C	Системи		Склад точок на фазовій діаграмі, мас. %									
	Точки ізотерм		Y	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
25	A ₁	Розчинність LiNO_3 , мас. %	47,7									
	B ₁	Евтонічна точка	LiNO_3	31,4	32,7	31,8	31,9	31,3	31,4	25,9	19,2	18,8
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	30,6	30,5	32,5	33,5	34,4	34,5	41,4	51,6	53,2
C ₁	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %	59,2 6	59,5 5	60,2 5	62,4 5	65,2 5	66,1 5	68,2 5	70,1 4	71,7 4		
50	A ₂	Розчинність LiNO_3 , мас. %	63,8									
	B ₂	Евтонічна точка	LiNO_3	31,2	38,1	33,6	34,5	33,8	32,3	21,6	22,4	22,6
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	40,7	37,3	38,4	39,5	43,3	45,2	53,7	56,5	56,9
C ₂	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %	63,9 6	65,7 5	66,4 5	67,7 5	69,0 5	70,4 5	73,0 5	75,2 4	76,3 4		
100	A ₃	Розчинність LiNO_3 , мас. %	67,3									
	B ₃	Евтонічна точка	LiNO_3	16,8	15,9	16,2	16,3	16,2	16,5	16,2	15,3	15,0
			$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$	64,5	67,9	68,3	68,9	68,5	67,0	67,5	68,9	69,0
C ₃	Розчинність $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ і його гідратність у твердій фазі, мас. %				74,8 4	75,9 4	75,3 4	76,1 4	81,3 4	81,6 3		

Для РЗЕ ітрієвої підгрупи характерне існування полів кристалізації тільки вихідних речовин з різною гідратною стійкістю; системи Y, Gd – Lu явля-

ються евтонічного типу.

Розрив $B_1^I - B_1^{II}$ у середній частині ізотерм розчинності (25 °С) потрійних систем La – Sm демонструє знаходження об’єктів дослідження у даній області концентраційних співвідношень компонентів у рідкому стані за рахунок виділення сумішшю гідратованих нітратів літію й лантаноїду кристалізаційної води у кількості, достатній для розчинення «твердого залишку».

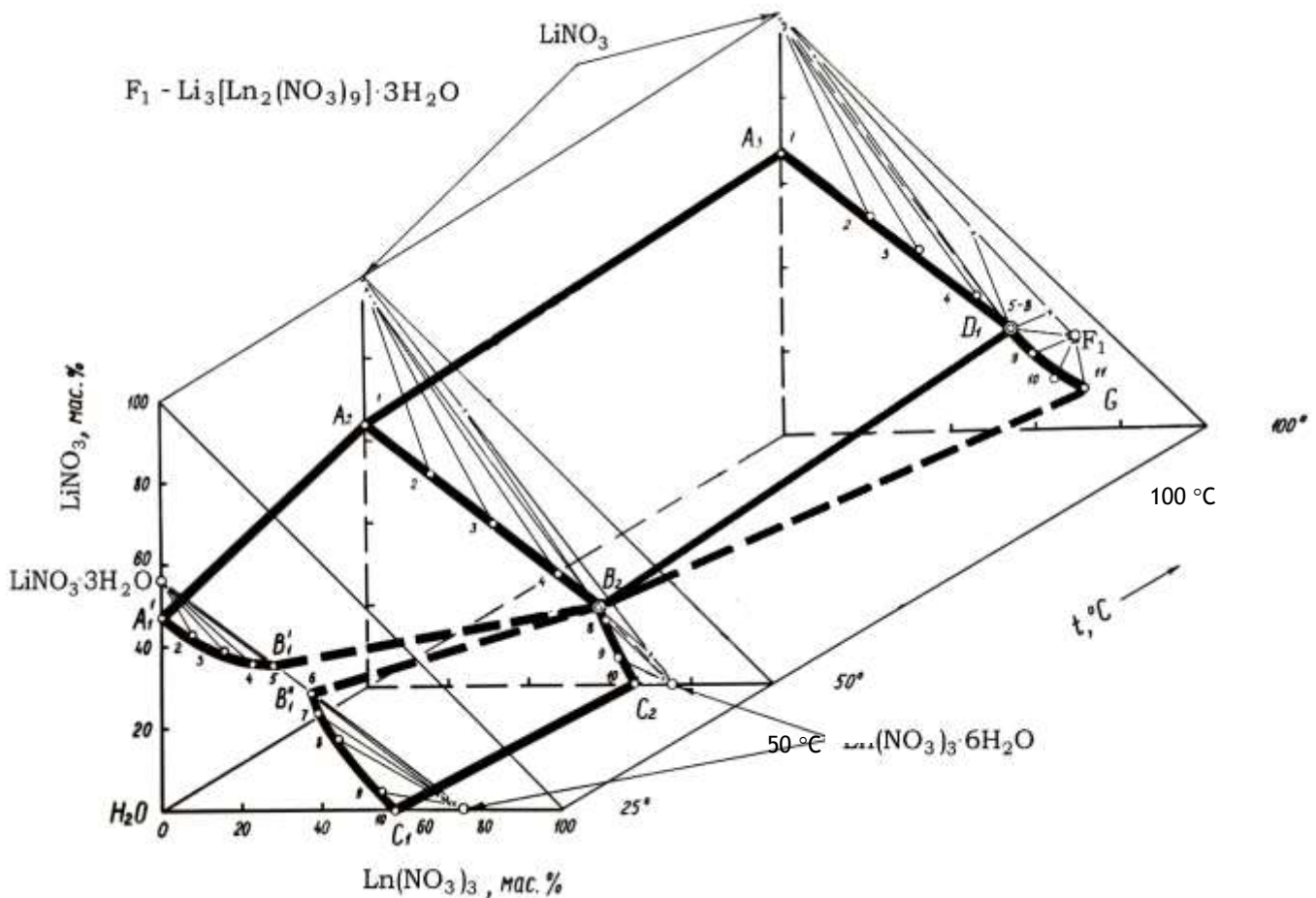


Рис. 1 – Політерма розчинності системи $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln – La – Nd)

Висновки.

У водно-солевих системах $\text{LiNO}_3 - \text{Ln}(\text{NO}_3)_3 - \text{H}_2\text{O}$ (Ln – Y, La – Lu) у температурному інтервалі існування розчинів (25 – 100 °С) встановлені складні процеси взаємодії між їх структурними компонентами у напрямку утворення аніонних комплексів Ln^{3+} .

Механізм комплексоутворення можна пояснити з позицій конкуруючих заміщень молекул води у найближчому оточенні Ln^{3+} на NO_3^- -групи та впливу на ці процеси природи центрального атома Ln^{3+} -комплексоутворювача, розупорядковуючої дії на структуру розчинів наявних однозарядних катіонів

Li^+ , концентрації та характеру теплового руху структурних елементів.

У системах виявлено відмінності у комплексоутворюючій здатності елементів церієвої та ітрієвої підгруп, а також серед РЗЕ всередині першої підгрупи; значний вплив теплового фактору на вказані процеси, існування енергетичного бар'єру та необхідність певної енергії активації для здійснення таких перетворень, їх стадійність, існування низки проміжних фаз; з'ясовано, що з нагріванням лабільність заміщень вода – NO_3^- -аніон в оточенні Ln^{3+} збільшується, стійкість нових координаційних форм й утворюваних ними нових фаз зростає.

Список літератури: 1. Белоус А.Г. Некоторые тенденции развития функциональных материалов на основе сложных оксидных систем / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 2. Zhang Q. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte / [Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan et al.] // Chem. Com. – 2014. – Vol. 50. – P. 5593 – 5596. 3. Гавриленко О.М. Літій-провідні матеріали на основі ніобатів і танталатів лантану: синтез, структура, властивості / О.М. Гавриленко // Укр. хим. журн. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 31 – 34. 4. Гавриленко О.М. Кристалохімічні особливості та властивості Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -заміщених ніобатів лантану і структурою дефектного перовскіту / О.М. Гавриленко, О.В. Пашкова, А.Г. Білоус // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 5. Фортальнова Е.А. Литийпроводящие оксиды: синтез, структура, электропроводящие свойства / [Е.А. Фортальнова, О.Н. Гавриленко, А.Г. Белоус и др.] // Рос. хим. журн. – 2008. – Т. LII, № 5. – С. 43 – 51. 6. Chu W-F. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise / W-F. Chu, V. Thangadural, W. Weppner // Ionics. – 2006. – № 12. – P. 1 – 6. 7. Ramzy A. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadural // A. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 2, №. 2. – P. 385 – 390. 8. Белоус А.Г. Сложные оксиды металлов для сверхвысокочастотных и высокопроницаемых диэлектриков / А.Г. Белоус // Укр. хим. журн. – 2008. – Т. 74, № 1. – С. 3 – 21. 9. Jena H. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0,5}\text{Li}_{0,5}\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / H. Jena, K.V. Govindan Kutty // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. – P. 4737 – 4748. 10. Дрючко О.Г. Фізико-хімічні аспекти використання РЗЕ-вмісних нітратних систем при синтезі конструкційної і функціональної кераміки / [О.Г. Дрючко, Д.О. Стороженко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Зб. наукових праць ВАТ «УкрНДІВ ім. А.С. Бережного». – 2010. – № 110. – С. 58 – 63. 11. Стороженко Д.О. Вплив радіуса катіона лужного металу, природи аніона і температурного фактору на утворення подвійних солей у $\text{MA} - \text{GdA} - \text{H}_2\text{O}$ ($\text{M} - \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$; $\text{A} - \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$) / [Д.О. Стороженко, О.Г. Дрючко, Н.В. Бунякіна та ін.] // Вісник НТУ „ХПІ”. – 2012. – № 59. – С. 121 – 126.

Referens: 1. Belous A.G. Nekotorye tendencii razvitija funkcional'nyh materialov na osnove slozhnykh oksidnyh sistem / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2009. – Т. 75, № 7. – С. 3 – 14. 2. Zhang Q. A facile method for the synthesis of the $\text{Li}_{0,3}\text{La}_{0,57}\text{TiO}_3$ solid state electrolyte / [Q. Zhang, N. Schmidt, J. Lan et al.] // Chem. Com. – 2014. – Vol. 50. – P. 5593 – 5596. 3. Havrylenko O.M. Lityi-providni materialy na osnovi niobativ i tantalativ lantanu: syntez, struktura, vlastyvoli / O.M. Havrylenko // Ukr. khym. zhurn. – 2004. – Т. 70, № 9. – С. 31 – 34. 4. Havrylenko O.M. Krystalokhimichni osoblyvosti ta vlastyvoli Li^+ , $\{\text{Na}^+, \text{K}^+\}$ -zamishchenykh niobativ lantanu i strukturoyu defektnoho perovskitu / O.M. Havrylenko, O.V. Pashkova, A.H. Bilous // Ukr. khym. zhurn. – 2005. – Т. 71, № 8. – С. 73 – 77. 5. Fortal'nova E.A.

Litijprovodjashhie oksidy: sintez, struktura, jelektroprovodjashhie svojstva / [E.A. Fortal'nova, O.N. Gavrilenko, A.G. Belous i dr.] // Ros. him. zhurn. – 2008. – T. LII, № 5. – S. 43 – 51. **6.** Chu W-F. Ionics – a key technology for our energy and environmental needs on the rise / W-F. Chu, V. Thangadural, W. Weppner // Ionics. – 2006. – №. 12. – P. 1 – 6. **7.** Ramzy A. Tailor-Made Development of Fast Li Ion Conducting Garnet-Like Solid Electrolytes / A. Ramzy, V. Thangadural // A. Chem. Soc. – 2010. – Vol. 2, №. 2. – P. 385 – 390. **8.** Belous A.G. Slozhnye oksidy metallov dlja sverhvysokochastotnyh i vysokopronicaemyh dijelektrikov / A.G. Belous // Ukr. him. zhurn. – 2008. – T. 74, № 1. – S. 3 – 21. **9.** Jena H. Studies on the ionic transport and structural investigations of $\text{La}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{TiO}_3$ perovskite synthesized by wet chemical methods and the effect of Ce, Zr substitution at Ti site / H. Jena, K.V. Govindan Kutty // J. Mater. Sci. – 2005. – Vol. 40. – P. 4737 – 4748. **10.** Dryuchko O.H. Fyzyko-khimichni aspekty vykorystannya RZE–vmsnykh nitratnykh system pry syntezi konstruksiyanoi i funktsional'noi keramiky / [O.H. Dryuchko, D.O. Storozhenko, N.V. Bunyakina ta in.] // Zb. naukovykh prats' VAT «UkrNDIV im. A.S. Berezhnoho». – 2010. – № 110. – S. 58 – 63. **11.** Storozhenko D.O. Vplyv radiusa kationa luzhnoho metalu, pryrody aniona i temperaturnoho faktor na utvorennja podviynykh soley u MA – GdA – H_2O (M – Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; A – SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^-) / [D.O. Storozhenko, O.H. Dryuchko, N.V. Bunyakina ta in.] // Visnyk NTU „KhPI”. – 2012. – № 59. – S. 121 – 126.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 10.06.14

УДК 546.650 : 541.123.3

Хімічна взаємодія і фазоутворення у нітратних водно-солевих системах рідкісноземельних елементів і літію // О.Г. ДРЮЧКО, Д.О. СТОРОЖЕНКО, Н.В. БУНЯКІНА, І.О. ІВАНИЦЬКА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 29 – 36. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

С применением комплекса физико-химических методов авторами изучены природа и закономерности химического взаимодействия структурных компонентов, гетерогенные равновесия (25 – 100 °С) в тройных водно-солевых системах нитратов редкоземельных элементов (РЗЭ) и лития. Выявленный ряд особенностей и закономерностей в их совместном поведении.

Ключевые слова: редкоземельные элементы; литий; нитраты; комплексообразование; водно-солевые системы; свойства.

UDC 546.650 : 541.123.3

Chemical interactions and phase formation in nitrating water-salt systems, rare earth elements and lithium / O.G. DRYUCHKO, D.O. STOROZHENKO, N.V. BUNYAKINA, I.O. IVANYTSKA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 29 – 36. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

Using the complex of physical-chemical methods authors studied the nature and regularities of chemical interaction of the structural components and heterogeneous equilibrium (25 – 100 °С) in ternary water-salt systems of rare-earth elements (REE) and lithium nitrates. A number of peculiarities and regularities of their combined interaction have been found.

Key words: rare earth element; lithium; nitrates; chelating; water-salt systems; properties.

УДК 60; 61; 614; 629

В.А. ЗАВАДСКИЙ, инж., ОНМА, Одесса

ТЕЛЕМЕДИЦИНА ДЛЯ ОХРАНЫ ТРУДА И ПРОФИЛАКТИКИ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ

Телемедицина как комплекс организационных, финансовых, правовых, технических и медицинских мероприятий позволяет обеспечить общедоступность медпомощи и единый стандарт качества с помощью использования информационных и телекоммуникационных технологий. Возможности телемедицины позволяют уже на современном уровне своего развития значительно расширить сферу своего применения. Эти возможности основаны на достижениях последних лет в области радиоэлектроники, программирования, информационных технологий и баз данных. Охрана труда и профилактика профессиональных заболеваний органично сочетаются с возможностями телемедицины в едином мощном программно-аппаратном комплексе.

Ключевые слова: базы данных, биотехнологии, информационные технологии, охрана труда, программирование, программно-аппаратный комплекс, профилактика профессиональных заболеваний, радиоэлектроника, телемедицина, техника средств транспорта.

Введение. Чем дольше не оказывается медицинская помощь больному, тем дороже ее оказать в дальнейшем. И это константа – запущенные болезни в 10 раз дороже лечить, чем можно это было сделать на начальных стадиях болезни. Ну и понятно, что уже просто не всегда можно будет спасти человека. Поэтому очень важно играть все время на упреждение и максимально приближать квалифицированную помощь непосредственно к пациенту, туда, где он находится.

Понятие «телемедицина» значительно расширилось за последние годы. На сегодняшний день телемедицина представляет собой комплекс организационных, финансовых, правовых, технических и медицинских мероприятий.

Телемедицина позволяет обеспечить общедоступность медпомощи и единый стандарт качества с помощью использования информационных и телекоммуникационных технологий.

Данные обследования пациента непосредственно с места, где он лечится, передаются в вышестоящее медицинское учреждение, где находятся более квалифицированные специалисты, которые могут лечащему врачу или медицинскому работнику оказать соответствующую консультационную под-

держку, поставить правильный диагноз и дать соответствующие рекомендации.

© В.А. Завадский, 2014

Оборудование «на месте» собирает данные об обследовании – рентгеновские снимки, томограммы, лабораторные анализы, функциональную диагностику, УЗИ – результаты всех обследований, которые проводятся с пациентом. И эти данные в исходном виде – не описания, сделанные врачом ужасным, как водится, почерком, а именно первичные результаты обследований без каких-либо искажений нужно передать более квалифицированным коллегам. Это первая часть телемедицинской системы – сеть телемедицинских консультационно-диагностических центров в стационарных медицинских учреждениях всех уровней, которая позволяет консультировать в сложных клинических случаях.

Постановка задачи. Анализируя цели и задачи таких отраслей народного хозяйства как охрана труда и, связанная с ней, профилактика профессиональных заболеваний приходим к заключению, что основным звеном есть здоровье человека как сотрудника и работника. Вопросы качества и количества здоровья человека относятся к прерогативе медицины как отрасли и министерству здравоохранению как основному управляющему звену этой системы.

Рассмотрению подлежат технические вопросы обеспечения получения, передачи, накопления и обработки полученной информации о качестве и количестве здоровья человека. Перечень возможных медицинских параметров достаточно полно и скрупулёзно описан в различной медицинской литературе. Эти наработки могут и должны служить входными параметрами для определения тезауруса определений данной технической задачи.

Другими словами следует сформировать техническое задание для выполнения комплексной межотраслевой научно-исследовательской работы в заданном направлении: Телемедицина для охраны труда и профилактики профессиональных заболеваний. Идея этой научной работы не нова, многие вопросы поднимались в разное время в различных организациях, например, государственном предприятии «научно – исследовательский институт медицины транспорта» (сокращенно ГП НИИ МТ) в г. Одессе. В этом профильном институте Министерства здравоохранения Украины решаются вопросы охраны труда и профилактики профессиональных заболеваний, что нашло отражение в недавно созданном отделе профилактики профессиональных за-

болеваний.

Основные теоретические, организационные и технические проблемы телемедицины, а также систематизация теоретических и практических разделов приведены в различной литературе.

В настоящее время уровень развития радиоэлектроники, микроэлектроники, программирования, информационных технологий, баз данных позволяют создавать программно-аппаратные комплексы телемедицины. Например, Киевский институт безопасности жизнедеятельности уже работает в направлении создания программно-аппаратных комплексов экспресс-анализа функционального состояния водителей во время предрейсовых осмотрах.

Взаимодействия информационных систем и баз данных при обеспечении медицинских услуг для правильного моделирования и построения архитектуры таких комплексов, особенности решения технических вопросов телемедицины, вопросы и перспективы развития телемедицины рассматривались в моих работах ранее.

Телемедицина в близком будущем станет основным и общедоступным инструментом для контроля качества и количества своего здоровья каждым человеком, так сказать, инструментом биотехнологии здоровья. Словосочетания «база данных своего здоровья», «дневник личного здоровья» или «архив здоровья» расширят и дополнят понятие «телемедицина». Другими словами, используя термины радиоэлектроника, телемедицина это положительная обратная связь в биотехнологии здоровья.

Выводы:

Возможности использования телемедицины, новых информационных технологий, достижений техники, построение архитектуры взаимодействия и построение организации органично сочетаются с целями и задачами охраны труда и профилактики профессиональных заболеваний.

Технические решения в сфере расширения функциональных возможностей и организации применения программно-аппаратных комплексов телемедицины в области охраны труда и профилактики профессиональных заболеваний позволяет оптимизировать принятие решений и упростить задачи прогнозирования.

Создание программно-аппаратного комплекса телемедицины с расширенными возможностями для смежных отраслей на современном уровне

развития радиоэлектроники, программирования, информационных технологий и баз данных представляет собой техническую задачу.

Сложность решения этой технической задачи соответствует настоящему уровню развития общества. Основная сложность решения поставленной задачи заключается в понимании взаимосвязей и координации действий, в четком и слаженном решении вопросов смежных технических сферах приложения, построение общественных взаимоотношений на более высоком уровне и новых информационных технологий.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 17.08.14.

УДК 60; 61; 614; 629

Телемедицина для охорони праці та профілактики професійних захворювань / В.А. ЗАВАДСЬКИЙ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 37 – 40. – ISSN 2079-0821.

Телемедицина як комплекс організаційних, фінансових, правових, технічних і медичних заходів дозволяє забезпечити загальнодоступність медичної допомоги та єдиний стандарт якості за допомогою використання інформаційних та телекомунікаційних технологій. Можливості телемедицини дозволяють вже на сучасному рівні свого розвитку значно розширити сферу свого застосування. Ці можливості засновані на досягненнях останніх років в області радіоелектроніки, програмування, інформаційних технологій і баз даних. Охорона праці та профілактика професійних захворювань органічно поєднуються з можливостями телемедицини в єдиному потужному програмно-апаратному комплексі.

Ключові слова: бази даних, біотехнології, інформаційні технології, охорона праці, програмування, програмно-апаратний комплекс, профілактика професійних захворювань, радіоелектроніка, телемедицина, техніка засобів транспорту.

UDC 60; 61; 614; 629

Telemedicine for labour protection and prevention of professional diseases / V.A. ZAVADSKIY // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekologiya). – P. 37 – 40. – ISSN 2079-0821.

Telemedicine as a set of institutional, financial, legal, technical and medical measures ensures accessibility of medical care and a single standard of quality through the use of information and telecommunication technologies. Up-to-date possibilities of telemedicine already allow the development considerably to extend the sphere of the application. These possibilities are based on achievements of recent years in the area of radio electronics, programming, informative technologists and databases. Protection of labour and prevention of professional diseases organically combine with possibilities of telemedicine in a high-powered software and hardware complex. Telemedicine in the near future and will be a key tool for public control of quality and quantity of their health every person positive feedback biotechnology health.

The phrase "database of your health", "personal health diary" or "archives of health" will expand and complement the concept of "telemedicine."

Keywords: biotechnologies, databases, information technology, labour protection, programming, prevention of professional diseases, radio electronics, software and hardware complex, telemedicine, technique of transport facilities.

УДК 539.217.1+546.831

М.В. КАЛИНИНА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Л.В. МОРОЗОВА, канд. хим. наук, ст. научн. сотр., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Т.Л. ЕГОРОВА, асп., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

Н.Ю. КОВАЛЬКО, асп., ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия,

О.А. ШИЛОВА, д-р хим. наук, зав. лаб. неорг. синтеза, ИХС РАН, Санкт-Петербург, Россия

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Пористая керамика получена различными методами: наиболее распространенным методом - с помощью порообразующей выгорающей добавки в виде активированного угля и методом структурного выщелачивания химически неустойчивой фазы кислотой или щелочью. В результате использования выгорающей добавки в качестве порообразователя была получена поровая структура с бимодальным распределением пор (макро- и мезопоры) со средним размером пор ~ 1000 нм, открытая пористость – 45 %. С использованием метода структурного выщелачивания получены каналообразные поры (мезопоры) с диаметром 10 – 50 нм, открытая пористость – 35 %.

Ключевые слова: порообразователь, поровая структура, открытая пористость, ксерогель, мезо- и макропоры.

Введение. К пористым материалам в последнее время обращено повышенное внимание исследователей. Это объясняется широким спектром областей применения материалов с развитой структурой пор: фильтры для очистки и разделения жидкостей и газов, носители катализаторов, электроды и электролиты, топливные элементы, теплоизоляционные конструкции, биокерамические материалы для медицины. Высокие физико-химические и механические свойства оксидных керамических материалов ставят их в приоритетное положение в сравнении с металлами и высокомолекулярными соединениями при разработке пористых керамических композиций. Изучение особенностей создания поровой структуры в керамике представляет несомнен-

ный научный интерес, поскольку в зависимости от различных практических задач распределение пористости по размерам и ее интегральная величина могут варьироваться в широких пределах.

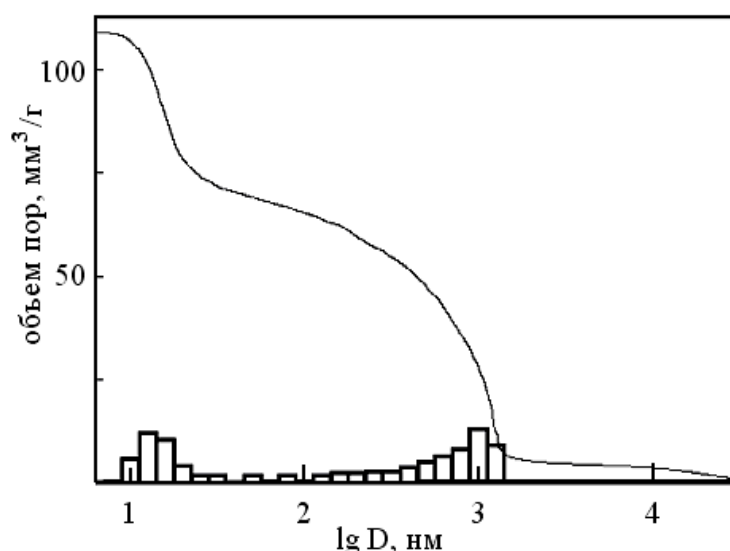
© М.В. Калинина, Л.В. Морозова, Т.Л. Егорова, Н.Ю. Ковалько, О.А. Шилова, 2014

Одним из перспективных материалов для изготовления пористых конструкций является диоксид циркония, стабилизированный в тетрагональной модификации ($t\text{-ZrO}_2$), который характеризуется высокой прочностью и вязкостью разрушения, стойкостью к химически активным средам, коррозионной стойкостью, отсутствием обменных реакций со структурами организма [1 – 4].

Основная часть. Настоящая работа посвящена разработке методов получения пористой керамики $t\text{-ZrO}_2$ в виде высокодисперсного ксерогеля и компактов.

Ксерогель на основе ZrO_2 , стабилизированный 3 мол. % Y_2O_3 , получали методом совместного осаждения гидроксидов с последующим замораживанием образовавшегося осадка при $-25\text{ }^\circ\text{C}$ (24 ч). Быстрое замораживание гидроксидов препятствует взаимодействию частиц осадка между собой и с окружающей средой, сохраняя их в наносостоянии. Методом адсорбции азота (БЭТ) определено, что площадь удельной поверхности синтезированного ксерогеля составляет $230\text{ м}^2/\text{г}$, а диаметр пор лежит в интервале от 3 до 40 нм, то есть порошок ксерогеля является микро- и мезопористым.

Пористые компакты из $t\text{-ZrO}_2$ получали двумя методами: спеканием порошка-прекурсора с порообразующей добавкой (активированный уголь – $\text{C}_{\text{акт.}}$) и методом структурного выщелачивания химически неустойчивой фазы кислотой или щелочью [5 – 7]. Порошки $t\text{-ZrO}_2$ синтезировали методом совместной кристаллизации солей. На рис. 1 представлены результаты



исследования пористой структуры керамики на основе твердого раствора $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ ($1350\text{ }^\circ\text{C}$, 2 ч, 20 % $\text{C}_{\text{акт.}}$) методом ртутной порометрии.

Из рисунка следует, что поровая структура керамики представлена двумя видами пор, которые фор-

Рис. 1 – Распределение пор по размерам в керамике состава $(\text{ZrO}_2)_{0.97}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.03}$ ($\text{C}_{\text{акт.}} = 20\text{ \%}$). Температура спекания – $1350\text{ }^\circ\text{C}$, открытая пористость – 45 %.

мируют два максимума в распределении пор по размерам (бимодальное распределение). Первый максимум с размером пор менее 100 нм обеспечен пористостью, обусловленной укладкой частиц порошка, второй – выгоранием порообразующей добавки, средний размер пор в данном случае составил ~ 1000 нм.

Для получения пористой керамики на основе диоксида циркония методом структурного выщелачивания в синтезированный порошок $t\text{-ZrO}_2$ вводили SiO_2 в количестве 5 мас. % и спекали компакты при 1300 °С; открытая пористость керамики не превышала 3 %. Спеченные образцы обрабатывали 4 % раствор HF (8 ч). В результате растворения SiO_2 в керамике образовывались каналобразные поры с диаметром 10 – 50 нм; открытая пористость составляла 35 %. То есть, данный метод дает возможность получать керамику на основе $t\text{-ZrO}_2$ с мезопористой структурой. Кроме того, в данном случае SiO_2 выполняет двойную роль: как порообразователя и как спекающей добавки, что позволило снизить температуру спекания.

Выводы. Результаты, приведенные в работе, позволили сформулировать рекомендации о технологических режимах получения пористой керамики на основе $t\text{-ZrO}_2$ с необходимыми параметрами – величиной открытой пористости, объемом порового пространства и морфологией пор.

Список литературы: 1. *Панова Т.И.* Золь-гель синтез твердых растворов на основе диоксидов циркония и гафния / [Т.И. Панова, Л.В. Морозова, И.А. Дроздова, О.А. Шилова] // Физика и химия стекла. – 2011. – Т. 37, № 5. – С. 663 – 671 2. *Шилова О.А.* Керамические нанокompозиты на основе оксидов переходных металлов для ионисторов / [О.А. Шилова, В.Н. Антипов, П.А. Тихонов и др.] // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39, № 5. – С. 803 – 815. 3. *Морозова Л.В.* Получение нанокерамики на основе диоксида циркония с высокой степенью тетрагональности / [Л.В. Морозова, М.В. Калинина, Н.Ю. Ковалько и др.] // Физика и химия стекла. – 2014. – Т 40, № 3. – С. 462 – 468. 4. *Бужкова С.П.* Свойства, структура, фазовый состав и закономерности формирования пористых наносистем на основе ZrO_2 : дис. ... доктора. тех. наук: 01.04.07 / Бужкова Светлана Петровна. – Томск, 2008. – 315 с. 5. *Балинова Ю.А.* Особенности формирования $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в поликристаллических волокнах с содержанием оксида алюминия 99 % в присутствии добавок Fe_2O_3 , MgO , SiO_2 [Электронный ресурс] / [Ю.А. Балинова, Т.М. Щеглова, Г.Ю. Люлюкина и др.] // Труды ВИАМ. – 2013. – № 3. – С. 105. – Режим доступа к журн.: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=650. 6. *Гузман И.Я.* Некоторые принципы образования пористых керамических структур, свойства и применение / И.Я. Гузман // Стекло и керамика. – 2003. – № 9. – С. 28 – 31. 7. *Морозова Л.В.* Получение пористой нанокерамики на основе частично стабилизированного диоксида циркония / Л.В. Морозова, А.Е. Лапшин // Физика и химия стекла. – 2009. – Т.35, № 3. – С. 414 – 422.

Referens: 1. *Panova T.I.* Sol-gel synthesis of solid solutions based on zirconium and hafnium dioxides / [T.I. Panova, L.V. Morozova, I.A. Drozdova, O.A. Shilova] // Glass Physics and Chemistry. – 2011. – Vol. 37, № 5. – P. 505 – 511. 2. *Shilova O.A.* Ceramic nanocomposites based on oxides of transition metals

for ionistors / [O.A. Shilova, V.N. Antipov, P.A. Tikhonov et al] // Glass Physics and Chemistry. – 2013. – Vol. 39, № 5. – P. 570 – 578. **3. Morozova L.V.** Preparation of zirconia-based nanoceramics with a high degree of tetragonality / [L.V. Morozova, M.V. Kalinina, N.Yu. Koval'ko et. al] // Glass Physics and Chemistry. – 2014. – Vol. 40, № 3. – P. 352 – 355. **4. Bujakova S.P.** Svoystva, struktura, fazovyy sostav i zakonornosti formirovaniya pori-styh nanosistem na osnove ZrO₂: dis. ... doktora. tehn. nauk: 01.04.07 / *Bujakova Svetlana Petrona*. – Tomsk, 2008. – 315 s. **5. Balinova Ju.A.** Osobennosti formirovaniya α -Al₂O₃ v polikristallicheskih voloknah s sodержaniem oksida aljuminija 99 % v prisutstvii dobavok Fe₂O₃, MgO, SiO₂ [Electronic resource] / [Ju.A. Balinova, T.M. Shheglova, G.Ju. Ljuljukina et. all.] // Trudy VIAM. – 2013. – № 3. – P. 105. – Rezhym dostupa k zhurn.: http://viam-works.ru/ru/articles?art_id=650. **6. Guzman I.Ya.** Certain principles of formation of porous ceramic structures. properties and applications / I.Ya. Guzman // Glass and Ceramics. – 2003. – Vol. 60, № 9-10. – P. 280 – 283. **7. Morozova L.V.** Preparation of porous nanoceramic materials based on partially stabilized zirconia / L.V. Morozova, A.E. Lapshin // Glass Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 35, № 3. – P. 320 – 326.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 27.07.14.

УДК 539.217.1+546.831

Способы получения пористой керамики на основе стабилизированного диоксида циркония / М.В. КАЛИНИНА, Л.В. МОРОЗОВА, Т.Л. ЕГОРОВА, Н.Ю. КОВАЛЬКО, О.А. ШИЛОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 41 – 44. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

Пористу кераміку отримано різними методами: найпоширенішим методом – за допомогою вигораючої добавки, яка утворює пори, у вигляді активованого вугілля і методом структурного вилуговування хімічно нестійкої фази кислотою або лугом. В результаті використання вигораючої добавки як пороутворювача була отримана порова структура з бімодальним розподілом пір (макро- і мезопори) із середнім розміром пір ~ 1000 нм, відкрита пористість – 45 %.

З використанням методу структурного вилуговування отримано каналоподібні пори (мезопори) з діаметром 10 – 50 нм, відкрита пористість – 35 %.

Ключові слова: пороутворювач, порова структура, відкрита пористість, ксерогель, мезо- и макропори.

UDC 539.217.1+546.831

Methods for preparing porous ceramic based on stabilized zirconia / M.V.KALININA, L.V. MOROZOVA, T.L. EGOROVA, N.YU.KOVAL'KO, O.A. SHILOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 41 – 44. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Porous ceramics obtained by different methods: the most common method is method which using a pore-forming additive in the form of burnout charcoal and structural leaching method chemically unstable phase with acid or alkali. As a result of using a burnable additives as a blowing agent was prepared with a bimodal pore structure distribution of pores (macropores and mesopores) with an average pore size of about 1000 nm, the open porosity of 45 %. Using the method of structural leaching obtained channel pores (mesopores) with a diameter of 10 – 50 nm, an open porosity of 35 %.

Keywords: blowing agent, pore structure, open porosity, xerogel, mesoporosity, macroporosity.

Л.С. КОЦ, канд. техн. наук, науч. сотр., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

Н.Ф. ЛЕСНЫХ, канд. техн. наук, науч. сотр., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

Г. КЛИНКЕНБЕРГ, канд. техн. наук, науч. сотр., Высшая школа технологий, бизнеса и дизайна, Висмар, Германия,

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ», Украина

НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕСТИРОВАНИЯ БИОУСТОЙЧИВОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Предложена новая технология ускоренного тестирования фасадных и кровельных строительных материалов для диагностики и прогнозирования их биологической устойчивости. Новизна разработок заключается в применении комбинированных биологических нагрузок, как аэробных, так и специально подготовленных биоактивных суспензий. Разработан универсальный алгоритм измерения биологической активности с использованием РАМ–диагностики, эффективный для идентификации автофлуоресцирующих биообъектов. Применение разработанной технологии существенно расширяет спектр тестируемых материалов.

Ключевые слова: фасадные и кровельные стройматериалы, экспресс-тестирование биостойкости, климатическая деструкция, моделируемые биологические нагрузки, РАМ – пульс-амплитудная модуляция, средний квантовый выход флуоресценции хлорофилла, ETR – скорость транспорта электронов.

Введение. Наружные элементы строительных сооружений (фасады, балконы, навесы, плоские крыши и др. элементы) чаще всего подвергаются биопоражениям (рис. 1). Причиной тому является, в первую очередь, изоляция наружной части фасада зданий и конструкций от внутренней, т.е. от источников тепла, что затрудняет процессы испарения влаги. Кроме того, длительное пребывание на фасадах дождевой или конденсированной воды может также быть обусловлено конструктивными особенностями строительных объектов. Это приводит к образованию биопленок в местах скопления влаги и, в конечном счете, к бикоррозии строительных материалов [1 – 4].

Современные способы защиты строительных материалов от микроорганизмов (бактерий, водорослей, грибов, лишайников) связаны с применением

покрытий, содержащих специальные биоциды, которые предотвращают или замедляют рост и развитие микроорганизмов. Существенными недостатками таких покрытий являются высокая стоимость, краткосрочность эффективно-

© Л.С. Коц, Н.Ф. Лесных, Г. Клинкаенберг, Е.Ю. Федоренко, 2014
го воздействия, а также отрицательное влияние на окружающую среду вследствие вымывания биоцидов [1, 5].



Рис. 1 – Примеры биоповреждений фасадов жилых зданий: а – г. Буххольц (4 года эксплуатации); б – г. Киль (7 лет эксплуатации).

В связи с этим весьма актуальной является задача создания экологичных безбиоцидных материалов и композиций, обеспечивающих долговременную защиту наружных строительных элементов от биопоражений. При этом оценка и прогнозирование биологической стойкости новых материалов представляет собой один из важнейших аспектов.

Основная часть. В настоящее время для диагностики биостойкости строительных материалов используют долгосрочное тестирование на так специальных стендах (рис. 2).



Рис. 2. – Проверка биоустойчивости образцов материалов на полевом стенде

При этом тестируемые образцы материалов подвергаются естественным климатическим и биологическим нагрузкам, а время экспозиции составляет от нескольких месяцев до нескольких лет. Зачастую, из-за высокой продолжительности испытаний, исследуемые продукты утрачивают актуальность для применения. В получении результатов ускоренного тестирования биостойкости заинтересованы, в первую очередь, производители фасадных и кровельных материалов, а также владельцы и пользователи строительных объектов, поскольку биозагрязнения фасадов зданий приводят к существенным экономическим потерям, связанным с санированием зданий.

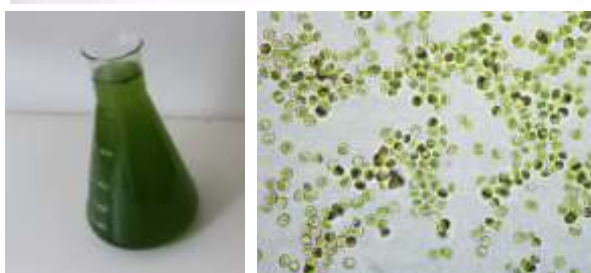
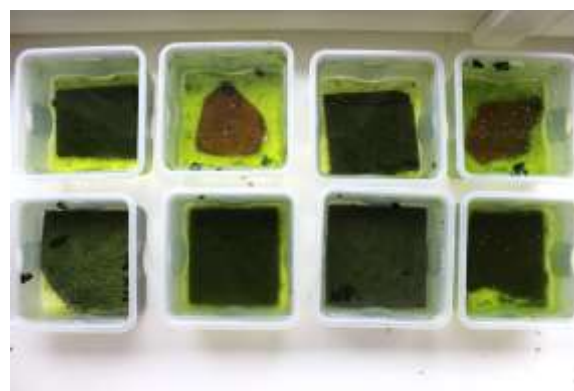
Целью настоящих исследований является разработка ускоренного метода испытаний, позволяющего в кратчайшее время проводить оценку биостойкости строительных материалов, а также осуществлять её прогнозирование при эксплуатации в конкретных климатических условиях. В результате проведенных исследований по определению основных факторов климатической и биологической деструкции материалов, моделированию процессов их разрушения в лабораторных условиях, установлению критериев, определяющих климатическую и биологическую стойкость материалов и разработке прогнозной методики оценки их биостойкости предложена технология форсированных климатических и биологических испытаний в лабораторных установках, позволяющая сократить время тестирования в 7 – 10 раз [6]. В качестве альтернативы естественному биологическому заражению в природных условиях предложены искусственное аэробное заражение (воздушным путем) или заражение в растворе биологически активной суспензии. При этом выбор условий заражения определяется в зависимости от вида тестируемых материалов и условий их службы. Образцы фасадных материалов, например, нагружались аэробно (над питательным раствором, содержащим штаммы водорослей), что исключает прямой контакт, имитируя естественные условия заражения фасадов (рис. 3а). Образцы покрытий для кровельных материалов помещались непосредственно в водную суспензию водорослей, что соответствует естественным биоагрузкам на плоских крышах (рис. 3б).

В качестве источника биозаражения в соответствии с требованиями европейского стандарта [7] использовалась в обоих случаях водорослевая культура *Chlorella vulgaris* из коллекции Гёттингенского университета (*Sammlung von Algenkulturen bei der Georg-August-Universität Göttingen*). Такой выбор обусловлен широкой распространенностью данной водорослевой культуры во

всех климатических регионах, неприхотливостью и способностью выживать в неблагоприятных условиях, а также четко выраженной зеленой окраской, легко поддающейся регистрации. По данным Фрауенхофер-института [8] эта культура чаще всего обнаруживается на фасадах зданий при естественном биозаражении. Ярко зеленый цвет водорослей, обусловленный наличием в клетках хлорофилла, позволяет использовать для идентификации биопоражения метод РАМ-диагностики (*Pulse Amplitude Modulation*), в основе которого лежит феномен флуоресценции хлорофилла при попадании на него ультрафиолетового излучения. Применение данного метода с использованием прибора *IMAGING-PAM* (фирма *Walz*, Германия) позволила фиксировать присутствие на поверхности колоний водорослей, а также осуществлять наблюдение за динамикой их развития. Количественная оценка степени биопоражения материала производилась путем измерения среднего квантового выхода флуоресценции хлорофилла (Φ_F), величина которого пропорциональна количеству биомассы на пробе [6].



а



б

Рисунок 3 – Биозаражение проб в лабораторных условиях: а – аэробное (по воздуху) – образцы подвешены над суспензией водорослей; б – в водной суспензии водорослей *Chlorella vulgaris* [6].

Преимуществами предложенного метода является возможность быстрого получения результатов, использование проб небольших размеров (50 × 50 мм), а также высокая воспроизводимость. Недостатком метода явля-

ется невозможность его применения для автофлуорисцирующих (флуоресцирующих в нормальном состоянии под действием УФ) материалов. К автофлуоресцирующим материалам относятся, например, шиферная крошка для битумных покрытий крыш, некоторые полимеры в составах лакокрасочных покрытий и штукатурок и т. д. Базовые значения Φ_F для таких поверхностей в ненагруженном состоянии значительно превышают ту величину искомой разницы, которая может быть зарегистрирована во в результате биологических нагрузок, что существенно снижает достоверность идентификации биопоражений. Решение данной проблемы найдено в использовании дополнительной функций флуорометра, позволяющего измерять флуоресценцию на минимальном и максимальном уровнях световой радиации с целью более полной характеристики фотосинтетической системы.

В качестве такой характеристической величины исследуемых фотосинтетических систем выбран наиболее информативный и интегрирующий показатель скорости транспорта электронов (*ETR*). Измерения кривых *ETR* проводились на поверхности проб после экспозиции в суспензии культуры *Chlorella vulgaris* в течение 7, 10 и 18 суток, высушенной впоследствии в течение суток и вновь помещенной в биологически активный раствор на 7 суток. Перед каждым замером пробы подвергались предварительной адаптации в темноте при комнатной температуре в течение 15 мин.

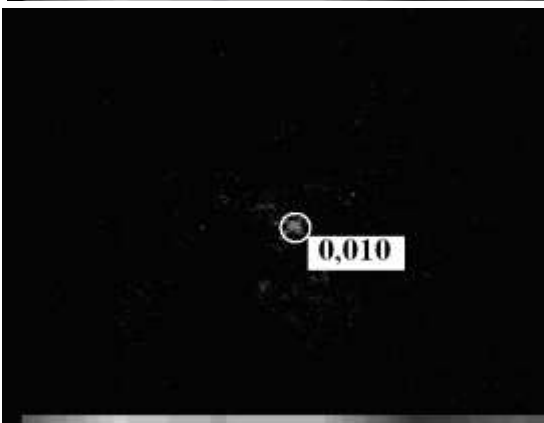
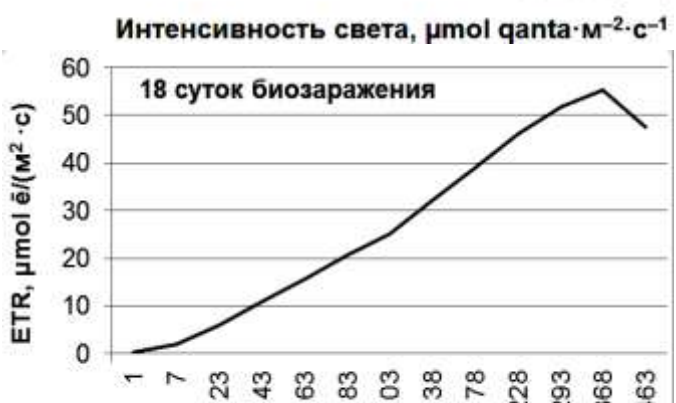
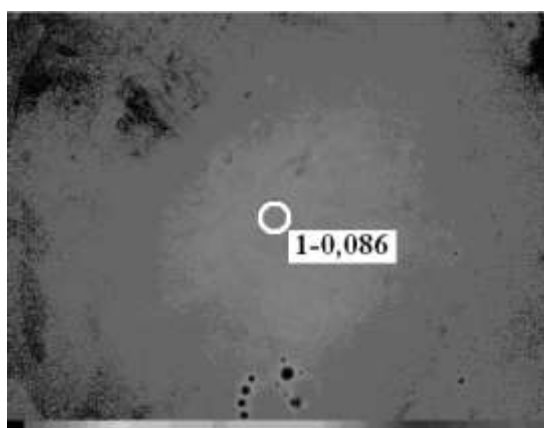
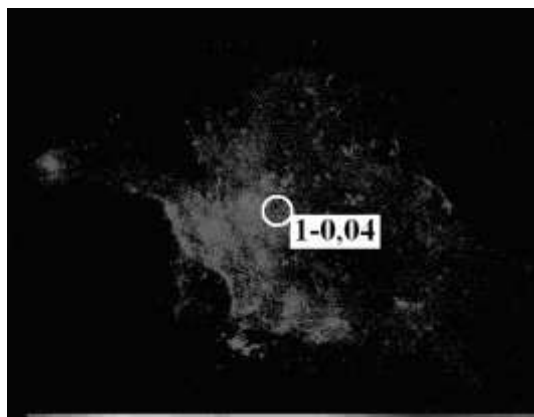
Пример результатов РАМ-диагностики и *ETR*-замеров представлены на рис. 4 и 5.

Для количественного определения хлорофилла, прямо пропорционального количеству находящейся на поверхности пробы биомассы, необходимым и достаточным является определение среднего квантового выхода флуоресценции хлорофилла (Φ_F) по результатам съёмок, представленных в левой части рис. 4. Для характеристики стабильности биологической активности присутствующего хлорофилла при переменных бионагрузках производили съёмки *ETR*-параметров.

Для характеристики степени восстанавливаемости введена новая величина *AR*, определяемая по формуле (1), которая представляет собой процентное соотношение максимальных значений *ETR* во время бионагрузок до и после сушки:

$$AR(\%) = \frac{ETR_7}{ETR_{28\max}} \cdot 100\% \quad (1)$$

где AR – степень восстанавливаемости биоактивности в %, $ETR_{28 \text{ max}}$ – максимальная скорость транспорта электронов в течение первых 28 суток заражения, ETR_7 – скорость транспорта электронов через 7 дней после сушки.



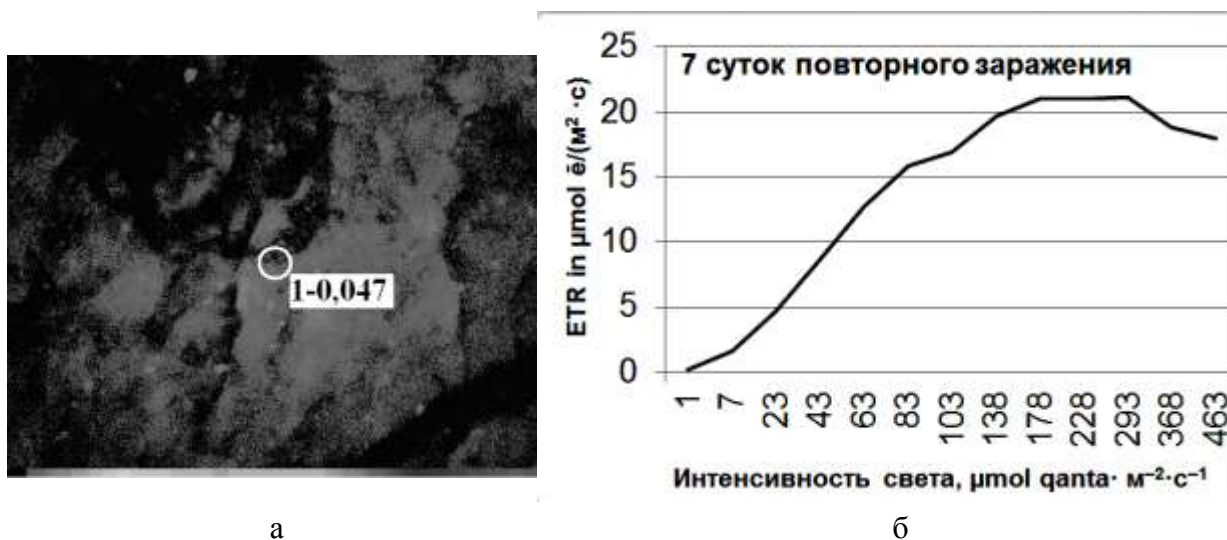


Рис. 4 – Результаты: а – PAM-диагностики, б – ETR-измерений пробе М.

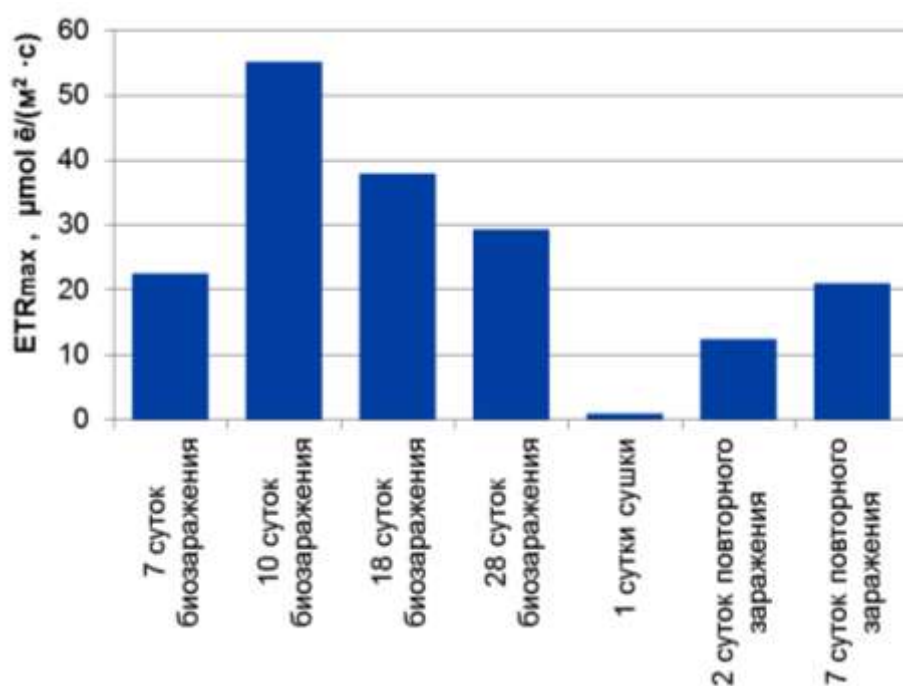


Рис. 5 – Максимальные значения ETR на различных стадиях биоагрузки образца М

Выводы: Предложенная технология прогнозирования биостойкости строительных материалов отличается от известных [6, 9] использованием комбинированных способов искусственного биологического заражения испытуемых материалов и введением нового характеристического критерия AR (коэффициента восстанавливаемости биологической активности), который наряду с ранее предложенными параметрами (ΔR_{max} и K_{St}), отражающими стабильность структуры поверхностного слоя [6, 9], предназначен для оценки устойчивости к биопоражению. Оба нововведения позволяют существенно расширить спектр тестируемых материалов и исключать эффект автофлуо-

ресценции.

Список литературы: Региональные временные строительные нормы защиты строительных конструкций, зданий и сооружений от агрессивных химических и биологических воздействий окружающей среды: РВСН 20-01-2006, ТСН 20-303-2006. – С.-Пб.: Правительство Санкт-Петербурга, 2006. – 56 с. **2.** *Hladik M.* Mikroorganismen an Fassaden. Was trocken bleibt, bleibt algenfrei / *M. Hladik* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2003. – № 5/6. – S. 95 – 106. **3.** *Kalwoda F.* Algen im Fassadenbereich: Indikator guter Luftqualität und/oder Baumangel / *F. Kalwoda* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2003. – № 5/6. – S. 31 – 49. **4.** *Künzel H.M.* Algen auf Außenwänden– Bauphysik als Ursache? Bauphysik als Lösung! / *H.M. Künzel, M. Krus, K. Sedlbauer* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2001. – № 3. – S. 75 – 79. **5.** Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme / [*K. Breuer, F. Mayer, C. Scherer* und andere] // Bauphysik. – 2012. – № 1. – S. 34. **6.** *Коц Л. С.* Разработка методологии экспресс-тестирования и прогнозирования биологической стойкости фасадных материалов / *Л.С. Коц, Н.Ф. Лесных, Е.Ю. Федоренко* // Заводская лаборатория. – 2014. – № 2 – С. 11 – 20. **7.** Beschichtungsstoffe – Laborverfahren für die Prüfung der Wirksamkeit von Filmkonservierungsmitteln in einer Beschichtung gegen Algen : EN 15458 : 2007 deutsche Fassung. – [Введ. 2007-07-25]. – Brüssel: Europäisches Komitee für Normung, 2007. – 11 s. **8.** *Hofbauer W. R.* Algen, Flechten, Moose und Farne auf Fassaden / *W. R. Hofbauer, K. Breuer, K. Sedlbaer* // Bauphysik. – 2003. – № 25. – Heft 6. – S. 383 – 396. **9.** *Коц Л. С.* Биостойкие безбицидные фасадные керамические материалы: дис. ... кандидата техн. наук: 05.17.11 / *Коц Лев Савельевич.* – Х., 2014. – 216 с.

Referens: **1.** Regional'nye vremennye stroitel'nye normy zashhity stroitel'nyh konstrukcij, zdanij i sooruzhenij ot agressivnyh himicheskikh i biologicheskikh vozdejstvij okruzhajushhej sredy: RVSН 20-01-2006, TSN 20-303-2006. – St.-Peterburg: Pravitel'stvo St.-Peterburga, 2006. – 56 s. **2.** *Hladik M.* Mikroorganismen an Fassaden. Was trocken bleibt, bleibt algenfrei / *M. Hladik* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2003. – № 5/6. – S. 95 – 106. **3.** *Kalwoda F.* Algen im Fassadenbereich: Indikator guter Luftqualität und/oder Baumangel / *F. Kalwoda* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2003. – № 5/6. – S. 31 – 49. **4.** *Künzel H.M.* Algen auf Außenwänden– Bauphysik als Ursache? Bauphysik als Lösung! / *H.M. Künzel, M. Krus, K. Sedlbauer* // Schriftenreihe Altbauinstandsetzung. – 2001. – № 3. – S. 75 – 79. **5.** Wirkstoffauswaschung aus hydrophoben Fassadenbeschichtungen: verkapselte versus unverkapselte Biozidsysteme / [*K. Breuer, F. Mayer, C. Scherer* und andere] // Bauphysik. – 2012. – № 1. – S. 34. **6.** *Koc L.S.* Razrobotka metodologii jekspress-testirovanija i prognozirovanija biologichekoj stojkosti fasadnyh materialov / *L.S. Koc, N.F. Lesnyh, E.Ju. Fedorenko* // Zavodskaja laboratorija. – 2014. – № 2 – S. 11 – 20. **7.** Beschichtungsstoffe – Laborverfahren für die Prüfung der Wirksamkeit von Filmkonservierungsmitteln in einer Beschichtung gegen Algen : EN 15458 : 2007 deutsche Fassung. – [Vved. 2007-07-25]. – Brüssel: Europäisches Komitee für Normung, 2007. – 11 s. **8.** *Hofbauer W. R.* Algen, Flechten, Moose und Farne auf Fassaden / *W.R. Hofbauer, K. Breuer, K. Sedlbaer* // Bauphysik. – 2003. – № 25. – Heft 6. – S. 383–396. **9.** *Koc L. S.* Biostojkie bezbiocidnye fasadnye keramicheskie materialy: dis. ... kand. tehn. nauk: 05.17.11 / *Koc Lev Savel'evich.* – Kharkov, 2014. – 216 s.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 30.06.14

УДК 666.635 : 620.162 : 620.193.21

Новые методы тестирования биоустойчивости строительных элементов / Л.С. КОЦ, Н.Ф. ЛЕСНЫХ, Г. КЛИНКЕНБЕРГ, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 45 – 53. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Запропоновано нову технологію прискореного тестування фасадних і покрівельних будівельних матеріалів для діагностики та прогнозування їх біологічної стійкості. Новизна розробок полягає в застосуванні комбінованих біологічних навантажень, як аеробних, так і спеціально підготовлених біоактивних суспензій. Розроблено універсальний алгоритм вимірювання біологічної активності з використанням РАМ-діагностики, ефективний для ідентифікації біооб'єктів, що здатні до автофлуоресценції. Застосування розробленої технології суттєво розширює спектр дослідних матеріалів.

Ключові слова: фасадні та покрівельні будматеріали, експрес-тестування біостійкості, кліматична деструкція, біологічні навантаження, що моделюються, РАМ – пульс-амплітудна модуляція, середній квантовий вихід флуоресценції хлорофілу, ЕТР – швидкість транспорту електронів.
UDC 666.635 : 620.162 : 620.193.21

New test methods of building elements biostable / L.S. KOTS, N.F. LESNYCH, G. KLINKENBERG, E.YU. FEDORENKO// Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 45 – 53. – Bibliogr.: 9. – ISSN 2079-0821.

The new technology of facade and roofing building materials accelerated testing to diagnose and predict of their biological stability are proposed. The novelty lies in the development of combined application of biological loads, both aerobic and specially trained bioactive suspensions. An universal algorithm for measuring the biological activity using PAM-diagnosis, effective for identifying of the biological objects, able to autofluorescence was developed. The application of developed technology significantly expands the range of tested materials.

Keywords: facade and roofing construction materials, rapid testing of biological stability, climate destruction, modeling biological loads, PAM – pulse amplitude modulation, the average quantum yield of chlorophyll fluorescence, ETR – the rate of electron transport.

УДК 666.72

О.О. МИРШАВКА, асп., ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ,

О.С. ХОМЕНКО, канд. техн. наук, доц., ДВНЗ «УДХТУ»,

Дніпропетровськ,

В.В. КОЛЄДА, канд. техн. наук, пров. наук. співроб., ДВНЗ «УДХТУ»,

Дніпропетровськ,

В.С. ТАРАН, студ., ДВНЗ «УДХТУ», Дніпропетровськ

ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ГЛИНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ РОДОВИЩ УКРАЇНИ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ

У статті приведено результати досліджень керамічних мас для виробництва клінкерних виробів на основі легкоплавкої глини та низькосортних вогнетривких глинистих матеріалів, таких як глина ПЛГ-3 Пологівського і каолін МК-3 (КЦ) Мурзинського родовищ України. З урахуванням даних хімічного, диференційно-термічного та рентгенофазового аналізів були підібрані керамічні композиції та досліджені фізико-механічні характеристики зразків з них. Встановлено можливість отримання клінкерних керамічних матеріалів, що за комплексом властивостей відповідають національному стандарту України.

Ключові слова: низькосортні глинисті матеріали, клінкерні вироби, глина, каолін, водопоглинання, міцність на стиск, випал.

Вступ. Промисловість будівельної кераміки відноситься до вельми енергоємних особливо в технології клінкерних матеріалів. Зокрема, для формуван-

© О.О. Миршавка, О.С. Хоменко, В.В. Колєда, В.С. Таран, 2014

ня щільноспеченого та міцного керамічного черепка необхідні значно вищі (1150 – 1200 °С) температури випалу виробів, у порівнянні з виробництвом лицьової цегли (980 – 1050 °С) [1]. До того ж у клінкерній технології високі вимоги висуваються до якості глинистої сировини, яка є досить дефіцитною і дорогою. У зв'язку з цим для вирішення зазначених проблем, актуальними є наукові дослідження направлені на вивчення можливості використання у технології виробництва клінкеру низькосортних глинистих матеріалів, що з одного боку дозволить розширити сировинну базу для виробництва, а з іншого – випалювати вироби при більш низьких температурах.

Метою роботи явилось дослідження можливості використання низькосортних глинистих матеріалів – глини ПЛГ-3 (ТУ У-322-7-00190503-056-96) Пологівського (Запорізької обл.) і каоліну МК-3(КЦ) (ТУ У 14.2-00191916-033:2011) Мурзинського родовищ (Черкаської обл.) як сировини для виготовлення клінкерних виробів. В якості базової обрано легкоплавку глину діючого кар'єру поблизу м. Суми. Хімічний склад дослідних глинистих матеріалів представлений в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад дослідних глинистих матеріалів

Назва матеріалу	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ВПП
Легкоплавка глина	11,79	64,26	4,81	0,83	3,02	0,72	0,88	1,89	11,8
Глина ПЛГ-3	30,04	53,08	1,42	1,27	0,62	0,4	0,49	0,28	12,4
Каолін МК-3(КЦ)	35,53	46,11	3,21	1,54	0,15	0,31	0,05	0,05	13,05

Аналіз хімічного складу базової глини показав наявність досить високо-

го вмісту оксиду заліза (4,82 мас. %), а також оксидів лужних і лужноземельних металів (6,51 мас. %), що свідчить про її легкоплавкість та вузький інтервал спікання [1]. Такі глинисті матеріали як ПЛГ-3 і МК-3(КЦ) являються вогнетривкими, за рахунок підвищеного вмісту у них Al_2O_3 – відповідно 30,04 та 35,53 мас. %, тому введення їх до складу керамічної маси на основі легкоплавкої глини дозволить розширити інтервал спікання виробів.

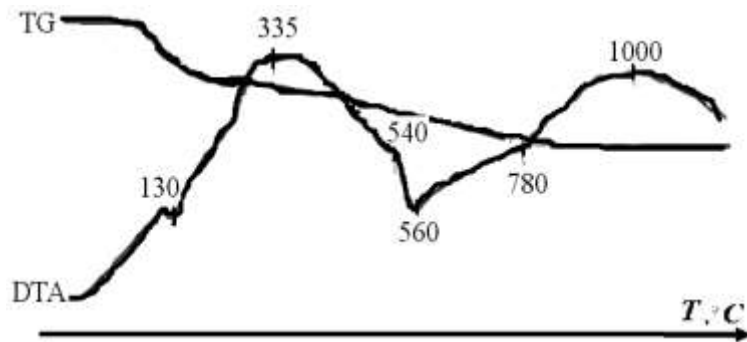


Рис. 1 – Термограма легкоплавкої глини

ендоефекти з максимумами при температурах 130, 560 і 780 °С. Перший пов'язаний з видаленням фізично-зв'язаної води, адсорбованої на поверхні мінералів.

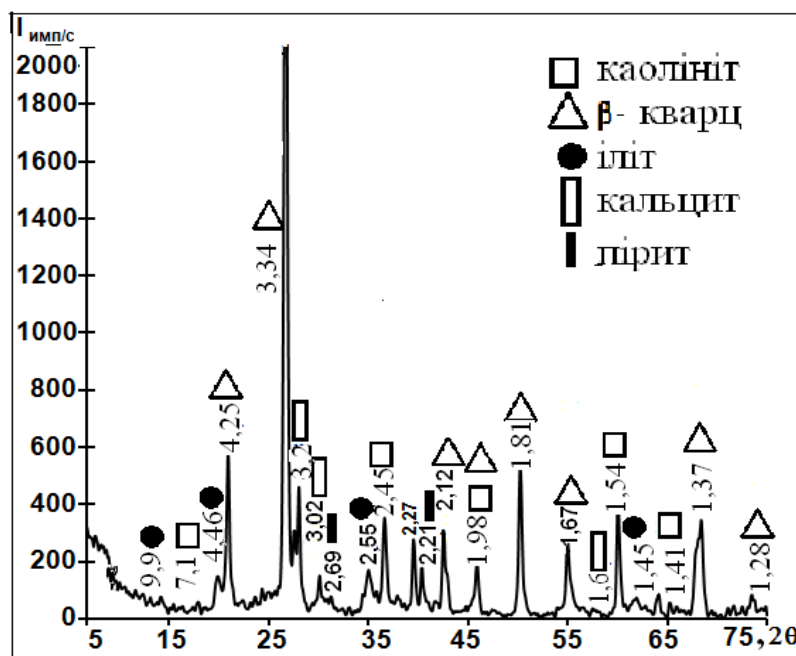


Рис. 2 – Рентгенограма легкоплавкої глини

згідно кривій TG та РФА [4], присутні в невеликій кількості. Екзотермічний ефект в інтервалі 300 – 400 °С свідчить про вигорання органічних домішок і розкладання піриту, наявність якого підтверджує рентгенофазовий аналіз. В інтервалі температур 800 – 1000 °С відбувається перекристалізація аморфних продуктів розкладання глинистих мінералів [3]. Глина ПЛГ-3 відноситься

Диференційно-термічний і рентгенофазовий аналізи показали (рис. 1, 2), що легкоплавка глина має полімінеральний склад, представлений β -кварц ілітом, каолінітом та ін. На кривій ДТА мають місце три ендоефекти з максимумами при температурах 130, 560 і 780 °С. Перший пов'язаний з видаленням фізично-зв'язаної води, адсорбованої на поверхні мінералів. [2, 3]. Ендоефект при 560 °С свідчить про видалення хімічно-зв'язаної води зі структури мінералу каолініту та частково – іліту, а при 780 °С – про остаточне руйнування кристалічної решітки іліту. Окрім того, ендоефект при 780 °С відображає також термічну дисоціацію карбонатомісних мінералів (переважно, кальциту), які,

ся до глин каолінітового типу з підвищеним вмістом вільного кварцу і оксиду заліза. Каолін МК-3(КЦ) також має високий вміст зазначених домішок, що робить можливим його використання лише у виробництві грубої будівельної кераміки. Для визначення фізико-механічних характеристик глинистих матеріалів їх попередньо подрібнювали до повного проходження крізь сито № 05, затворювали водою до одержання пластичної маси нормальної робочої вологості з якої формували зразки-кубіки розміром 30 × 30 мм. Осанні висушували та випалювали в інтервалі температур 1100 – 1150 °С.

Результати досліджень представлені в таблиці 2.

Аналіз результатів показав, що зразки з легкоплавкої глини мають показники водопоглинання (5,1 – 5,3 %) і міцності на стиск (вище 30 МПа) досить близькі до характеристик клінкерної кераміки, однак на поверхні зразків виявлено ознаки оплавлення і спучування. Глини каолінітового типу, згідно даних [5], рекомендується вводити в кількості до 30 мас. % до складів клінкерних мас для покращення характеристик готової продукції. Тому на наступному етапі, з метою зниження здатності базової глини до деформації, до її складу вводили вогнетривкі глинисті матеріали ПЛГ-3 і МК-3 (КЦ) в кількостях 20, 25, 30 та 35 мас. %. Дослідні зразки виготовляли описаним вище способом та випалювали в тому ж температурному інтервалі.

Фізико-механічні характеристики отриманих керамічних зразків представлені на рис. 3 та 4.

Таблиця 2 – Властивості керамічних зразків після випалу при різних температурах

Найменування матеріалу	T, °C	Усадка вогняна, %	Усадка повна, %	Водопоглинання, %	Міцність на стиск, МПа
Легкоплавка глина	1100	1,7	10,7	7,0	49,2
	1130	2,3	11,3	5,3	53,0
	1150	3,8	12,9	5,1	58,0
Каолін МК-3 (КЦ)	1100	3,2	10,9	20,9	10,2
	1130	4,7	12,5	19,6	20,3
	1150	6,3	14,1	11,6	21,6
Глина ПЛГ-3	1100	9,0	12,3	19,2	22,0
	1130	7,3	12,6	17,8	26,8
	1150	8,7	15,9	10,9	34,4

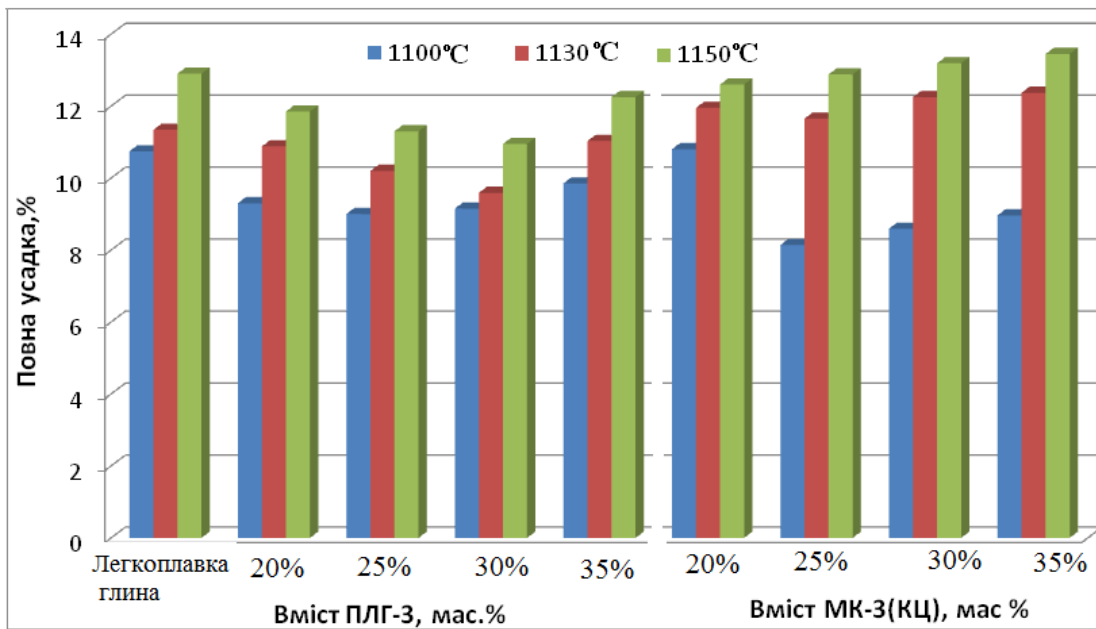
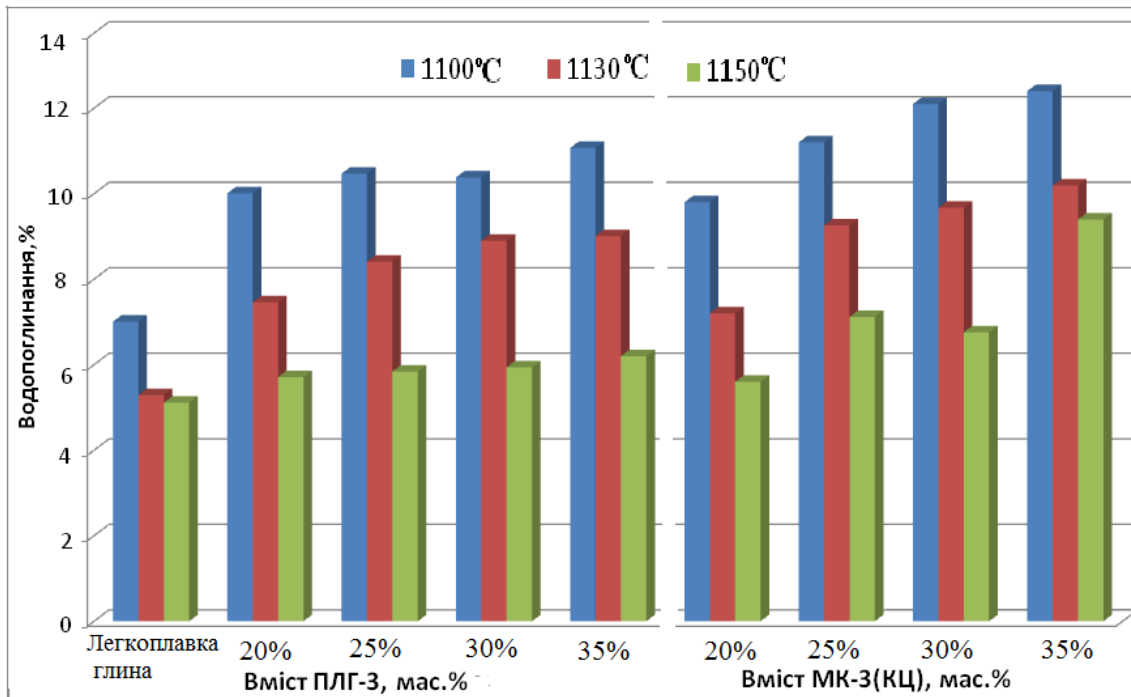


Рис. 3 – Залежність повної усадки від складу керамічних мас для зразків, випалених при різних температурах



а

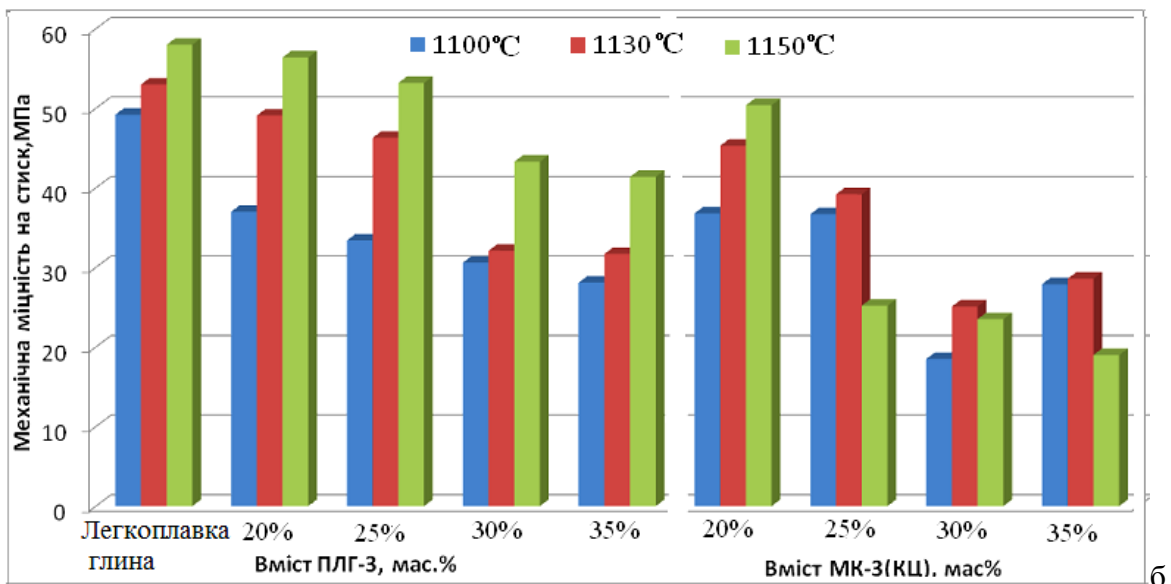


Рис. 4 – Залежність: а – водопоглинання, б – механічної міцності на стиск від складу керамічних мас для зразків, випалених при різних температурах.

Аналіз результатів показав, що дослідні зразки з добавкою ПЛГ-3 характеризуються меншою повною усадкою: зі збільшенням вмісту глини ПЛГ-3 до 30 мас. % усадка досягає лише 9,09 – 10,3 % проти 10,5 – 12,95 % для базової легкоплавкої глини.

Оптимальною температурою випалу являється 1150 °С, про що свідчать показники водопоглинання зразків, які становлять менше 6 %.

Найбільшу міцність (56,4 – 53,2 МПа) із вказаних зразків мають ті, що містять 20 – 25 мас. % глини ПЛГ-3.

Дослідженнями встановлено, що вміст каоліну МК-3 (КЦ) повинен бути не більше 20 мас. %, так як при перевищенні цієї кількості характеристики випалених зразків суттєво погіршуються. Це пояснюється тим, що каолін містить більше 35,53 мас. % вогнетривкого Al_2O_3 , а отже під час випалу при 1150 °С має меншу реакційну здатність у порівнянні з глиною.

Висновки:

Таким чином результати проведених досліджень свідчать про можливість використання низькосортних глинистих матеріалів в якості компонентів шихти для отримання якісних керамічних клінкерних виробів.

На основі легкоплавкої глини розроблено склади керамічних мас, зразки з яких після випалу при 1150 °С мають високі показники властивостей.

Рекомендується вводити до глинистої композиції 20 – 25 мас. % глини ПЛГ-3, або до 20 мас. % каоліну МК-3 (КЦ). При цьому водопоглинання зразків знаходиться у межах 5,6 – 5,7 %, а механічна міцність – вище 40 МПа.

Список літератури: 1. *Августиник А.И.* Керамика / *А.И. Августиник.* – Л.: Стройиздат, – 1975. – 592 с. 2. *Иванова В.П.* Термический анализ минералов и горных пород / [*В.П. Иванова, Б.К. Касатов, Т.Н. Красавина, Е.Л. Розина*]. – Л.: Недра, 1974. – 399 с. 3. Исследование и использование глины / Под ред. *Д.П. Бобровник.* – Львов: Изд-во Львовского ун-та, 1958. – 673 с. 4. *Ковба Л.М.* Рентгенофазовый анализ / *Л.М. Ковба, В.К. Трунов.* – М.: Изд-во МГУ, 1976. – 18 с. 5. *Аксенова В.А.* Разработка технологии и освоение производства клинкерного кирпича на Обольском керамическом заводе / *В.А. Аксенова, В.А. Езерский, Д.В. Кролевецкий* // Строительные материалы, оборудование технология XXI в. – 2006. – № 8. – С. 24 – 26. 6. Будівельні матеріали. Вироби керамічні клинкерні. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-245:2010. – [Чинний від 2011-09-01]. – К. : Мінрегіонбуд України, 2011. – 48 с.

Referens: 1. *Avgustinik A.I.* Keramika / *A.I. Avgustinik.* – Leningrad: Strojizdat, – 1975. – 592 s. 2. *Ivanova V.P.* Termicheskij analiz mineralov i gornyh porod / [*V.P. Ivanova, B.K. Kasatov, T.N. Krasavina, E.L. Rozinova*]. – Leningrad: Nedra, 1974. – 399 s. 3. Issledovanie i ispol'zovanie glin / Pod red. *D.P. Bobrovnik.* – L'vov: Izd-vo L'vovskogo un-ta, 1958. – 673 s. 4. *Kovba L.M.* Rentgenofazovyy analiz / *L.M. Kovba, V.K. Trunov.* – Moscow: Izd-vo MGU, 1976. – 18 s. 5. *Aksenova V.A.* Razrabotka tehnologii i osvoenie proizvodstva klinkernogo kirpicha na Obol'skom keramicheskom zavode / *V.A. Aksenova, V.A. Ezerskij, D.V. Kroleveckij* // Stroitel'nye materialy, oborudovanie tehnologija XXI veka. – 2006. – № 8. – S. 24 – 26. 6. Budivel'ni materialy. Vyroby keramichni klinkerni. Tekhnichni umovy: DSTU B V.2.7-245 : 2010. – [Chynnyy vid 2011-09-01]. – Kyiv: Minrehionbud Ukrayiny, 2011. – 48 s.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 12.07.14.

УДК 666.72

Особливості впливу глинистих матеріалів різних родовищ України на властивості клинкерної кераміки / О.О. МИРШАВКА, О.С. ХОМЕНКО, В.В. КОЛЄДА, В.С. ТАРАН // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 53 – 59. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

В статье приведены результаты исследований керамических масс для производства клинкерных изделий на основе легкоплавкой глины и низкосортных огнеупорных глинистых материалов, таких как глина ПЛГ-3 Пологовского и каолин МК-3(КЦ) Мурзинського месторождений Украины. С учетом данных химического, дифференциально-термического и рентгенофазового анализа были подобраны керамические композиции и исследованы физико-механические характеристики образцов из них. Установлена возможность получения клинкерных керамических материалов с комплексом свойств соответствующим национальному стандарту Украины.

Ключевые слова: низкосортные глинистые материалы, клинкерные изделия, глина, каолин,

водопоглощение, прочность на сжатие, обжиг.

UDC 666.72

Peculiarities of influence of clay materials in different deposits of ukraine on the properties of the clinker ceramics / O.O. MYRSHAVKA, O.S. KHOMENKO, V.V. KOLEDA, V.S. TARAN // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 53 – 59. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The article presents the results of ceramic mass investigation for clinker products production. It based on fusible clay and inferior refractory clay materials such as clay PLG-3 of the Polohivske deposit and kaolin МК-3 (КТs) of the Murzynske deposit of the Ukraine. Accounting all the data of the chemical, thermal differential and Phase X-Ray analyses it was selected ceramic compositions and studied physical-mechanical properties of the samples. It is determined a possibility to obtain clinker ceramic materials satisfying the requirements of the National Ukrainian Standard.

Keywords: inferior refractory clay materials, clinker products, clay, kaolin, water absorption, flexural strength, firing.

УДК 622.74.913.1

В.П. НАДУТЫЙ, д-р техн. наук, зав. отделом, ИГТМ НАН Украины,
Днепропетровск,

В.Ф. ЯГНЮКОВ, канд. техн. наук, науч. сотруд., ИГТМ НАН Украины,
Днепропетровск,

И.В. ЯГНЮКОВА, асп., ИГТМ НАН Украины, Днепропетровск

**АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ВИБРОУСКОРЕНИЙ РАБОЧИХ
ОРГАНОВ ГРОХОТА ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ
РАЗНОНАПРАВЛЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ**

Цель данной работы состоит в описании и анализе траектории перемещения центра масс нелинейного маятника с параметрическим возбуждением для реализации разнонаправленных виброударных импульсов. Исследованы нормальное, радиальное и трансверсальное ускорения для центра масс нелинейного маятника. Определены зависимости ускорений от входной частоты колебаний вибровозбудителя, амплитуды исходных круговых колебаний, количества граней применяемых многоугольников и зазора между ними.

Ключевые слова: виброударные импульсы, нормальное ускорение, радиальное ускорение, трансверсальное ускорение, полное ускорение, нелинейный маятник.

Исследования по применению виброударных импульсов для улучшения характеристик грохочения проводились и проводятся на сегодняшний день в ИГТМ НАН Украины [1 – 4]. Для создания виброударных воздействий на просеивающую поверхность используются различные нелинейные механические системы, в частности маятники с различными законами и режимами их движения [5, 6]. Эти виброударные механические системы, как правило, располагаются в непосредственной близости от сит грохотов. Но, ни одно из предложенных решений или устройств не предполагает использование циклически повторяющихся последовательностей пакетов трех и более виброударных импульсов для одновременного их распределения в пространстве и во времени. Наличие виброударных импульсов, меняющих более двух раз в пакете свое направление в пространстве или плоскости за один оборот дебалансного вала грохота, приводит к движению вектора перемещения точек просеивающей поверхности по замкнутой ломаной траектории. Очевидно, что справедливо и обратное утверждение, а именно – движение вектора перемещения, скорости по замкнутой n -ломаной траектории порождает n -вибро-

© В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков, И.В. Ягнюкова, 2014
дарных импульсов за один оборот дебалансного вала.

Естественно, что при наличии $n > 2$ распределенных в пространстве и времени виброударных импульсов за один оборот, приложенных к просеивающей поверхности, а, следовательно, и к частицам сыпучего материала, приводит к возникновению сил и моментов сил, способствующих деагломерации трудногрохотимой сыпучей горной массы и препятствующих застреванию трудных (иглообразных) частиц в просеивающей ячейке. В этом случае элементы поверхности ячейки n раз за период воздействуют на «трудную частицу» и создают не менее чем n разнонаправленных сил и моментов за один оборот дебалансного вала вибратора. Вероятность блокирования ячейки частицей уменьшается пропорционально количеству виброударных импульсов, величине их спектральной плотности, зависит от их распределе-

ния направлений в пространстве и свойств горной массы. Эта вероятность также снижается при наличии апериодической последовательности виброударных импульсов в пакете.

Для реализации пакетного режима разнонаправленных виброударных импульсов рассмотрим одно из устройств, позволяющее получить перемещение его точек по ломаной замкнутой траектории.

Схема предлагаемого устройства представлена на рис. 1.

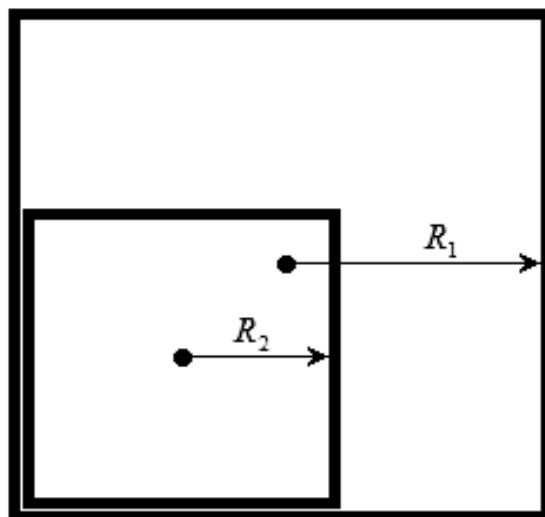


Рис. 1 – Схематическое изображение нелинейной механической системы

Кинематика этой механической системы представляет собой маятник с параметрическим возбуждением, у которого внутренний квадрат движется по внутренней поверхности внешнего квадрата, а входное воздействие в виде кругового перемещения, приложенное к внешнему квадрату, задается в декартовой системе координат как:

$$\begin{cases} x = A \sin \omega t \\ y = A \cos \omega t \end{cases} \quad (1)$$

где ω – угловая частота вращения дебалансной массы вибровозбудителя; A – амплитуда круговых колебаний входного воздействия.

Для определения закона движения данного маятника обычно составляют дифференциальное уравнение на основе расклада возникающих сил и моментов [7], но при наличии очевидных ограничений:

1. движение элементов системы безотрывно (предполагается наличие достаточной центростремительной силы);

2. трение скольжения элементов между собой достаточно малó;
3. моменты сил при взаимодействии элементов системы отсутствуют.

Допустим, что при неподвижном внешнем квадрате, внутренний квадрат циклически и безотрывно перемещается против часовой стрелки по внутренней поверхности внешнего квадрата. Очевидно, что при таком движении траектория центра масс внутреннего квадрата будет представлять также квадрат с радиусом вписанной окружности δ . Используя тривиальный геометрический расчет, радиус вписанной окружности траектории внутреннего квадрата определяется разностью радиусов вписанных окружностей внешнего и внутреннего квадратов $\delta = R_1 - R_2$.

Соответственно, при приложении внешнего кругового воздействия (1) к внешнему квадрату и при соблюдении перечисленных выше условий, центр маятника (внутренний квадрат), как и любая его точка, будет совершать плоскопараллельное движение по траектории в виде квадрата с выпуклыми гранями.

Характеристики этой траектории определены геометрическими размерами этого маятника, а также параметрами входного воздействия. Частично такая траектория рассмотрена в [8, 9]. Эта траектория движения представляет собой следующую зависимость в полярной системе координат:

$$\rho(\varphi) = A(\varphi) + \delta \cdot \sec\left(\frac{1}{n} \cdot \arccos(\cos n\omega\varphi)\right), \quad (2)$$

где φ – полярный угол радиус-вектора; R_1 – радиус вписанной окружности для внешнего квадрата; R_2 – радиус вписанной окружности для внутреннего квадрата; $\delta = R_1 - R_2$ – зазор между гранями квадратов при совпадении их центров; A – амплитуда круговых колебаний входного воздействия; n – количество граней внешнего и внутреннего многоугольника (в случае квадрата $n = 4$); ω – угловая частота вращения дебалансной массы вибровозбудителя.

Также следует отметить, что в выражении (2)

$$\rho = \sqrt{(\rho(\varphi) \cdot \sin \varphi)^2 + (\rho(\varphi) \cdot \cos \varphi)^2}$$

является модулем радиус-вектора $\rho(\varphi)$.

Для упрощения анализа движения, в рамках этой статьи, мы не рассматриваем свойства вязкоупругого взаимодействия элементов рассматриваемой динамической системы.

Траектория движения центра масс внутреннего квадрата (2) является

функцией векторной, она представлена на рис. 2 (а) формой квадрата с выпуклыми гранями и состоит из суммы двух движений (рис. 2 (б)):

– первое обусловлено входным круговым движением внешнего квадрата с радиус–вектором $A(\varphi)$;

– второе обусловлено наличием нелинейной зависимости между перемещением внешнего и внутреннего квадратов $\delta \cdot \sec\left(\frac{1}{n} \cdot \arccos(\cos n\omega\varphi)\right)$.

При этом как первое, так и второе слагаемое траектории движения являются векторными величинами. Обозначим, что точка O для каждой из описанных траекторий движения является центром (полярной системы координат). Первый радиус-вектор с постоянным модулем, равным A , совершает вращение в неподвижной системе координат относительно точки O (рис. 2(б)). Второй радиус-вектор (рис. 2 (б)) также совершает вращательное движение в неподвижной системе координат относительно точки O , но его конец перемещается по квадрату, радиус вписанной окружности которого равен δ . Как первый, так и второй радиус-векторы синхронно вращаются с угловой частотой входного воздействия ω .

В свою очередь, движение радиус-вектора по траектории в виде правильного многоугольника, в частности квадрата [10], можно представить как векторную сумму двух движений относительно точки O :

– движение одного радиус-вектора $\delta(\varphi)$ по окружности (рис. 2(в));

– движение второго радиус-вектора $\delta \cdot \sec\left(\frac{1}{n} \cdot \arccos(\cos n\omega\varphi) - 1\right)$ по лепестковой траектории (рис. 2(в)).

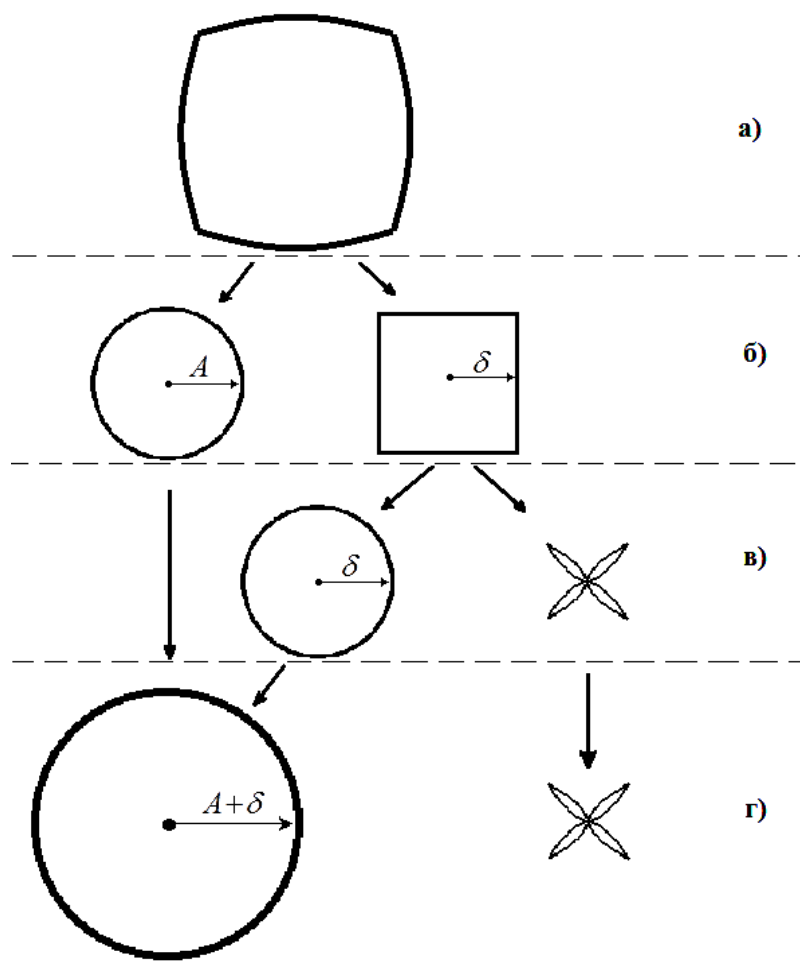


Рис. 2 – Алгоритм анализа траектории движения центра масс внутреннего квадрата

При этом отношение модулей этих радиус–векторов для квадрата с прямыми гранями равно $(\sqrt{2} - 1)$. Первый и второй радиус-векторы также синхронно вращаются с угловой частотой входного воздействия ω .

Теперь, в соответствии с алгоритмом, представленном на рис. 2(г), осуществим векторное сложение двух радиус-векторов круговой траектории. Так как эти вектора вращаются синхронно и синфазно, то модуль суммарного радиус-вектора естественно будет равен $A + \delta$.

В результате, используя алгоритм, иллюстрация которого приведена на рис. 2, мы разложили исходное движение центра масс маятника на круговое с радиус-вектором $(A + \delta)$ и виброударное с экстремальным значением амплитуды перемещения виброударных импульсов равным:

$$A_{\max} = |\bar{r}_{\max}| = \max \left\{ \delta \cdot \sec \left(\frac{1}{n} \cdot \arccos(\cos n \omega \varphi) - 1 \right) \right\} = \delta \cdot (\sqrt{2} - 1). \quad (3)$$

Для виброударных импульсов (рис. 3) характерно:

– пространственно-временное распределение их экстремальных значений, то есть за каждый период частоты ω циклически изменяется их направление в пространстве;

– за каждый оборот дебалансного вала с частотой ω количество виброударных импульсов в пакете равно n , то есть частота повторения виброударных импульсов в пакете в n раз превышает частоту вращения дебалансного вибратора ω .

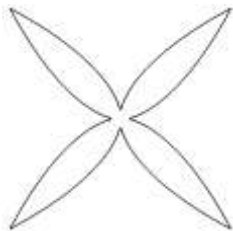


Рис. 3 – Траектория движения виброударных импульсов, создаваемых на просеивающей поверхности грохота с направленными виброударными колебаниями

Для оценки силовых характеристик воздействия на сыпучую горную массу от просеивающей поверхности, движущейся в режиме пространственно-распределенных направленных виброударных колебаний, рассмотрим, как вычисляется ускорение точки при задании ее движения в полярных координатах.

Пусть будет задано уравнение движения точки в виде: $r = r(t)$ [11], $\varphi = \varphi(t)$.

В этом случае вектор ее ускорения \bar{a} определяется по его проекциям на взаимно перпендикулярные подвижные оси (r) и (φ) , имеющие начало в точке P и движущиеся вместе с нею (рис. 4).

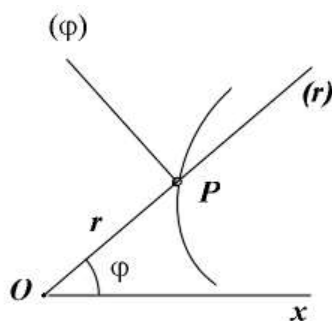


Рис. 4 – Задание движения точки в полярной системе координат

Эти оси направлены следующим образом:

– ось (r) направлена по радиусу-вектору точки в направлении от полюса O к точке P ;

– ось (φ) получается путем поворота вокруг точки P оси (r) на прямой

угол в положительном направлении отсчета угла φ , то есть против хода часовой стрелки.

Вектор ускорения \bar{a} точки направлен в сторону вогнутости траектории и определяется своими проекциями \bar{a}_r и \bar{a}_φ на оси (r) и (φ) по формулам:

$$\bar{a}_r = \frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 = \ddot{r} - r\dot{\varphi}^2, \quad (4)$$

$$\bar{a}_\varphi = r \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + 2 \left(\frac{dr}{dt} \right) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) = r\ddot{\varphi} + 2\dot{r}\dot{\varphi}. \quad (5)$$

Величины \bar{a}_r и \bar{a}_φ соответственно называются радиальным и тангенциальным ускорениями точки.

Радиальное и тангенциальное ускорения могут быть как положительными, так и отрицательными (на рис. 5 показан случай, когда радиальное ускорение положительное, а тангенциальное – отрицательное).

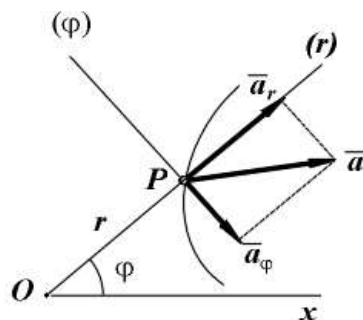


Рис. 5 – Проекция ускорений материальной точки на оси (r) и (φ)

Модуль ускорения:

$$|a| = \sqrt{(\bar{a}_r)^2 + (\bar{a}_\varphi)^2}. \quad (6)$$

Рассмотрим расчет ускорений центра масс маятника системы (рис. 1) при следующих исходных данных:

$$\omega = 25 \frac{\text{рад}}{\text{с}};$$

$$A_{кр} = 0.005\text{м}; \quad \delta = 0.005\text{м};$$

$$\rho = \rho_{kp}(t) + \rho_{y\partial}(t) = (A + \delta)(t) + \delta \left(\frac{1}{4} \cdot \sec(\arccos(\cos 4t)) - 1 \right). \quad (7)$$

Тогда, нормальное ускорение точки для круговой составляющей траектории $\rho_{kp}(t)$, при $\omega = const$, равно:

$$\bar{a}_n = \omega^2 \cdot \rho_{kp} = (2\pi \cdot 25)^2 \cdot (0,005 + 0,005) = 246,5 \text{ м/с}^2. \quad (8)$$

Радиальное ускорение для виброударной составляющей траектории $\rho_{y\partial}(t)$ равно:

$$\begin{aligned} \bar{a}_r &= \frac{d^2 r}{dt^2} - r \left(\frac{d\varphi}{dt} \right)^2 = \frac{d^2}{dt^2} \cdot \left(0,005 \cdot \left(\frac{1}{4} \cdot \sec(\arccos(\cos 25 \cdot 4t)) - 1 \right) \right) - \\ &- 0,005 \cdot \left(\frac{1}{4} \cdot \sec(\arccos(\cos 25 \cdot 4t)) - 1 \right) \cdot (2\pi \cdot 25)^2 = \\ &= 0,005 \cdot \left(\frac{625 \sin^2(100t) \sec^3 \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right)}{1 - \cos^2(100t)} + \right. \\ &+ \frac{2500 \cos(100t) \operatorname{tg} \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) \sec \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right)}{\sqrt{1 - \cos^2(100t)}} + \\ &+ \frac{625 \sin^2(100t) \operatorname{tg}^2 \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) \sec \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right)}{1 - \cos^2(100t)} - \\ &\left. - \frac{2500 \sin^2(100t) \cos(100t) \operatorname{tg} \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) \sec \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right)}{(1 - \cos^2(100t))^{\frac{3}{2}}} \right) + \\ &+ 123,371 \cdot \left(\sec \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) - 1 \right) \text{ м/с}^2. \quad (9) \end{aligned}$$

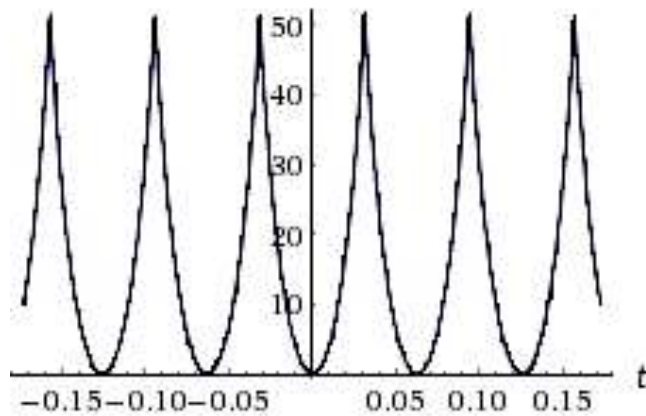


Рис. 6 – Радиальное ускорение для виброударной составляющей траектории $\rho_{y\partial}(t)$

Трансверсальное ускорение для виброударной составляющей траектории $\rho_{y\partial}$ равно:

$$\begin{aligned} \bar{a}_\varphi &= r \frac{d^2\varphi}{dt^2} + 2 \left(\frac{dr}{dt} \right) \left(\frac{d\varphi}{dt} \right) = \\ &= (0) + \frac{d}{dt} \left(2 \cdot 0,005 \cdot \left(\sec \left(\arccos \frac{1}{4} (\cos(25 \cdot 4t)) \right) - 1 \right) (2\pi \cdot 25) \right) = \\ &= 39,27 \sqrt{\sin^2(100t)} \operatorname{cosec}(100t) \operatorname{tg} \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) \cdot \\ &\quad \cdot \sec \left(\frac{1}{4} \cos^{-1}(\cos(100t)) \right) \text{ м/с}^2. \end{aligned} \tag{10}$$

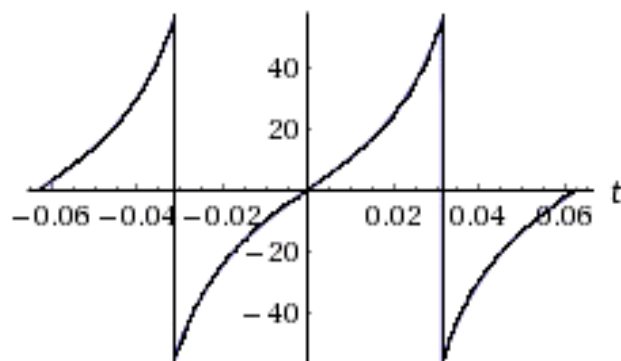


Рис. 7 – Трансверсальное ускорение для виброударной составляющей траектории $\rho_{y\partial}$

Полное ускорение системы (рис. 1) определяется векторной суммой круговой и ударной составляющей ускорений центра масс маятника движущего-

ся по рассмотренной траектории:

$$a = \sqrt{a_n^2 + a_r^2 + a_\varphi^2}. \quad (11)$$

Выводы.

На основании исходных параметров системы можно рассчитать и качественно оценить формируемые на просеивающей поверхности ускорения пространственных виброударных импульсов.

В конкретном примере виброударная система формирует за каждый оборот дебалансного вибропривода грохота пакет в виде циклической последовательности четырех виброударных импульсов сдвинутых на период $\frac{\pi}{2}$.

При этом, *радиальное* и *трансверсальное* ускорения центра масс маятника пропорциональны зазору между внешним и внутренним квадратами δ , а *модуль полного* ускорения центра масс маятника пропорционален амплитуде круговых колебаний A входного воздействия и зазору между внутренним и внешним квадратами δ рассмотренной механической системы, а также квадратично зависит от частоты входного воздействия ω .

Список литературы: 1. *Надутый В.П.* Определение динамических параметров грохота с виброударным возбуждением рассеивающей поверхности / *В.П. Надутый, Е.С. Лапшин, В.П. Краснопер* // Науковий вісник НГУ. – 1998. – № 3. – С. 73 – 75. 2. *Надутый В.П.* Особенности конструкции и обоснование расчетной схемы грохота с виброударным режимом возбуждения сита/ *В.П. Надутый, Е.С. Лапшин, В.П. Краснопер* // Динамика машин и механизмов: Междунар. конф. посвященная 75-летию со дня рождения академика М.В. Хвингия, 7-10 апреля 1999 г.: тезисы докл. – Тбилиси, 1999. – С. 72 – 73. 3. *Надутый В.П.* Математическое моделирование виброударного движения сита грохота / *В.П. Надутый, Е.С. Лапшин, И.П. Хмеленко* // Вібрації в техніці та технологіях – 2009. – Вип. 1 (53). – С. 36 – 39. 4. *Надутый В.П.* Анализ виброударного движения просеивающей поверхности грохота / *В.П. Надутый, Е.С. Лапшин, И.П. Хмеленко* // Вібрації в техніці та технологіях – 2009. – Вип. 2 (54). – С. 69 – 72. 5. Пат. 2424067 Российская Федерация, МПК В07В1/40, В07В1/54. Двухмассный виброударный грохот / *Сизиков С.А., Сизиков В.С., Скрипников А.П., Вяткин Г.В.*; заявитель и патентообладатель ЗАО Научн.-исслед. и проект.-конструкт. бюро «Стройтехника». – № 2010111988/03; заявл. 29.03.10; опубл. 20.07.11, Бюл. № 20. 6. Пат. 2478445, Российская Федерация, МПК В07В1/40, В07В1/46. Многочастотная ситовая сборка для кругового вибрационного сепаратора / *Круш И., Ободан Ю.*; заявитель и патентообладатель Круш Текнолоджиз ЛТД. – № 2011137201/03; заявл. 09.09.11; опубл. 10.04.13., Бюл. № 10. 7. *Надутый В.П.* Синтез параметров валковых вибрационных классификаторов: монография / *В.П. Надутый, В.А. Остапенко, В.Ф. Ягнюков.* – К. : Наук. думка, 2006. – 188 с. 8. *Надутый В.П.* Модернизация вибрационного валкового классификатора на основе использования виброударного режима / *В.П. Надутый, А.И. Егурнов, И.В. Ягнюкова* // Вісник НТУ «ХП». – 2013. – № 57 (1030). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 89 – 96. 9. *Белов А.М.* Уравнение правильных

многоугольников в полярных координатах / Белов А.М. // Информационный сайт А.М. Белова. – Режим доступа: <http://stob2.narod.ru/27s.htm>. **10.** Надутый В.П. О некоторых особенностях движения рабочих органов валкового виброударного классификатора / В.П. Надутый, В.Ф. Ягнюков, И.В. Ягнюкова // Геотехнічна механіка. – 2014. – Вип. 115. – С. 102 – 108. **11.** Мельников Г.И. Теоретическая механика [Электронный ресурс]: электронный учебник по дисциплине: "Теоретическая механика" / Г.И. Мельников, А.Г. Кривошеев. – С.-Пб.: Центр ДО СПбГУ ИТМО. – Режим доступа к журн.: http://de.ifmo.ru/bk_netra/page.php?dir=4&tutindex=29&index=31&layer=2.

Referens: **1.** Nadutyj V.P. Opredelenie dinamicheskikh parametrov grohota s vibroudarnym vozbuзhdeniem rasseivajushhej poverhnosti / V.P. Nadutyj, E.S. Lapshin, V.P. Krasnoper // Naukovyy visnyk NHU. – 1998. – № 3. – S. 73 – 75. **2.** Nadutyj V.P. Osobennosti konstrukcii i obosnovanie raschetnoj shemy grohota s vibroudarnym rezhimom vozbuзhdenija sita / V.P. Nadutyj, E.S. Lapshin, V.P. Krasnoper // Dinamika mashin i mehanizmov: mezhdunar. konf. posvjashhennaja 75-letiju so dnja rozhdenija akademika M.V. Hvingija, 7-10 apr. 1999 g.: tezisy dokl. – Tbilisi, 1999. – S. 72 – 73. **3.** Nadutyj V.P. Matematicheskoe modelirovanie vibroudarnogo dvizhenija sita grohota / V.P. Nadutyj, E.S. Lapshin, I.P. Hmelenko // Vibratsiyi v tekhnitsi ta tekhnolohiyakh – 2009. – № 1 (53). – S. 36 – 39. **4.** Nadutyj V.P. Analiz vibroudarnogo dvizhenija proseivajushhej poverhnosti grohota / V.P. Nadutyj, E.S. Lapshin, I.P. Hmelenko // Vibratsiyi v tekhnitsi ta tekhnolohiyakh – 2009. – № 2 (54). – S. 69 – 72. **5.** Pat. 2424067 Rossijskaja Federacija, MPK B07B1/40, B07B1/54. Dvuhmassnyj vibroudarnyj grohot / Sizikov S.A., Sizikov V.S., Skripilov A.P., Vjatin G.V.; zajavitel' i patentoobladatel' ZAO Nauchn.-issled. i proekt.-konstrukt. bjuro «Strojtehnika». – № 2010111988/03; zajavl. 29.03.10; opubl. 20.07.11, Bjul. № 20. **6.** Pat. 2478445, Rossijskaja Federacija, MPK B07B1/40, B07B1/46. Mnogochastotnaja sitovaja sborka dlja krugovogo vibracionnogo separatora / Krush I., Obodan Ju.; zajavitel' i patentoobladatel' Krush Teknologhiz LTD. – № 2011137201/03; zajavl. 09.09.11; opubl. 10.04.13., Bjul. № 10. **7.** Nadutyj V.P. Sintez parametrov valkovykh vibracionnykh klassifikatorov: monografija / V.P. Nadutyj, V.A. Ostapenko, V.F. Jagnjukov – Kiev: Nauk. dumka, 2006. – 188 s. **8.** Nadutyj V.P. Modernizacija vibracionnogo valkovogo klassifikatora na osnove ispol'zovanija vibroudarnogo rezhima / V.P. Nadutyj, A.I. Egunov, I.V. Jagnjukova // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 57 (1030) – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – S. 89 – 96. **9.** Belov A.M. Uravnenie pravil'nyh mnogougol'nikov v poljarnykh koordinatah / Belov A.M. // Informacionnyj sajt A.M. Belova. – Rezhim dostupa: <http://stob2.narod.ru/27s.htm>. **10.** Nadutyj V.P. O nekotorykh osobennostjakh dvizhenija rabochih organov valkovogo vibroudarnogo klassifikatora / V.P. Nadutyj, V.F. Jagnjukov, I.V. Jagnjukova // Geotekhnichna mehanika. – 2014. – № 15. – S. 102 – 108. **11.** Mel'nikov G.I. Teoreticheskaja mehanika [Jelektronnyj resurs]: jelektronnyj uchebnik po discipline: "Teoreticheskaja mehanika" / G.I. Mel'nikov, A.G. Krivosheev. – St.-Peterburg: Centr DO SPbGU ITMO. – Rezhim dostupa k zhurn.: http://de.ifmo.ru/bk_netra/page.php?dir=4&tutindex=29&index=31&layer=2.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 11.07.14

УДК 622.74.913.1

Анализ зависимости виброускорений рабочих органов от последовательности разнонаправленных механических импульсов / В.П. НАДУТЫЙ, В.Ф. ЯГНЮКОВ, И.В. ЯГНЮКОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 60 – 71. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN 2079-0821.

Мета даної роботи полягає в описі та аналізі траєкторії переміщення центру мас нелінійного

маятника з параметричним збудженням для реалізації різноспрямованих віброударних імпульсів. Досліджено нормальне, радіальне і трансверсальне прискорення для центру мас нелінійного маятника. Визначено залежності прискорень від вхідної частоти коливань віброзбуджувача, амплітуди вихідних кругових коливань, кількості граней застосовуваних багатокутників і зазору між ними.

Ключові слова: віброударні імпульси, нормальне прискорення, радіальне прискорення, трансверсальне прискорення, повне прискорення, нелінійний маятник.

UDC 622.74.913.1

The analysis of dependence of executive tools' vibroaccelerations from multidirectional mechanical pulse sequence / V. P. NADUTYY, V. F. IAGNIUKOV, I. V. IAGNIUKOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 60 – 71. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN 2079-0821.

The research on the application of vibroimpact pulses have been widely studied in recent years because of the fact that such pulses are able to improve the screening performance. There is a new mechanical model of the nonlinear pendulum with parametric excitation is proposed in this paper for the implementation of directed vibroimpact pulses in the plane or space on the screening surface of the screen. The main objective of the study is to describe and analyze the trajectory of the center of mass of the pendulum. Normal, radial and transversal accelerations of the mass center of the nonlinear pendulum are studied; in particular the parameters often used in practice are applied in calculations. The dependencies of the acceleration on the input frequency oscillation exciter, the initial amplitude of circular oscillations, number of polygons' faces used in and the gap between them are defined.

Keywords: vibro-impact pulses, normal acceleration, radial acceleration, transversal acceleration, full acceleration, nonlinear pendulum.

УДК 621.926.5:539.215

Ю.В. НАУМЕНКО, д-р техн. наук, доц., НУВГП, Рівне

КОНЦЕПЦІЯ РАЦІОНАЛЬНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ТОНКОГО ПОДРІБНЕННЯ В БАРАБАНИХ МЛИНАХ

Розглянуто механізм взаємодії робочих органів барабанних млинів із частинками подрібнюваного матеріалу. Виявлено резерви підвищення ефективності роботи млинів за рахунок організації раціональних режимів руху завантаження при реалізації принципу енергетичної селективності подрібнення. Створено нові робочі процеси багатостадійного подрібнення в барабанних млинах.

Ключові слова: барабані млини, режими роботи, внутрішньокамерне завантаження, енергетична селективність подрібнення, багатостадійність помелу.

Найрозповсюдженішим методом диспергування є механічне подрібнення. Більша частина витрат енергії припадає на тонке подрібнення.

© Ю.В. Науменко, 2014

Основна проблема технології дезінтеграції полягає у парадоксальній залежності між витратами енергії та дисперсністю матеріалу. Ця проблема породжує протиріччя між відносною досконалістю сучасних технологій і обладнання для подрібнення та надзвичайно низькою енергетичною ефективністю процесів, коефіцієнт корисної дії яких оцінюється у 0,1 – 0,001 % [1]. Емпіричні співвідношення стали класичними та широко використовуються у виробничій практиці [2]. Однак жодна з відомих теорій і жоден з емпіричних законів подрібнення не є коректними в області тонкого диспергування [3].

Вираз емпіричної залежності, що характеризує енергетичні витрати на зниження розмірів частинок, у має вигляд [2]:

$$dE = -K(dl/l^n); \quad (1)$$

де E – питома енергія, яка надається одиниці об'єму тіла, що руйнується, яка є необхідною для приросту енергії поверхні, що заново утворюється; K – коефіцієнт пропорційності; l – середній розмір частинки; n – коефіцієнт, що залежить від діапазону розмірів частинки та способу подрібнення.

Графічна інтерпретація (рис. 1) виразу (1) засвідчує, що закон Кіка-Кирпичова є придатним для процесів дроблення або грубого подрібнення, закон Ріттингера – для середнього, закон Бонда – для проміжного випадку і жоден з цих законів не є придатним для процесів тонкого подрібнення.

Як наслідок процес тонкого здрібнення в технологічному аспекті залишається незрозумілим, його закономірності лише наближено сформульованими, а теорія робочих процесів обладнання не розробленою [4].

Головним недоліком барабанних млинів є висока питома витрата енергії. Це спричинює на перший погляд парадоксальну ситуацію, коли реальна міцність більшості твердих матеріалів є на два-три порядки меншою за теоретичну, а реальна енергоємність руйнування матеріалів є на три і більше порядків більшою за теоретичну енергоємність нової поверхні.

Традиційні тенденції розвитку барабанних млинів вичерпали свої можливості. Новим технологічним напрямком підвищення ефективності дезінтеграції є енергетична селективність подрібнення [4], яка передбачає вибіркове підведення енергії до матеріалу з метою мінімізації енерговитрат руйнування. За принципом селективності значення та розподіл навантажень в об'ємі частинки подрібнюваного матеріалу повинні оптимально поєднуватись зі швидкістю деформування та тривалістю навантаження для мінімізації витрат

енергії. Грубе подрібнення крупних частинок доцільно здійснювати ударною дією при створенні великих імпульсів, які сприяють виникненню у матеріалі граничного пружного деформування. Натомість тонке подрібнення малих частинок – стиранням та роздавлюванням при створенні малих імпульсів, які сприяють виникненню пластичного деформування.

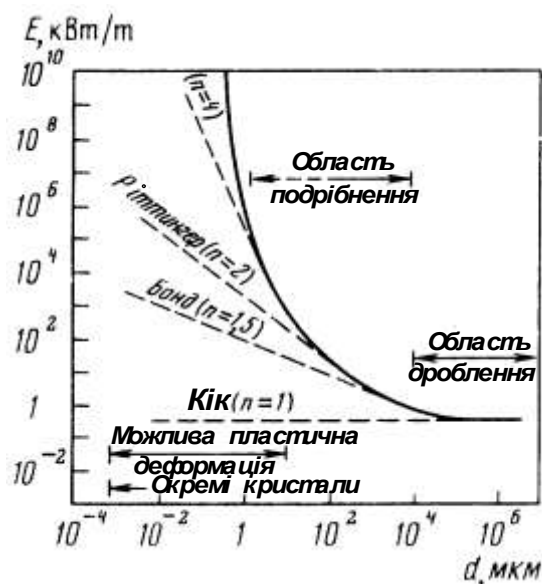


Рис. 1 – Залежності питомої витрати енергії E від розмірів частинок, що подрібнюються.

Згідно існуючої теорії барабаних млинів режим руху завантаження є двофазним «водоспадним», а подрібнення здійснюється лише ударною дією.

Насправді режим руху завантаження є трифазним із утворенням зони зсувного шару, де і здійснюється основний процес подрібнення стиранням.

Зважаючи на недетермінованість чинників робочого процесу барабаних млинів описати його можна лише за допомогою узагальнених параметрів, за які можуть бути прийняті безрозмірні динамічні характеристики подрібнення, що вважатимуться критеріями ефективності процесу помелу.

Швидка гравітаційна течія у зсувній зоні завантаження відноситься до класу швидких зсувних течій, що супроводжується інтенсивною взаємодією елементів. Такі течії описуються кінетичною теорією густих газів. Урахування непружності елементів у міжелементних зштовхуваннях дозволяє включити у рівняння балансу їх енергії параметр «температури» T зернистого середовища [5]. Вона характеризує кінетичну енергію, що відповідає випадковому хаотичному руху елементів.

Вираз для T у безрозмірній формі в перерізі зсувного шару має вигляд:

$$T = [(V_{z_{max}} + |V_{z0}|)/h]^2 R/g$$

де $V_{z_{max}}$ – максимальна зсувна швидкість на вільній поверхні, V_{z0} – швидкість руху опорної поверхні, h – товщина шару, R – радіус камери, g – гравітаційне прискорення.

Показник температури зернистого середовища має комплексний характер і визначає ступінь активності взаємних переміщень елементів та інтенсивність протікання в середовищі технологічних процесів. На основі моделювання напружено-деформованого стану завантаження [6] було визначено його рух для млинів із різним відносним розміром елементів d у камері діаметром D та різними ступенями її заповнення κ . Встановлено залежності температури T від відносної швидкості ψ_ω при $\kappa = 0,25 - 0,45$ для чотирьох випадків роботи млинів (рис. 2). Вони ілюструють зареєстрований ефект виникнення подвійного максимуму значень T для різних ψ_ω . Порівняльний аналіз засвідчує посилення прояву ефекту зі зниженням відносного розміру елементів та виступів на поверхні камери для останнього випадку $d/D = 0,0024$ та гладкої камери, що відповідає роботі третьої камери трубних млинів із мініпесним завантаженням. Стираюча дія завантаження оцінювалась за комплексними характеристиками. Повна енергія хаотичного руху в поперечному напрямку зсувного шару, що визначає стираючу дію, характеризується добутком температури середовища, як питомої енергії, на масову частку шару – $T \cdot K_{за}$, а продуктивність – добутком цих множників на оборотність завантаження – $T \cdot K_{за} \cdot K_o$, де $K_{за} = m_3/m$ – ступінь зсувної активації, що характеризує питому частку зони зсувного шару у масі всього завантаження, m_3 – маса зсувної зони, m – маса всього завантаження, $K_o = 2\pi/(t_{ц} \omega)$ – оборотність завантаження, $t_{ц}$ – тривалість циклу руху завантаження, ω – кутова швидкість барабана. Наведені графічні залежності комплексних параметрів $T \cdot K_{за}$ (рис. 3а) та $T \cdot K_{за} \cdot K_o$ (рис. 3б), від ψ_ω для четвертого випадку роботи барабанних млинів характеризуються, порівняно з $T(\psi_\omega)$ (рис. 2г), поступовим переходом тихохідних максимумів значень параметрів з локальних у абсолютні. Виникнення тихохідного максимуму характеристик спричинено ефектом аномального зниження псевдов'язкості завантаження [6]. Було встановлено раціональні параметри процесів багато стадійного подрібнення в барабанних млинах [6]: для першого етапу грубого подрібнення переважно ударною дією, при підвище-

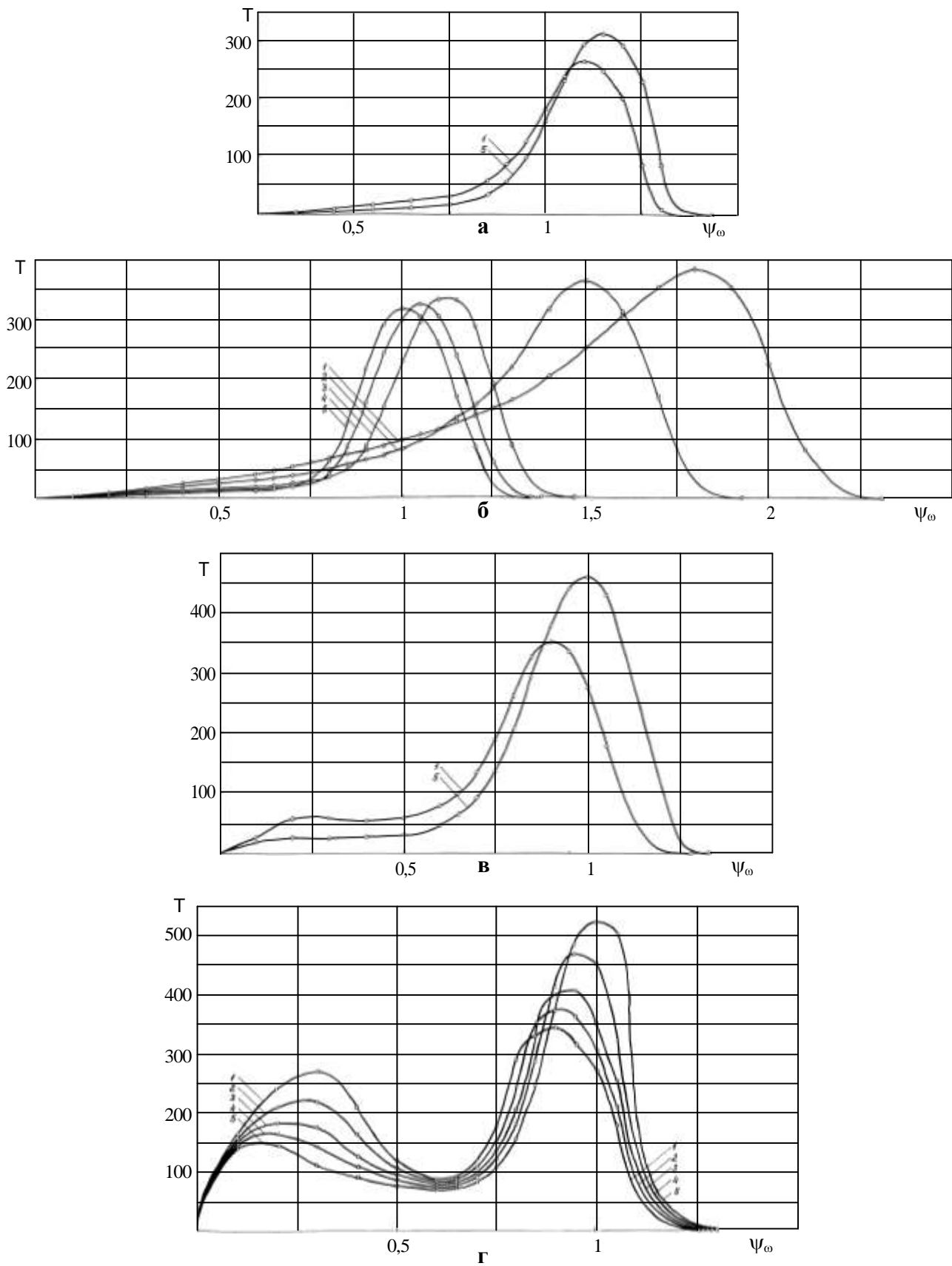


Рис. 2 – Залежності T від ψ_ω при: а – $d/D=0,022$ та хвильові камері,

б – $d/D = 0,026$ та гладкій камері, в – $d/D = 0,01$ та гладкій камері, г – $d/D = 0,0024$ та гладкій камері: 1 – $\kappa = 0,25$; 2 – $\kappa = 0,3$; 3 – $\kappa = 0,35$; 4 – $\kappa = 0,4$; 5 – $\kappa = 0,45$.

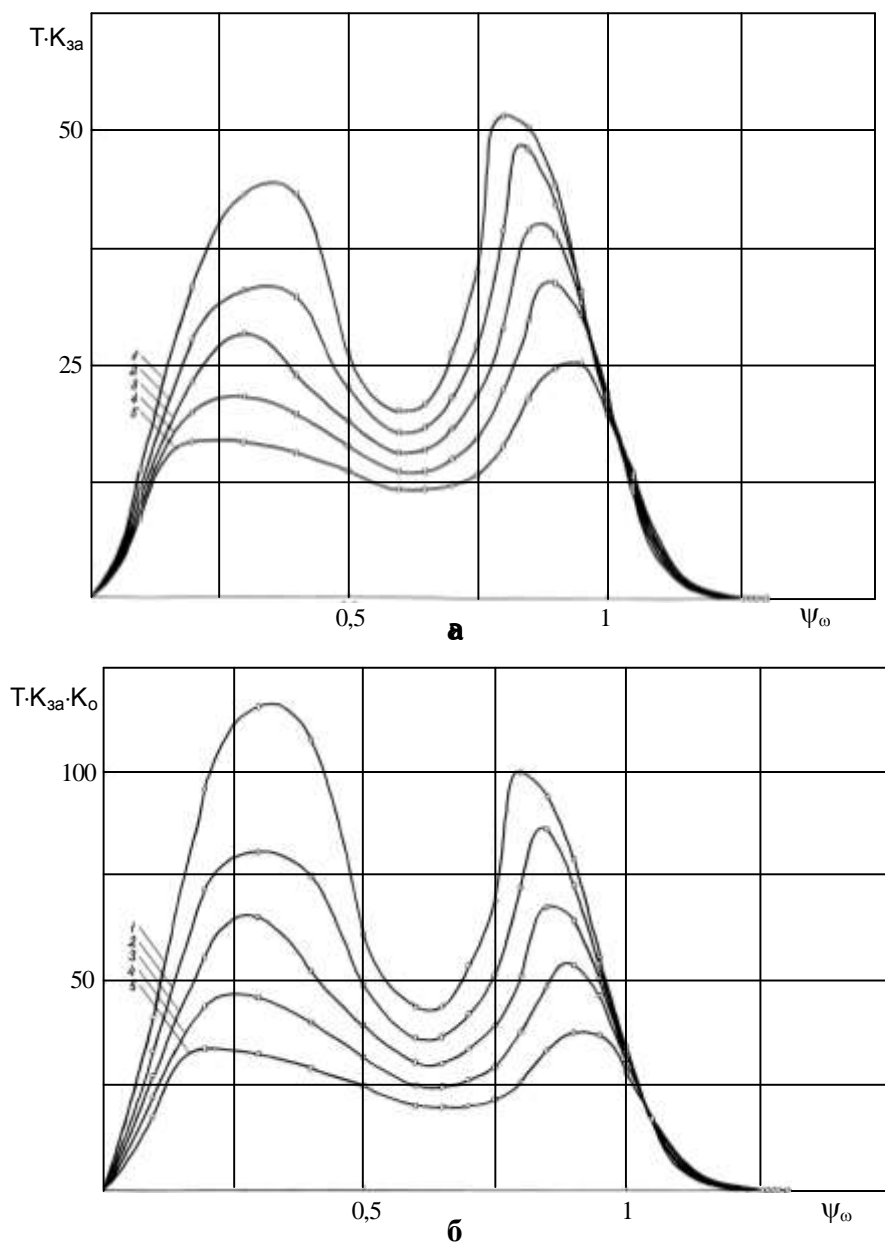


Рис. 3 – Залежності: а – $T \cdot K_{за}$, б – $T \cdot K_{за} \cdot K_o$ (б) від ψ_{ω} при $d/D = 0,0024$ та гладкій камері (1 – $\kappa = 0,25$; 2 – $\kappa = 0,3$; 3 – $\kappa = 0,35$; 4 – $\kappa = 0,4$; 5 – $\kappa = 0,45$).

них значеннях швидкості обертання, ступені заповнення камери та розмірі молольних тіл – $\psi_{\omega} = 0,85 - 1,05$, $\kappa = 0,45$, $d/D = 0,015 - 0,04$, а для останнього етапу тонкого подрібнення стиранням, при знижених зазначеннях цих параметрів – $\psi_{\omega} = 0,25 - 0,45$, $\kappa = 0,25$, $d/D = 0,002 - 0,01$.

Висновок:

Застосування моделі трифазного режиму руху завантаження дозволяє

уточнити характер реалізації способів диспергування та встановити раціональні параметри процесу багатадійного тонкого подрібнення в млинах барабанного типу на основі концепції енергетичної селективності дезінтеграції.

Список літератури: 1. *Гийо Р.* Проблема измельчения материалов и ее развитие / *Р. Гийо.* – М.: Стройиздат, 1964. – 112 с. 2. *Перов В.А.* Дробление, измельчение и грохочение полезных ископаемых / *В.А. Перов, Е.Е. Андреев, Л.Ф. Биленко.* – М.: Недра, 1990. – 301 с. 3. *Ходаков Г.С.* Физико-химическая механика технологических процессов: [Электронный ресурс] / *Г.С. Хордаков.* – Режим доступа: <http://www.chem.msn.ru/rus/history/Rechbinder/20.html#author/>. 4. *Ревнивцев В.И.* Селективное разрушение минералов / [*В.И. Ревнивцев, Г.В. Гапонюк, Л. П. Завгородний* и др.]; под ред. *В.И. Ревнивецва.* – М.: Недра, 1988. – 286 с. 5. *Борщев В.Я.* «Температура» зернистой среды и физические эффекты взаимодействия частиц при быстром сдвиговом течении зернистых материалов / *В.Я. Борщев, В.Н. Долгунин* // Изв. вузов.– 2007. – Т. 50, Вып. 8. – (Серия: Химия и хим. технология). – С. 78 – 82. 6. *Науменко Ю.В.* Основи теорії робочих процесів барабанних млинів: монографія / *Ю.В. Науменко.* – Рівне: НУВГП, 2014. – 336 с.

Referens: 1. *Gijo R.* Problema izmel'chenija materialov i ee razvitie / *R. Gijo.* – Moscow: Strojizdat, 1964. – 112 s. 2. *Perov V.A.* Droblenie, izmel'chenie i grohochenie poleznyh iskopaemyh / *V.A. Perov, E.E. Andreev, L.F. Bilenko.* – Moscow: Nedra, 1990. – 301 s. 3. *Hodakov G.S.* Fiziko-himicheskaja mehanika tehnologicheskikh processov: [Jelektronnyj resurs] / *G.S. Hordakov.* – Rezhim dostupa: <http://www.chem.msn.ru/rus/history/Rechbinder/20.html#author/>. 4. *Revnivcev V.I.* Selektivnoe razrushenie mineralov / [*V.I. Revnivcev, G.V. Gaponjuk, L. P. Zavgorodnij i dr.*]; pod red. *V.I. Revnivceva.* – Moscow: Nedra, 1988. – 286 s. 5. *Borshhev V.Ja.* «Temperatura» zernistoj sredy i fizicheskie jeffekty vzaimodejstvija chastic pri bystrom sdvigovom techenii zernistyh materialov / *V.Ja. Borshhev, V.N. Dolgunin* // Izv. vuzov. – 2007. – Т. 50, Vyp. 8. – (Seriya: Himija i him. tehnologiya). – S. 78 – 82. 6. *Naumenko Yu.V.* Osnovy teorii robochyx protsesiv barabannykh mlyniv: monohrafiya / *Yu.V. Naumenko.* – Rivne: NUVHP, 2014. – 336 s.

Надійшло до редколегії (Received by the editorial board) 28.07.2014

УДК 621.926.5:539.215

Концепція раціональної організації процесів тонкого подрібнення в барабанних млинах / Ю.В. НАУМЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 54 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 71 – 78. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Рассмотрен механизм взаимодействия рабочих органов барабанных мельниц с частицами измельчаемого материала. Выявлены резервы повышения эффективности работы мельниц за счет организации рациональных режимов движения загрузки при реализации принципа энергетической селективности измельчения. Созданы новые рабочие процессы многостадийного измельчения в барабанных мельницах.

Ключевые слова: барабанные мельницы, режимы работы, внутрикамерная загрузки, энергетическая селективность измельчения, многостадийность помола.

UDC 621.926.5:539.215

The concept of the tumbling mills fine grinding processes rational organization /

Yu.V. NAUMENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 71 – 78. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

The mechanism of tumbling mills working bodies interaction with grinding material particles is considered. The tumbling mills efficiency increasing reserves due to the rational filling flow organization in the grinding energy selectivity principle implementation is identified. The new tumbling mills multistage grinding operating conditions is created.

Keywords: tumbling mills, operating conditions, intrachamber filling, grinding energy selectivity, multistage grinding.

УДК 543.1/532.135

Н.Д. ОРЛОВА, канд. техн. наук, доц., ОНМА, Одесса

РАСЧЁТ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВИБРАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СМЕСЕЙ

Рассмотрены различные подходы к изучению процессов измельчения и смешения в вибрационных мельницах. Весь процесс формализован как сложная физико-механическая система. Качественный анализ процесса измельчения и сопутствующего смешения был проведен с единых позиций всего спектра явлений, начиная с атомарно-молекулярного уровня и кончая промышленными процессами.

Ключевые слова: вибрационное измельчение, смешение, оптимальные параметры.

Впервые системный подход к изучению процессов измельчения и смешения был описан в [1, 3], а весь процесс формализован как сложная физико-механическая система. Качественный анализ процесса измельчения и сопутствующего смешения был проведен с единых позиций всего спектра явлений, начиная с атомарно-молекулярного уровня и кончая промышленными процессами. В последующих работах строились математические модели процесса измельчения для конкретного типа измельчающих и смесительных устройств. Процесс измельчения и одновременного смешения осуществляется на различных типах измельчающих аппаратах, в основе которых заложены различные способы разрушения материалов, и, как правило, составление физических и математических моделей проводится с учетом типа измельчающего устройства и способа измельчения и смешения материала.

Математические модели. Рассмотрим известные математические модели, процесса измельчения и смешения композиций.

© Н.Д. Орлова, 2014

Первый подход основан на использовании дифференциальных уравнений механики сплошной среды с учетом кинетики измельчения [2, 1]. При этом тип машины, обеспечивающий измельчению, не представлен в уравнениях в явном виде.

В этом случае рассматривается математическое описание кинетических кривых в функции среднего размера измельчаемых частиц и времени измельчения и смешения. В этом методе не представлен с нашей точки зрения процесс разрушения частиц.

Такое описание, при имеющихся недостатках, дает возможность достаточно точно установить эффективность агрегатов для измельчения и одновременного смешения конкретных материалов. Предлагаемая модель содержит два этапа разрушения – отдельной усредненной бездефектной (в смысле размера) частицы, а затем описание кинетических кривых измельчения. В модели выбирается бездефектная частица, поскольку её разрушение всегда более сложное, нежели частицы с дефектами.

Второй это, энергетический подход. При таком описании, рассчитанную энергию, идущую на изменение среднего размера обрабатываемых частиц, связывают с подводимой к измельчителю агрегату энергией. Поскольку в разных аппаратах длина цепочки подводки энергии различна, а сама связь между расчетной энергией и средним размером частиц до сих пор является вообще говоря не установившейся, то практический эффект от такой модели невелик.

Третий подход связан с вероятностными оценками возможности попадания частиц в «рабочую зону» агрегатов и с функцией плотности вероятности разрушения и смешения частиц, без учета физико-механических свойств материала [1, 3].

Этот метод в большинстве своём связан с оценкой экспериментальных данных.

Четвертый подход к изучению процесса измельчения связан с использованием понятий фрактальной геометрии. Следует отметить, что в этом случае идет речь об изменении некоторых общепринятых физических понятий, характеризующих процесс измельчения. Для характеристики дисперсности порошкообразных материалов используются понятия, характеризующие как

отдельную частицу, так и весь ансамбль частиц, составляющих данный порошок [4, 5].

Вообще говоря, измельчение и сопутствующее смешение представляет собой случайный процесс, заключающийся в перераспределении компонентов и связанный с приготовлением определенного вида смесей. Смесь представляет собой совокупность различных элементов случайно расположенных друг относительно друга. Перераспределение компонентов осуществляется при движении потока перемешиваемой массы за счет пульсаций скоростей движения частиц, возникающих под действием тех или иных сил. Пульсации зависят от многих факторов и носят случайный характер. Такое смешение соответствует понятию случайного смешения.

Существуют представление и об упорядоченном методе смешения, при использовании которого композиция получается за счет точного взаимного распределения отдельных компонентов в объеме смеси. Упорядоченный метод измельчения и смешения можно осуществить путем систематического распределения твердых частиц в высоковязкой жидкости. Однако и в этом случае смесь характеризуется случайными признаками за исключением предельного состояния, когда при выбранной величине пробы не наблюдается колебаний концентраций, как во всем объеме перемешиваемой массы, так и в отдельных её частях.

В такой смеси, теоретически полностью перемешанной, все отдельные частицы должны располагаться как атомы в кристаллической решетке. По-видимому, такой способ ведет к идеализации процесса, и невозможности, оценивая состояние смеси через выборочные характеристики. В дальнейшем при описании процесса измельчения и сопутствующего смешения будем исходить из случайного характера распределения компонентов. Поэтому мерой качества должны быть параметры, характеризующие распределение случайных величин – законов распределения концентрации: дисперсия, корреляционный момент, среднее квадратичное отклонение и т. д.

В настоящее время при оценке качества многокомпонентных гетерогенных смесей также нет единого мнения по выбору определяющего параметра, характеризующего смесь. В большинстве случаев изучают распределение наиболее легко анализируемого компонента, называемого «ключевым». Также рекомендуют в качестве «ключевого» принимать компонент, содержащийся в смеси в минимальном количестве.

Важной количественной характеристикой процесса является скорость

процесса, под которой понимают количество частиц N какого-либо компонента поступающего в процесс смешения единицу времени.

При постоянном объеме V смешиваемых частиц скорость равна

$$W_c = \frac{d}{dt} \left(\frac{N}{V} \right)$$

Поскольку перераспределение компонентов в рабочем объеме смесителя в итоге должно привести к ожидаемой концентрации компонента (математическое ожидание)

$$m = \frac{N^1}{V}$$

(N^1 – число частиц в объеме, соответствующее математическому ожиданию), то скорость процесса смешения будет характеризоваться разностью концентрации $c = \frac{N}{V}$ и математическим ожиданием m .

Скорость процесса может быть оценена через скорость изменение дисперсии σ^2

$$W_c = \frac{d\sigma}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - m)^2}}{n}$$

Процесс смешения компонентов А и В и образование двухкомпонентной смеси можно представить в виде $A + B \rightarrow AB$ (смесь), в которой из двух эквивалентных объединений А и В образуется наименьший возможный ассоциат смеси АВ. При равенстве числа частиц двух сортов в смеси в объединении А и В объединении В содержится по одной частице, при неравном количестве смешиваемых частиц в смеси в А и В входит соответствующее число частиц, но их сумма представляет наименьшее число частиц сортов А и В, из которых можно образовать ассоциат смеси АВ. Обозначив через $X_A(t)$ и $X_B(t)$ случайные величины, характеризующие соответственно количество объединений из частиц А и количество объединений из частиц В, а через $X_3(t)$ – случайную величину, характеризующую количество ассоциатов смеси АВ в момент времени t в объеме смесителя. Обозначим через

$x_{\hat{A}}(t), x_{\hat{B}}(t), x_3(t)$ ($x_i \geq 1$) те целочисленные значения, которые эти случайные величин могут принимать.

Положим $X_A(0) = x_1(0), X_B(0) = x_2(0), X_3(0) = x_3(0)$, тогда в соответствии со схемой смешения $X_3(t) = X_A(0) - X_{\hat{A}}(t) = X_B(0) - X_{\hat{B}}(t)$.

Рассматривая поведение случайных величин $X_3(t), X_{\hat{A}}(t), X_{\hat{B}}(t)$, аналогично [3], предполагаем, что рассмотренная выше схема образования смеси соответствует Марковскому процессу гибели популяции (числа) объединений частиц А и В, согласно которому вероятность перехода из состояния $X_{\hat{A}}(t)$ в состояние $X_{\hat{A}}(t) - 1$ за время $t, t + \Delta t$ пропорциональна произведению чисел объединений в момент времени t , с коэффициентом пропорциональности μ . При оценке работы смесителя наибольший интерес представляет изменение моментов распределения, через которые выражается качество смеси, поэтому в соответствии с постулатами разрывного Марковского процесса $x_{\hat{A}}(t)$ гибели популяции получим систему дифференциально-разностных уравнений [3], если перейти к концентрации компонентов, то получим уравнение смешения материалов (гибели объединений частиц компонента А)

$$\frac{d(c_A - m_A)}{dt} = -k(c_A - m_A)^2 + k\sigma_A^2 \quad (1)$$

где c_A, m_A, σ_A^2 соответственно концентрация и математическое ожидание и дисперсия компонента А, $k = \mu(N_A \cdot n_A \cdot \gamma_A \cdot V_A + N_B \cdot n_B \cdot \gamma_B \cdot V_B)$ – константа скорости смешения, N_A, N_B – число объединений А и В, $\gamma_A, \gamma_B, V_A, V_B$, – удельные веса и объёмы частиц материалов А и В, n_A, n_B – число частиц входящих в объединение А и В.

Используя, изложенный выше подход можно записать уравнения смешения многокомпонентных смесей в виде

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d(c_i - m_i)}{dt} = -k_i(c_i - m_i) \cdot \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n (c_j - m_j) + k_i \sigma_{c_i}^2 \\ i = 1, 2, \dots, n \end{array} \right. \quad (2)$$

n – число смешиваемых компонентов.

Для идентификации параметров и проверки адекватности математической модели (2) по экспериментальным данным смешения тройной композиции ($n = 3$) содержащую твердую фазу (кварцевый песок) определялись концентрации каждого компонента в пробе, рассчитывались – дисперсии и строились кинетические кривые.

Среднеквадратический критерий соответствия экспериментальных и рассчитанные по модели (2) значений дисперсии компонентов смеси не превышает 15 %, что свидетельствует об адекватности модели (2) эксперименту (рис. 1).

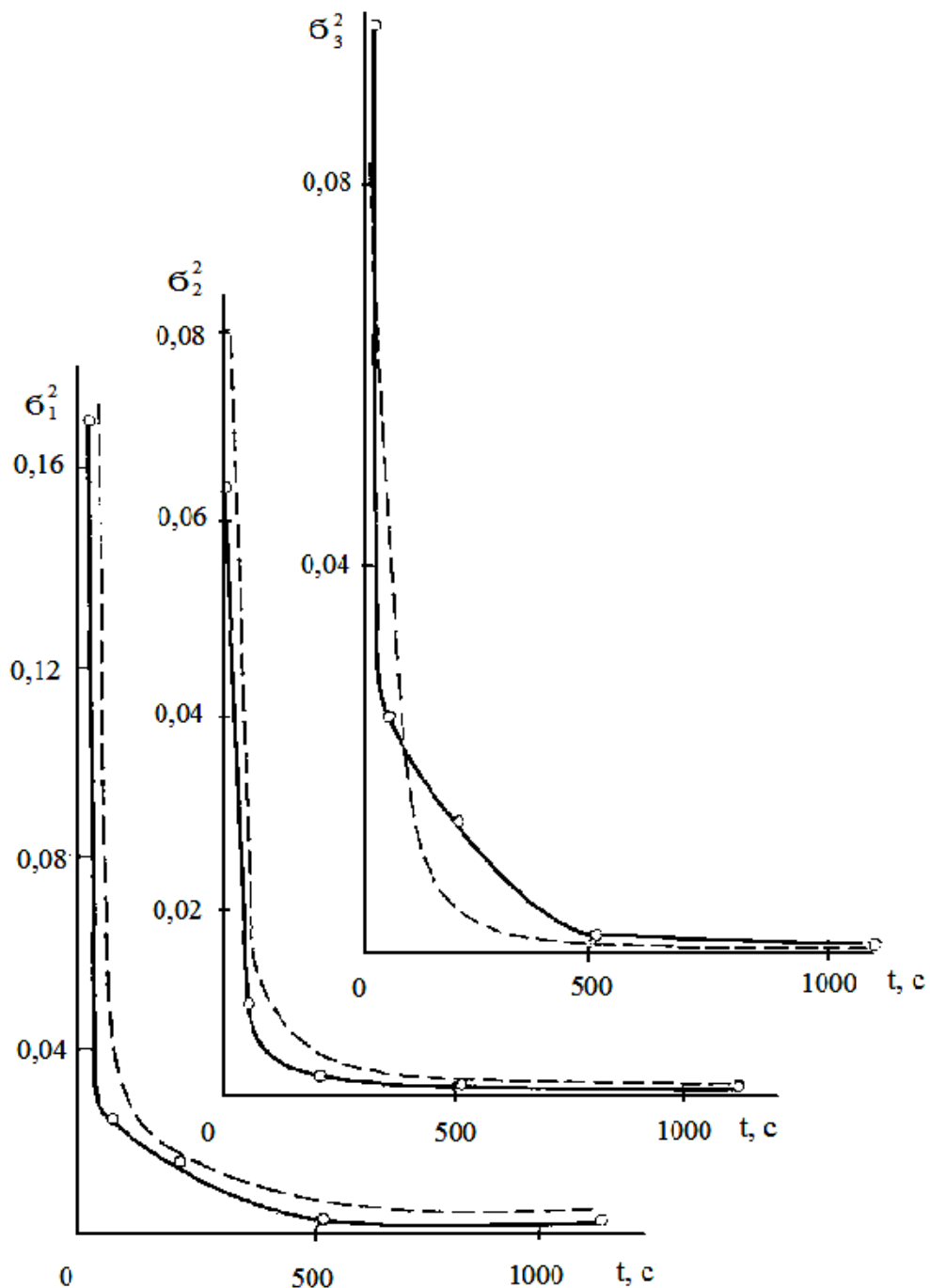


Рис. 1 – Экспериментальные (сплошные линии) и рассчитанные по модели (2) (пунктир) кинетические кривые для трехкомпонентной смеси, состоящей из глицерина, кварцевого песка и алюминиевой пудры ПП-3.

Вывод. Из приведенных исследований следует, что распределение каждого компонента характеризуется своей кинетической кривой с присущими ей значениями k, σ_i^2 . Поэтому, в этом случае нет оснований оценивать состояние смеси по распределению одного так называемого «ключевого» компонента.

Список литературы: 1. Овчинников П.Ф. Виброреология / П.Ф. Овчинников. – К.: Наукова Думка, 1983. – 271 с. 2. Ишлинский А.Ю. Разрушение не вполне упругих материалов / А.Ю. Ишлинский // Ученые записки МГУ. – 1986. – Т. 1, Вып. 117. – (Серия: Механика). – С. 26 – 46. 3. Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии / В.В. Кафаров И.Н. Дорохов, С.Ю. Арютунов. – М.: Наука, 1985. – 440 с. 4. Чмель А.Е. Проявление в рамановском спектре фрактальной геометрии трещины в стекле / [А.Е. Чмель, А.Д. Семенов, А.Н. Смирнов и др.] // Физика твердого тела. – 1999 – Т. 41. – Вып. 6. – С. 20 – 241. 5. Орлова Н.Д. Использование фрактальной геометрии для расчета дисперсных характеристик измельченного материала / Н.Д. Орлова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2013. – № 57. – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 97 – 104.

Referens: 1. Ovchinnikov P.F. Vibroreologija / P.F. Ovchinnikov. – Kiev: Naukova Dumka, 1983. – 271 s. 2. Ishlinskij A.Ju. Razrushenie ne vpolne uprugih materialov / A.Ju. Ishlinskij // Uchenye zapiski MGU. – 1986. – Vol. 1. – Iss. 117. – (Seriya: Mehanika). – S. 26 – 46. 3. Kafarov V.V. Sistemnyj analiz processov himicheskoi tehnologii / V.V. Kafarov I.N. Dorohov, S.Ju. Arjutunov. – Moscow: Nauka, 1985 – 440 s. 4. Chmel' A.E. A display in the ramanovskom spectrum of fractal geometry of crack is in glass / [A.E. Chmel', A.D. Semenov, A.N. Smirnov i dr.] // Physics of Solid State. – 1999. – Vol. 41 – Iss. 6. – С. 20 – 241. 5. Orlova N.D. Ispol'zovanie fraktal'noj geometrii dlja rascheta dispersnyh harakteristik izmel'chennogo materiala / N.D. Orlova // Visnyk NTU «KhPI». – 2013. – № 57. – (Seriya: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ekolohiya). – С. 97 – 104.

Поступила в редколлегию(Received by the editorial board) 30.09.14

УДК 543.1/532.135

Расчёт оптимальных параметров вибрационного измельчения и смешения при изготовлении смесей / Н.Д.ОРЛОВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 78 – 85. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Розглянуто різні системні підходи до вивчення процесів здрібнювання і змішання. Весь процес здрібнювання і змішання формалізований як складна фізико-механічна система, проведений якісний аналіз процесу здрібнювання з єдиних позицій усього спектра явищ, починаючи з атомарно-молекулярного рівня і кінчаючи промисловими процесами.

Ключові слова: вібраційне подрібнення, змішування, оптимальні параметри.

UDC 543.1/532.135

The calculation of the optimal parameters of the vibration grinding and blending in the manufacture of mixtures / N.D. ORLOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 78 – 85. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

Various approaches to the mathematical description of the grinding process have been examined in the article. The power approach. The calculated energy, changing a medium-sized ground down particle is connected with the energy being brought to the grinding aggregate. The second approach concerns with the mathematical description of kinetic curves in a function of medium-sized ground down particles and grinding period. The third approach is related to probabilistic estimations of possible hitting of particles in the "working area" of grinding aggregates and with the function of close probability of destruction of particles, without taking into account physical and mechanical properties of ground down particles. The fourth approach to the study of the grinding process is connected with the use of notions of fractal geometry. A measure of the quality of the mixture selected parameters characterizing the distribution of the random variables – laws of the concen-

tration distribution: variance, correlation time, standard deviation. The mean square fit of the experimental and calculated model values of the variance components of the mixture does not exceed 15 %.

Keywords: vibration grinding, mixing, optimal parameters.

УДК 666.972.112: 97.056

В.В. ПІСЧАНСЬКА, канд. техн. наук., доц., НМетАУ, Дніпропетровськ
І.А. АЛЕКСЕЄНКО, ас., НМетАУ, Дніпропетровськ

ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВОГО БЕТОНУ

Проведено експериментальні дослідження щодо вивчення впливу тривалості механічної активації спеченого периклазу і суміші, що містить периклаз і кальцій-алюмінатний цемент, на характеристики процесу механічної обробки. Досліджено вплив тривалості механічної активації матричних компонентів на показники властивостей периклазового бетону при твердінні і після термічної обробки в інтервалі температур 110 – 1650 °С. Встановлено, що механічна активація суміші периклазу і кальцій-алюмінатного цементу протягом 15 хвилин, забезпечує отримання бетону с комплексом заданих показників властивостей.

Ключові слова: периклазових бетон, спечений периклаз, кальцій-алюмінатний цемент, матричний компонент, механічна активація, показники властивостей.

Вступ. Вогнетривкі бетони на гідравлічних в'язучих містять тонкодисперсну складову – матричний компонент, характеристики якого суттєво впливають на комплекс взаємопов'язаних реотехнологічних, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей бетонів [1].

До ефективних способів підвищення реакційної здатності вогнетривких та фазових перетворень [2, 3]. Основним завданням щодо використання позитивних ефектів механоактивації є встановлення взаємозв'язку між параметрами механічної обробки матеріалів та їх специфічними властивостями, якісними і експлуатаційними характеристиками композитів, що містять термо-

© В.В. Пісчанська, І.А. Алексеєнко, 2014

термодинамічно-активну складову [3].

Аналіз останніх досліджень та літератури. Розвиток теоретичних і практичних аспектів подрібнення і механоактивації в технології тугоплавких матеріалів пов'язано з дослідженнями процесів прискорення модифікаційних перетворень та спікання інертних матеріалів – глинозему та корунду [4 – 7], твердофазного синтезу матеріалів функціонального призначення: кордієриту [8], тетрафториду кремнію [9], алюмомагнезійальної шпінелі [10, 11] і т.п.

Підготовка матричних компонентів бетонних сумішей передбачає механічну обробку матеріалів і отримання часток з розміром менше 45 мкм. У разі використання у складі бетонних сумішей дисперсного периклазу внаслідок його високої гідралічної активності утворюється брусит, що призводить до утворення тріщин та механічного руйнування структури композиту, як в умовах твердіння та і при термічному нагріванні [11, 12]. Для блокування активних центрів на зернах периклазу до складу матричного компоненту вводять кальцинований глинозем та гідрати алюмінію, які при приготування бетонних мас сприяють утворенню на поверхні часток периклазу гідрокальциту $Mg_6Al_3(OH)_{16} \cdot (CO_3 \cdot 4H_2O)$, що запобігає дифузії води і уповільнює гідратацію периклазу [12, 13].

Мета статті, постановка задачі. Проведення досліджень щодо впливу тривалості подрібнення периклазу і композиції, що містить периклаз і кальцій-алюмінатний цемент, на змінення характеристик матеріалів та властивості бетону в умовах твердіння та після термічної обробки. Встановлення впливу механоактивації матричних компонентів бетонних сумішей на показники властивостей периклазового бетону та вибір технологічних параметрів приготування матричного компоненту, які забезпечують пасивацію зерен периклазового порошку та отримання бетону з низькою пористістю та високою механічною міцністю.

Матеріали та методи досліджень. Для проведення досліджень використовували спечений периклаз ($MgO - 96,7 \%$, $CaO - 1,4 \%$, $SiO_2 - 0,9 \%$, $Al_2O_3 - 0,4 \%$, $Fe_2O_3 - 0,6 \%$) з вихідним розміром зерен менше 0,5 мм, брак периклазових виробів марки П-96, кальцій-алюмінатний цемент «Gorkal-70». В якості матричних компонентів бетонних сумішей використовували цемент «Gorkal-70» і механоактивованій периклаз (матриця № 1), механоактивовану суміш цементу «Gorkal-70» і периклазу (матриця № 2). Периклаз, суміш цементу «Gorkal-70» (16,3 %) і периклазу (83,7 %) подрібнювали і активували у вібраційному млині протягом 5, 10, 15 і 20 хв. при співвідношенні маси матеріалу і помельних тіл 1 : 20. Визначення питомої щільності (γ) периклазу та матриць проводили з використанням приладу Ле-Шательє, питомої площі поверхні – методом повітропроникності на приладі Т-3. Процес механічної обробки матеріалів оцінювали за показником швидкості змінення питомої площі поверхні від тривалості подрібнення за формулою [4]:

$$\Delta S = \frac{S_{\tau} - S_{\tau=0}}{\tau},$$

де ΔS – швидкість змінення питомої площі поверхні, $(\text{см}^2/\text{г})/\text{хв.}$; S_τ – питома площа поверхні при певному часі подрібнення, $\text{см}^2/\text{г}$; $S_{\tau=0}$ – вихідна питома площа поверхні при $\tau = 0$, $\text{см}^2/\text{г}$; τ – тривалість механічної обробки матеріалу, хв.

Бетонні суміші готували із 75 % зернистого заповнювача (подрібнений брак виробів фр. 6 – 2 мм – 39 %, периклаз фр. 2 – 0,088 мм – 36 %) і 25 % матричного компоненту (матриця №1: 20,8 % механічно оброблений периклаз і 4,2 % цемент «Gorkal-70», або матриця №2). Комплексну дефлокуючу добавку (триполіфосфат натрію і суперпластифікатор «Термопласт-5») вводили в суміші у кількості 0,34 – 0,32 % (понад 100 %) водним розчином.

Експериментальні зразки-куби з розміром ребра 50 мм формували у розбірні металеві форми методом вібраційного пресування з мас вологістю 6,5 – 6,8 %. Після витримки на повітрі при температурі 20 °С зразки термообробляли при 110 °С (витримка 24 год.) та випалювали в інтервалі температур 1100 – 1650 °С (витримка 5 год.). Визначення показників властивостей бетонних зразків: відкритої пористості і границі міцності при стиску проводили згідно до вимог стандартів України.

Експериментальна частина. Порівняльний аналіз визначення швидкості змінення питомої площі поверхні периклазу (рис. 1, *а*, крива 1) і матриці № 2 (рис. 1, *а*, крива 3) свідчить про зростання швидкості диспергування периклазу у присутності хімічно не однорідного кальцій-алюмінатного цементу. Тенденція змінення питомої площі поверхні матриці № 1 (рис. 1, *а*, крива 2) відповідає характеру кривій периклазового порошку (рис. 1, *а*, крива 1), а питома щільність матриці № 1 практично однакова зі значенням цього показника для матриці № 2 (рис. 1, *б*, крива 2 і 3). Відмічено зниження питомої щільності периклазу і матриці № 2 (рис. 1, *б*, крива 1 і 3) при зростанні тривалості механічної обробки матеріалів понад 10 хв., що обумовлено аморфізацією поверхневого шару часток і відповідає стану механоактивованого матеріалу, який визначається дефектністю зерен. За результатами визначення змінення механічної міцності бетону на ранніх стадіях твердіння (рис. 2) встановлено більш високі значення границі міцності при стиску бетону, який містить матрицю № 2 (рис. 2, *б*), що свідчить про виявлення ефекту пасивації часток периклазу при механічній обробці та зниження його гідравлічної активності до утворення бруситу. Характер змінення міцності периклазового

бетону вказує на негативний вплив тривалості механічної обробки периклазу і матриці № 2 понад 15 хв. (рис. 2) на ущільнення мас в умовах віброформування, що певною мірою визначає міцність кристалічного зростку новоутворень кристалогідратів.

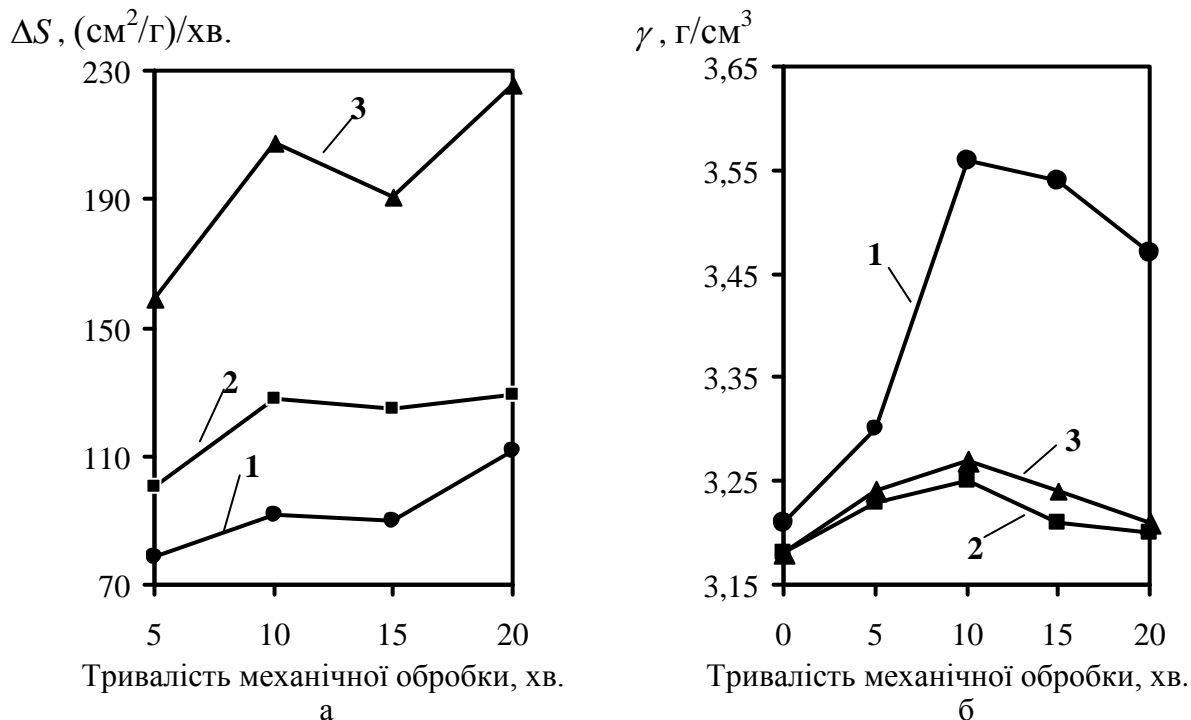


Рис. 1 – Характеристики процесу механічної обробки та щільність матеріалів: а – швидкість змінення питомої площі поверхні, б – питома щільність (1 – периклаз; 2 – матриця № 1; 3 – матриця № 2).

Для визначення показників властивостей термооброблених бетонних зразків, що містять матрицю № 1 і матрицю № 2 з тривалістю механоактивації периклазу і матриці № 2 – 15 хв., зразки після 5 діб твердіння піддавали нагріванню в інтервалі температур 110 – 1650 °С.

Як видно з отриманих даних (рис. 3), незалежно від температури термообробки пористість зразків бетону з матрицею № 2 на 1,71 – 3,65 % менша, а механічна міцність на 1,2 – 35,4 Н/мм² вища, ніж зразків з матрицею № 1.

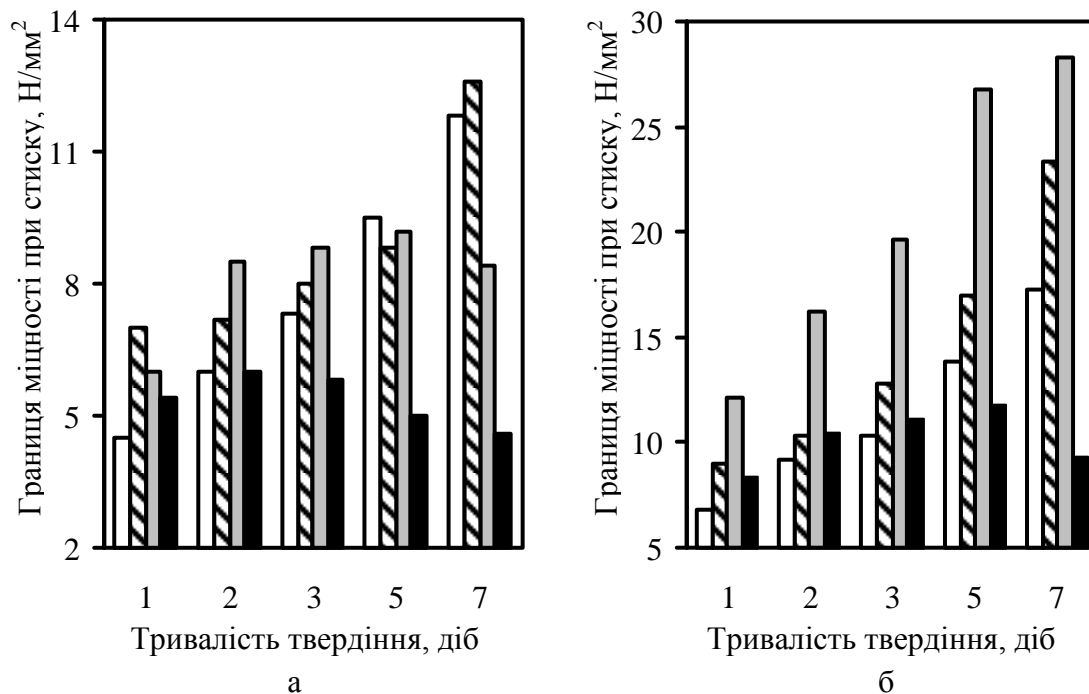


Рис. 2 – Механічна міцність периклазового бетону на ранніх стадіях твердіння: а – бетон з матрицею № 1, б – бетон з матрицею № 2. Тривалість подрібнення периклазу і матриці: □ – 5 хв., ▨ – 10 хв., ▩ – 15 хв., ■ – 20 хв.

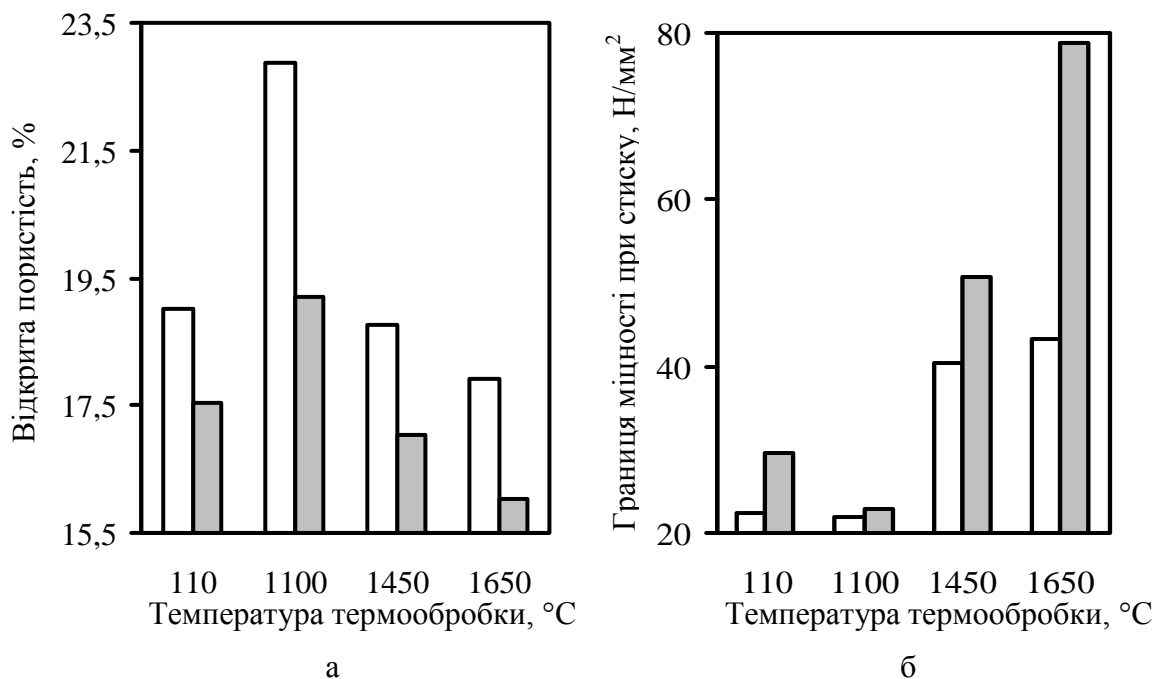


Рис. 3 – Показники властивостей периклазового бетону після термічної обробки: твердіння: а – відкрита пористість, б – границя міцності при стиску. (□ – бетон з матрицею № 1, ▩ – бетон з матрицею № 2).

Висновки.

На підставі проведених досліджень встановлено, що механічна обробка

матричного компоненту, який містить периклаз і кальцій-алюмінатний цемент, сприяє підвищенню ефективності подрібнення матеріалу, зменшенню схильності периклазу до гідратації за рахунок блокування активних центрів часток периклазу мінералами кальцій-алюмінатного цементу, що забезпечує зміцнення композиту в умовах твердіння і термічного нагрівання. Таким чином визначено, що механоактивація матричного компоненту тривалістю 15 хв. позитивно впливає на формування щільної та міцної структури бетону, який при високих температурах термообробки характеризується низькою пористістю та високою механічною міцністю.

Список літератури: 1. Пивинский Ю.Е. Неформованные огнеупоры: справоч. изд. / Ю.Е. Пивинский. – М.: Теплоэнергетик, 2005. – Т. 1: Общие вопросы технологи. – 2005. – 448 с. 2. Болдырев В.В. Механохимия и механическая активация твердых веществ / В.В. Болдырев // Успехи химии. – 2006. – № 75. – С. 203 – 216. 3. Хеegi Х. Изменение свойств твердых тел при механической активации и тонком измельчении / Х. Хеegi // Известия Сибирского отделения академии наук СССР. – 1988. – № 2, Вып. 1. – (Серия: Химические науки). – С. 3 – 9. 4. Прокофьев В.Ю. Процессы измельчения и механохимической активации в технологии оксидной керамики (обзор) / В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина // Стекло и керамика. – 2012. – № 2. – С. 29 – 34. 5. Косенко Н.Ф. Фазовые превращения оксида алюминия при механической обработке истирающего типа / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 3. – С. 10 – 13. 6. Филатова Н.В. Кинетика спекания активированного корунда на алюмоборфосфатном связующем / Н.В. Филатова, Н.Ф. Косенко, А.Ю. Грехнев // Химия и химическая технология. – 2006. – Т. 49, Вып. 4. – С. 56 – 58. 7. Косенко Н.Ф. Кинетика активированного изотермического спекания корунда в присутствии алюминатных добавок / Н.Ф. Косенко, Н.В. Филатова, А.А. Шуганов // Неорганические материалы. – 2007. – Т. 43, № 2. – С. 193 – 196. 8. Аввакумов Е.Г. Влияние механической активации на синтез кордиерита из талька и минералов группы силлиманита / [Е.Г. Аввакумов, Г.Г. Лепезин, Д.В. Горбачов и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – № 1-2. – С. 57 – 61. 9. Магомедбеков Э.П. Влияние механо-активации на процесс твердофазного взаимодействия UF_4 с кварцем / [Э. П. Магомедбеков, С.В. Чижевская, О.М. Клименко и др.] // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 11-12. – С. 18 – 22. 10. Косенко Н.Ф. Синтез магнезиальноалюминатной шпинели из оксидов с различной предисторией / Н.Ф. Косенко, М.А. Смирнова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 9. – С. 3 – 11. 11. Хорошавин Л.Б. Магнезиальные огнеупоры: справ. изд. / Л.Б. Хорошавин, В.А. Перепелицын, В.А. Кононов. – М.: Интернет Инжиниринг, 2001. – 576 с. 12. Salomao R. A novel approach for magnesia hydration asseement in refractori castable / R. Salomao, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli // Ceramics International. – 2007. – № 33. – P. 803 – 810. 13. Саломео Р. Влияние гидравлических вяжущих на гидратацию спеченного магнезита в огнеупорных бетонах / Р. Саломео, В.К. Пандолфелли, Л.Р. Биттенкурт // Огнеупоры и техническая керамика. – 2011. – № 4-5. – С. 59 – 63.

Referens: 1. Pivinskij Ju.E. Neformovannye огнеupory: spravoch. izd. / Ju.E. Pivinskij. – Moscow: Teplojenergetik, 2005. – Т. 1: Obshhie voprosy tehnologii. – 2005. – 448 s. 2. Boldyrev V.V. Mechanochemistry and mechanical activation of solids / V.V. Boldyrev // Russian Chemical Reviews. – 2006. – № 75. – P. 203 – 216. 3. Heegi H. Izmenenie svojstv tverdyh tel pri mehanicheskoy aktivacii i tonkom izmel'chenii / H. Heegi // Izvestija Sibirskogo otdelenija akademii nauk SSSR.– 1988. – № 2, Vyp. 1. – (Seriya: Himicheskie nauk). – S. 3 – 9. 4. Prokof'ev V.Yu. Comminution and mechanochemical activation in oxide ceramics technology (review) / V.Yu. Prokof'ev, N.E. Gordina // Glass and ceramics. – 2012.

– Vol. 69, № 1-2. – P. 65. – 70. **5. Kosenko N.F.** Phase transformations of oxide of aluminium at tooling of wearing down type / *N.F. Kosenko, M.A. Smirnova* // *Refractories & technical ceramics*. – 2011. – № 3. – P. 10 – 13. **6. Filatova N.V.** Kinetika spekanija aktivirovannogo korunda na aljumborfosfatnom svjazujushhem / *N.V. Filatova, N.F. Kosenko, A.Ju. Grehnev* // *Himija i himicheskaja tehnologija*. – 2006. – Vol. 49, Iss. 4. – S. 4 – 10. **7. Kosenko N.F.** Kinetics of the activated isothermal sintering of corundum in presence aluminate additions / *N.F. Kosenko, N.V. Filatova, A.A. Shiganov* // *Inorganic Materials*. – 2007. – Vol. 43. – Iss. 2. – P. 193 – 196. **8. Avvakumov E.G.** Effect of mechanical activation on the synthesis of cordierite and talc group minerals sillimanite / [*E.G. Avvakumov, G.G. Lepezin, D.V. Gorbachov et all.*] // *Refractories & technical ceramics*. – 2013. – № 1-2. – P. 57 – 61. **9. Magomedbekov Je.P.** The influence of mechanical activation on the interaction process in the solid phase with UF₄ and quartz / [*Je.P. Magomedbekov, S.V. Chizhevskaja, O.M. Klimenko et all.*] // *Refractories & technical ceramics*. – 2011. – № 11-12. – P. 18 – 22. **10. Kosenko N.F.** Synthesis magnezialnoalyuminatnoy spinel from oxides with different prehistory / *N.F. Kosenko, M.A. Smirnova* // *Refractories & technical ceramics*. – 2011. – № 9. – P. 3 – 11. **11. Horoshavin L.B.** Magnezial'nye ognepory: sprav. izd. / *L.B. Horoshavin, V.A. Perepelicyan, V.A. Kononov*. – Moscow: Intermet Inzhiniring, 2001. – 576 s. **12. Salomao R.** A novel approach for magnesia hydration asseement in refractori castable / *R. Salomao, L.R.M. Bittencourt, V.C. Pandolfelli* // *Ceramics International*. – 2007. – № 33. – P. 803 – 810. **13. Salomao R.** Effect of hydration on hydraulic binders sintered magnesite refractory concrete / *R. Salomao, V.K. Pandolfelli, L.R. Bittenkurt* // *Refractories & technical ceramics*. – 2011. – № 4-5. – P. 59 – 63.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 15.06.2014.

УДК 666.972.112: 97.056

Вплив механоактивації матричного компоненту на властивості периклазового бетону / V.V. ПИЩАНСЬКА, І.А. АЛЕКСЄЄНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 85 – 92. – Бібліогр.: 13 назв. – ISSN 2079-0821.

Проведены экспериментальные исследования по определению влияния длительности механической активации спеченного периклаза, смеси периклаза и кальций-алюминатного цемента на характеристики процесса механической обработки. Исследовано влияние длительности механической активации на показатели свойств периклазового бетона при твердении и в интервале температур термообработки 110 – 1650 °С. Установлено, что механическая активация смеси периклаза и кальций-алюминатного цемента в течение 15 минут обеспечивает получение бетона с комплексом заданных показателей свойств.

Ключевые слова: периклазовый бетон, спеченный периклаз, кальций-алюминатный цемент, матричный компонент, механическая активация, показатели свойств.

UDC 666.972.112: 97.056

Effect of mechanical activation of matrix component on properties of periclase low-cement concrete / V.V. PESCHANSKA, I.A. ALEKSEENKO // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 52 (1094). – (Series: *Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya*). – P. 85 – 92. – Bibliogr.: 13 names. – ISSN 2079-0821.

Experimental studies to determine the influence of the duration of mechanical activation sintered periclase, periclase mixture and calcium aluminate cement on the characteristics of the mechanically process. The influence of the duration of mechanical activation on the performance properties of periclase

concrete, concrete hardening and heat treatment in the temperature range 110 – 1650 °C. It has been established that the mechanical activation of mixtures of periclase and calcium aluminate cement for 15 minutes provides a predetermined set of concrete performance properties.

Keywords: periclase concrete, sintered periclase, calcium aluminates cement, matrix component, mechanical activation, properties.

УДК 621.762

В.Д. РУДЬ, д-р техн. наук, проф., Луцький НТУ, Луцьк,

Т. Н. ГАЛЬЧУК, канд. техн. наук, доц., Луцький НТУ, Луцьк,

Т. Є. БОЖКО, канд. техн. наук, доц., Луцький НТУ, Луцьк

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВІБРАЦІЙНОГО ПОДРІБНЕННЯ

Експериментально перевірено, що найоптимальнішим для металічного порошку є подрібнення у млині із зміщеною віссю обертання у разі накладання вібрації. В результаті пришвидшується процес подрібнення в 1,5 – 2 рази за рахунок стираючої та ударної сили розмельних тіл. Подрібнення проводили в лабораторному млині спеціальної конструкції. В якості досліджуваного матеріалу використані металеві порошки сталі ШХ15.

Ключові слова: металічний порошок, подрібнення, вібрація, млин, гранулометричний склад.

Вступ. З розвитком металообробної промисловості збільшується об'єм матеріалу, що переробляється, а відповідно, зростає потреба в процесах переробки та необхідного для цього обладнання. На практиці подрібнюють природні матеріали, сировину, в тому числі стружкові та шламові відходи виробництва [1].

Для переробки шламових відходів металообробних підприємств доцільним є використовувати процес подрібнення металевого порошку, отриманого з них [2]. Використання подрібнення значно скорочує відпал порошоків, який протікає скоріше при збільшенні поверхні частинок, що приймають в ньому участь. Характер початкової сировини та необхідний степінь подрібнення визначають число ступенів подрібнення і тип обладнання. Існують різноманітні типи і конструкції обладнання для подрібнення [3], кожен з яких має свою галузь застосування. Аналіз літератури показав, що найбільш використовуються барабанні млини, що обертаються і вібраційні млини [4].

© В.Д. Рудь, Т.Н. Гальчук, Т.Є. Божко, 2014

Подрібнення металу в млинах в більшості випадків здійснюють ударом або статичним навантаженням, які супроводжуються також стиранням. Однак основним недоліком при цьому є широка варіація гранулометричного складу металевих порошків, що характеризує його фізичні властивості.

Мета дослідження. Експериментальне дослідження технологічних параметрів обкочування-подрібнення на гранулометричний склад металевих порошків.

Результати дослідження. В роботі проводилося дослідження закономірності формозміни порошкових матеріалів під час подрібнення в барабанному млині періодичної дії, суть якого полягає в тому, що обертальний рух робочого барабана з розмельними тілами поєднаний з його вібрацією. Дослідження проводили з використанням порошку, сталі ШХ15, який отриманий за технологічною схемою розробленою в Луцькому НТУ [5]. Для вивчення механізму руйнування і визначення закономірностей процесу подрібнення елементів металевих порошків запропонованим методом була розроблена експериментальна лабораторна установка періодичної дії (рис. 1).



Рис. 1 – Загальний вигляд експериментальної установки для вібраційного подрібнення металічних порошків

У запропонованому пристрої кінетична енергія передається тілам, що розмелюють, через корпус барабана з використанням сил тяжіння під час обертання та інерційних сил вібрації віброплощини, на яку встановлений барабан, що обертається.

Процес подрібнення зводиться до того, що під час спільної роботи приводів обертання і вібрації розмельних тіл здійснюється складний віброобертальний рух, тобто створюється псевдозріджений шар куль.

При цьому відбувається інтенсивне його перемішування разом з подрібнюваним матеріалом, останній рівномірно перерозподіляється між кулями і вірогідність руйнування частинок різко зростає.

При цьому усуваються застійні зони в апараті, що властиво вібраційному розмелу, при якому подрібнюваний матеріал осідає в нижню частину барабана і утрудняє віброколивальний рух нижніх куль, що подрібнюють, а верхні їх шари не здійснюють корисної роботи.

У запропонованому подрібнювачі реалізуються більшою чи меншою мірою практично всі способи руйнування, але основним є ударно-стираючий.

В якості розмельних тіл використовувались сталеві кулі $\varnothing 23$ мм та $\varnothing 32$ мм. Масове співвідношення порошку і кульок $1 : 0,75$. Коефіцієнт заповнення барабана – $0,5$. Частота обертання млина $(0,75...0,8)n_{кр}$.

Маса порошку сталі ШХ 15, отриманого із шліфошламу – $2,65$ кг, а маса кульок – $1,99$ кг. Частота обертання 90 об/хв., амплітуда вібрації $1,5$ мм, частота вібрації – 2840 хв⁻¹ [6].

На новій лабораторній установці проведені порівнювальні дослідження двох методів подрібнення–обкочування металічних порошоків: обертальний метод і віброобертальний з прямою та з похилою віссю обертання. Кожен дослід проводили 8 год з проміжним визначенням гранулометричного складу через кожні 2 год.

За критерій ступеня подрібнення взято гранулометричний склад порошку у фракціях по відношенню до їх загальної кількості, який проводили методом ситового аналізу, з використанням вібросита моделі 029 № 124-85, відповідно до ГОСТ 18318-94.

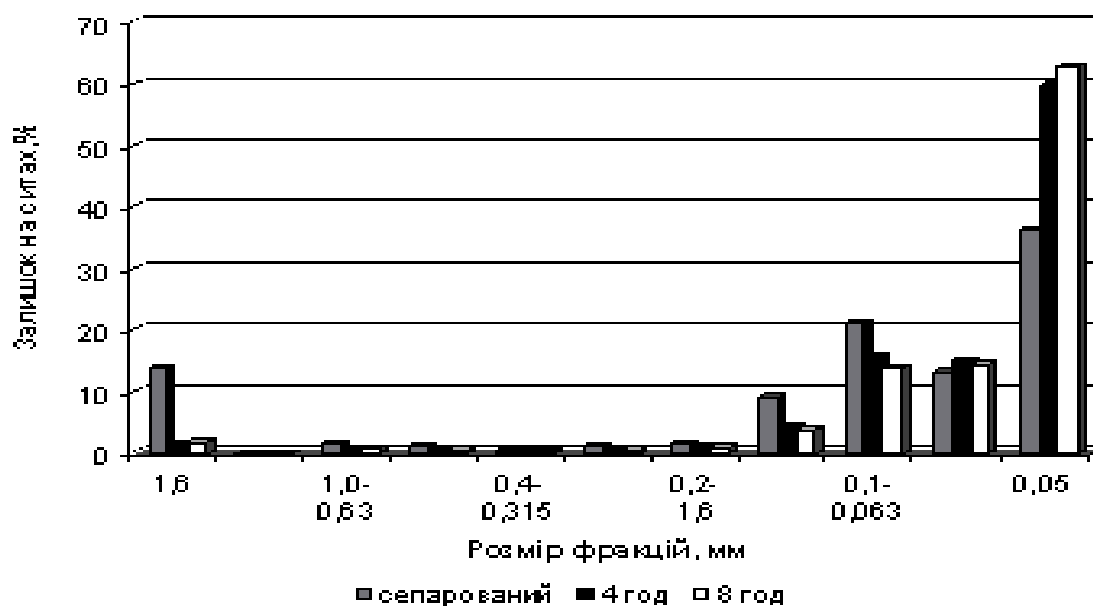
В процесі розмелу в млині з похилою віссю більша частина порошку, майже завжди під час просіювання через сита, залишалася на однакових номерах сит і маса залишку майже завжди була подібною. Основна маса порошку залишалась в межах трьох сусідніх за номером сит.

Як видно із діаграм, порошок рівномірно розміщений по фракціях і при різних параметрах обкатування–подрібнення результати подібні і близькі один до одного (рис. 2, а).

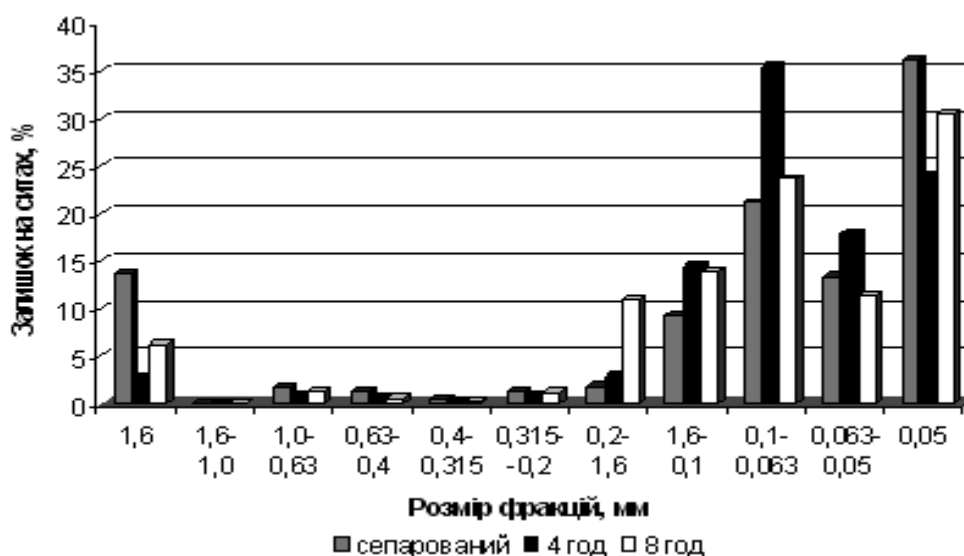
Під час дослідження подрібнення порошку у млині з горизонтальною віссю обертання результати були не передбачуваними, відбувалася різка зміна гранулометричного складу порошку сталі ШХ15, порошок розподілявся за фракціями нерівномірно (рис. 2, б).

В процесі вібраційного обкатування-подрібнення проходить пришвид-

шене інтенсивне перемішування порошку із розмелюючими тілами, порошок більш рівномірно перерозподіляється між кульками і ймовірність руйнування частинок порошку зростає, порошок більш рівномірно розподіляється по фракціях (рис. 3).



а



б

Рис. 2 – Гранулометричний склад порошку після обкатування–подрібнення без вібрацій: а – з похилою віссю обертання млина; б – з горизонтальною віссю обертання млина.

Таким чином обкатування-подрібнення з вібраціями має позитивний вплив на процес обкатування-подрібнення, результати стають більш передбачуваними і стабільнішими.

Отже, із всіх досліджених методів подрібнення порошку найоптималь-

нішим є подрібнення у барабані із зміщеною віссю обертання у разі накладання вібрації.

Зміщена вісь дозволяє зробити результат більш передбачуваним і рівномірним, а вібрація призводить до пришвидшення процесу розмелювання, тобто в результаті обкочуванні із вібрацією за 4 – 6 годин можна досягти результату восьмигодинного обкочування-подрібнення без накладання на процес вібрації.

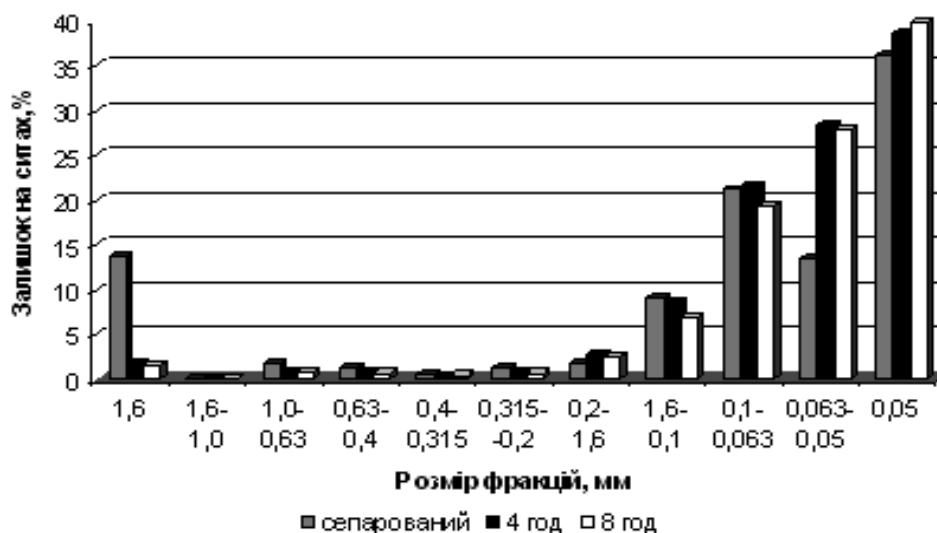


Рис. 3 – Гранулометричний склад порошку після обкочування-подрібнення з вібрацією з похилою віссю обертання млина

Висновки. Експериментально перевірено, що найоптимальнішим для металічного порошку сталі ШХ15 є подрібнення у млині із зміщеною віссю обертання у разі накладання вібрації. При цьому відбувається інтенсивне перемішування розмелених тіл разом з подрібнюваним матеріалом, який рівномірно перерозподіляється між кулями і вірогідність руйнування частинок різко зростає. Це пришвидшує процес подрібнення в 1,5 – 2 рази за рахунок стираючої та ударної сили розмельних тіл. В результаті порошок рівномірно розподіляється за фракціями. В подальшому становить інтерес дослідити зміну фракційного складу порошку за різних параметрів вібрації з використанням датчика кутових переміщень ВЕ-178А.

Список літератури: 1. Ревнищев В.И. Вибрационная дезинтеграция твердых материалов / [В.И. Ревнищев, Г.А. Денисов, Л.П. Зарогатский, В.Я. Туркин]. – М.: Недра, 1992. – 430 с. 2. Плановский А.Н. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологи / А.Н. Плановский, П.И. Николаев. – М.: Химия, 1987. – 496 с. 3. Порошковая металлургия и напыленные покрытия / Под ред. Б.С. Митина. – М.: Металлургия, 1987. – 792 с. 4. Биленко Л.Ф. Закономерности измельчения в бара-

банных мельниках / Л.Ф. Биленко. – М.: Недра, 1984. – 200 с. **5.** Рудь В.Д. Использование отходов подшипникового производства в порошковой металлургии / В.Д. Рудь, Т.Н. Гальчук, О.Ю. Повстяной // Порошковая металлургия. – 2005. – Вып. 44. – № 1-2. – С. 88 – 92. **6.** Рудь В.Д. Апаратна реалізація технології утилізації відходів підшипникового виробництва / В.Д. Рудь, Т.Н. Гальчук // Технологічні комплекси. – 2011. – № 2(4). – С. 75 – 80.

Referens: **1.** Revnivcev V.I. Vibracionnaja dezintegracija tverdyh materialov / [V.I. Revnivcev, G.A. Denisov, L.P. Zarogatskij, V.Ja. Turkin]. – Moscow: Nedra, 1992. – 430 s. **2.** Planovskij A.N. Processy i apparaty himicheskoj i neftehimicheskoj tehnologii / A.N. Planovskij, P.I. Nikolaev. – Moscow: Himija, 1987. – 496 s. **3.** Poroshkovaja metallurgija i napilennye pokrytija / Pod red. B.S. Mitina. – Moscow: Metallurgija, 1987. – 792 s. **4.** Bilenko L.F. Zakonomernosti izmel'čenija v barabannyh mel'nikah / L.F. Bilenko. – Moscow: Nedra, 1984. – 200 s. **5.** Rud' V.D. Powder metallurgy use of waste from bearing production / V.D. Rud', T.N. Gal'chuk, O.Ju. Povstyanoi // Powder Metallurgy and Metal Ceramics. – 2005. – Vol. 44. – № 1-2. – P. 88 – 92. **6.** Rud' V.D. Апаратна реалізація технології утилізації відходів підшипникового виробництва / V.D. Rud', T.N. Gal'chuk // Tehnologichni kompleksi. – 2011. – № 2 (4). – S. 75 – 80.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 15.06.14.

УДК 621.762

Експериментальне дослідження технології вібраційного подрібнення / В.Д. РУДЬ, Т.Н. ГАЛЬЧУК, Т. Є. БОЖКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – С. 92 – 97. – Бібліогр.: 6 назв. – ISSN 2079-0821.

Експериментально перевірено, що оптимальним для металічного порошка являється измельчение в мельнице со смещенною осью вращения при наложении вибраций. В результате чего ускоряется процесс измельчения в 1,5 – 2 раза за счет стирающей и ударной силы размольных тел. Измельчение проводили в лабораторной мельнице специальной конструкции. В качестве исследуемого материала использованы металіческие порошки, стали ШХ15.

Ключевые слова: металіческий порошок, измельчение, вибрация, мельница, гранулометрический состав.

UDC 621.762

Experimental study of vibrating grinding of technology / V.D. RUD', T.N. GAL'CHUK, T. E. BOZHKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 92 – 97. – Bibliogr.: 6 names. – ISSN 2079-0821.

Grinding was carried out in a laboratory mill special design. The new laboratory setup, a comparative study of two methods of grinding metal powders: rotational method and vibroobertalnyy with direct and oblique axis of rotation. The proposed grinders sold almost all methods of destruction, but there is a major shock-oblitative It was verified experimentally that the most optimal conditions for metal powder is grinding in a mill with offset axis of rotation upon application of vibration. As a result, the process of grinding accelerates in 1,5–2 times due to erasing and a strike force of grinding bodies. As a result, the powder is evenly distributed by fractions. As the investigated material used metal powders steel SHH15. As an grinding of bodies been used made of steel the balls with a diameter of 23 mm and 32 mm. The mass ratio of of powder and balls of 1:0,75.

Keywords: metal powder, grinding, vibration, mill, particle size distribution the composition.

М.И. РЫЩЕНКО, д-р техн. наук, проф., проф., НТУ «ХПИ»,
Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,
М.Ю. ЛИСЮТКИНА, асп., НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Обсуждаются результаты термодинамического анализа реакций возможного взаимодействия основных кристаллических фаз муллито-кремнеземистой, корундовой, сподуменово-кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамики и керамики на основе шпинели с различными агрессивными средами в интервале температур 323÷573К, соответствующих условиям эксплуатации химически стойких керамических материалов.

Ключевые слова: муллит, корунд, кордиерит, периклаз, магнезиальная шпинель, сподумен, энергия Гиббса, кислото- и щелочестойкость керамики/

Введение. Химическая стойкость являются одними из основных показателей керамики, определяя ее пригодность, как конструкционного материала для изготовления оборудования, которое работает в агрессивных средах.

Проведение термодинамических расчетов позволяет установить степени стабильности основных фазообразующих соединений в зависимости от активности химических реагентов и определять применимость различных керамических материалов в зависимости от условий эксплуатации в машиностроении, в металлургии, в химической промышленности, в деревообрабатывающей и в авиационной промышленности.

Учитывая выше сказанное, интерес представляет прогнозирование возможности протекания химических реакций между основными кристаллическими фазами разных по составу керамики и растворами различных кислот, щелочей и электролитов.

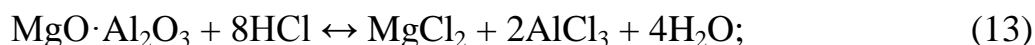
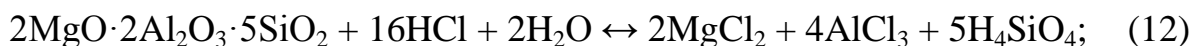
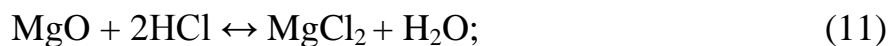
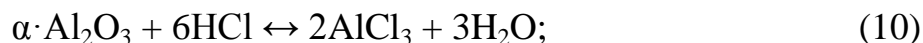
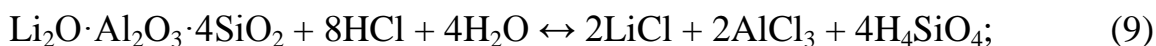
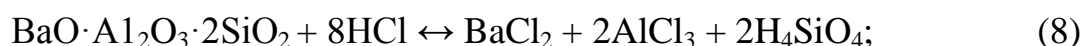
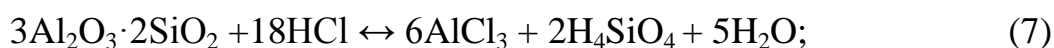
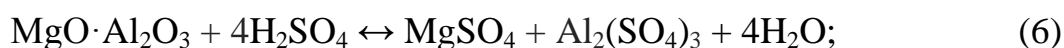
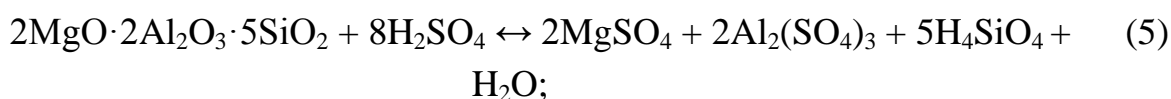
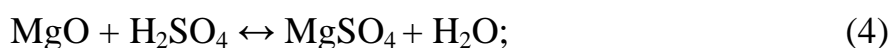
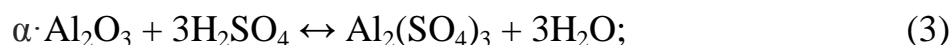
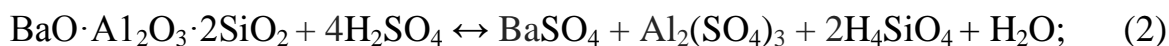
Целью исследований является оценка применимости разных по фазовому составу керамических материалов (муллито-кремнеземистой, корундовой, сподуменово-кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамики и керамики на основе шпинели) при службе в условиях непосредственного контакта с кислыми и щелочными растворами на основе анализа реакций взаимодействия с ними основных фазообразующих соединений (муллит,

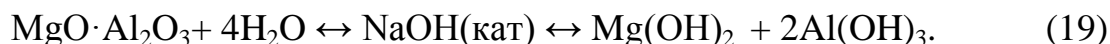
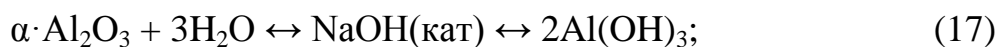
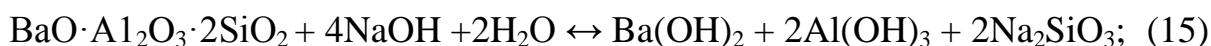
глинозем, корунд, кордиерит, периклаз, шпинель, сподумен).

На наш взгляд, анализ свободной энергии Гиббса химических реакций позволит не только установить вероятность их протекания и определить условия эксплуатации таких видов керамик на производстве, но и прогнозировать срок службы изделий.

Методика расчета. Термодинамические расчеты реакций взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами проводились по методике, описанной В.А. Киреевым [1] и М.Х. Карапетьянцем [2].

С учетом содержания основных кристаллических фаз в составе муллит-кремнеземистой, корундовой, сподуменной, кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамик и керамики на основе магнезиальной шпинели рассчитана энергия Гиббса реакций взаимодействия с серной и соляной кислотами, а также с гидроксидом Na.





Исходные данные для термодинамических расчетов, заимствованные из работ [3, 4], представлены в табл. 1.

Для указанных реакций рассчитаны значения ΔG_T в интервале температур 323 ÷ 573 К и установлены температурные зависимости энергии Гиббса. Графическая интерпретация полученных данных представлена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение. Вероятность рассмотренных выше реакций оценивали по значению энергии Гиббса.

Как видно с рис.1 муллит является стабильной фазой по отношению ко всем рассмотренным реагентам, при этом с повышением температуры в заданном интервале значение ΔG_T° только возрастает. Поскольку основными фазами муллитно-кремнеземистой керамики является муллит, кварц и стеклофаза, целесообразно также анализировать поведение кристаллического (β -кварца) и стеклообразного SiO_2 при воздействии кислот и щелочей.

Ранее в работе Миронова И.М. [5] сообщалось, что путем термодинамических расчетов установлено, что кварц во всех модификациях остается устойчивым в интервале температур 600 ÷ 1000 К по отношению к кислотам, но при взаимодействии, например, с NaOH β -кварц, образует моносиликат натрия. Это свидетельствует о предпочтительности использования в щелочных средах муллитно-кремнеземистой керамики с меньшим содержанием β -кварца.

Как видно из рис.1, что в исследуемом интервале температур цельзиан устойчив по отношению к соляной кислоте и NaOH , однако существует возможность его взаимодействия с серной кислотой до температуры 523 К с образованием сульфата Al и кремневой кислоты. Из этого следует, что цельзиановая керамика является перспективным материалом для производства изделий химстойкой аппаратуры, работающих при повышенных температурах.

Таблица 1 – Исходные термодинамические константы керамических фаз и соединений

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	C_p			ΔS_{298}° , Дж/К·моль	$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Т, К
		а	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$			
$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	6996,98	84,22	20	- 25	251,208	7071,84	298 ÷ 2000
$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	4273,58	260,75	61,4	-	200,726	4333,40	-
$Li_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$	6084,4	-	-	-	528,32	2859,17	-
$\alpha \cdot Al_2O_3$	1676,73	27,43	3,06	- 8,47	51,02	1583,45	298 ÷ 1800
MgO	602,229	10,18	1,74	- 1,48	26,796	569,95	298 ÷ 2100
$2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$	9114,66	10,07	1,74	-	407,38	8603,87	-
$MgO \cdot Al_2O_3$	2297,55	36,8	6,4	- 9,78	80,64	2172,7	298 ÷ 1800
$Al_2(SO_4)_3$	3437,28	88,09	14,8	- 27,12	239,48	3094,00	-
H_2SO_4	812,76	-	-	-	157,005	690,75	-
HCl	92,36	6,27	- 1,24	- 0,3	186,92	95,35	298 ÷ 2000
LiCl	405,7	11	3,4	-	58,197	-	298 ÷ $T_{пл}$
$AlCl_3$	704,64	13,25	28	-	110,74	629,28	298 ÷ $T_{пл}$
$BaCl_2$	860,64	17	3,34	- 2,86	125,60	811,40	298 ÷ 1198
H_4SiO_4	1482,13	-	-	-	192,59	1333,91	-
H_2O	241,98	7,3	2,46	-	188,84	228,74	298 ÷ 2750
$BaSO_4$	1466,22	9,89	1,37	-	132,3	1353,93	298 ÷ 1551
Li_2SO_4	1435,36	33,34	15,64	0,09	114,3	1322,61	298 ÷ 859
$MgSO_4$	1285,77	26,18	8,35	- 5,08	91,69	1171,47	298 ÷ $T_{пл}$
$MgCl_2$	641,75	18,9	1,42	-	89,598	592,18	298 ÷ 987
NaOH	427,01	19,2	-	-	52,34	377,27	298 ÷ 593
$Al(OH)_3$	1276,97	-	-	-	82,899	1143,00	298 ÷ 425
Na_2SiO_3	1520,06	25,45	17,83	1,96	123,72	1429,16	298 ÷ 1361
$Ba(OH)_2$	947,05	-	-	-	-	857,04	-
LiOH	487,76	-	-	-	42,71	443,38	-
$Mg(OH)_2$	928,51	13,04	15,8	-	63,18	837,57	298 ÷ 600

Протекание реакций взаимодействия сподумена с вышеуказанными химическими реагентами возможно в интервале 323 ÷ 573 К, что исключает использование такого рода сподуменовой керамики в производстве химстойких изделий.

Полученные данные свидетельствуют о том, что корунд устойчив к соляной кислоте, однако при взаимодействии с серной кислотой может разрушаться с образованием сульфата алюминия. Реакция взаимодействия корунда с гидроксидом натрия маловероятна при температуре 323 К и с повышением температуры становится невозможной. Т.о. можно сделать вывод о том, что

корундовая керамика пригодна для изготовления деталей аппаратов и изделий, работающих в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

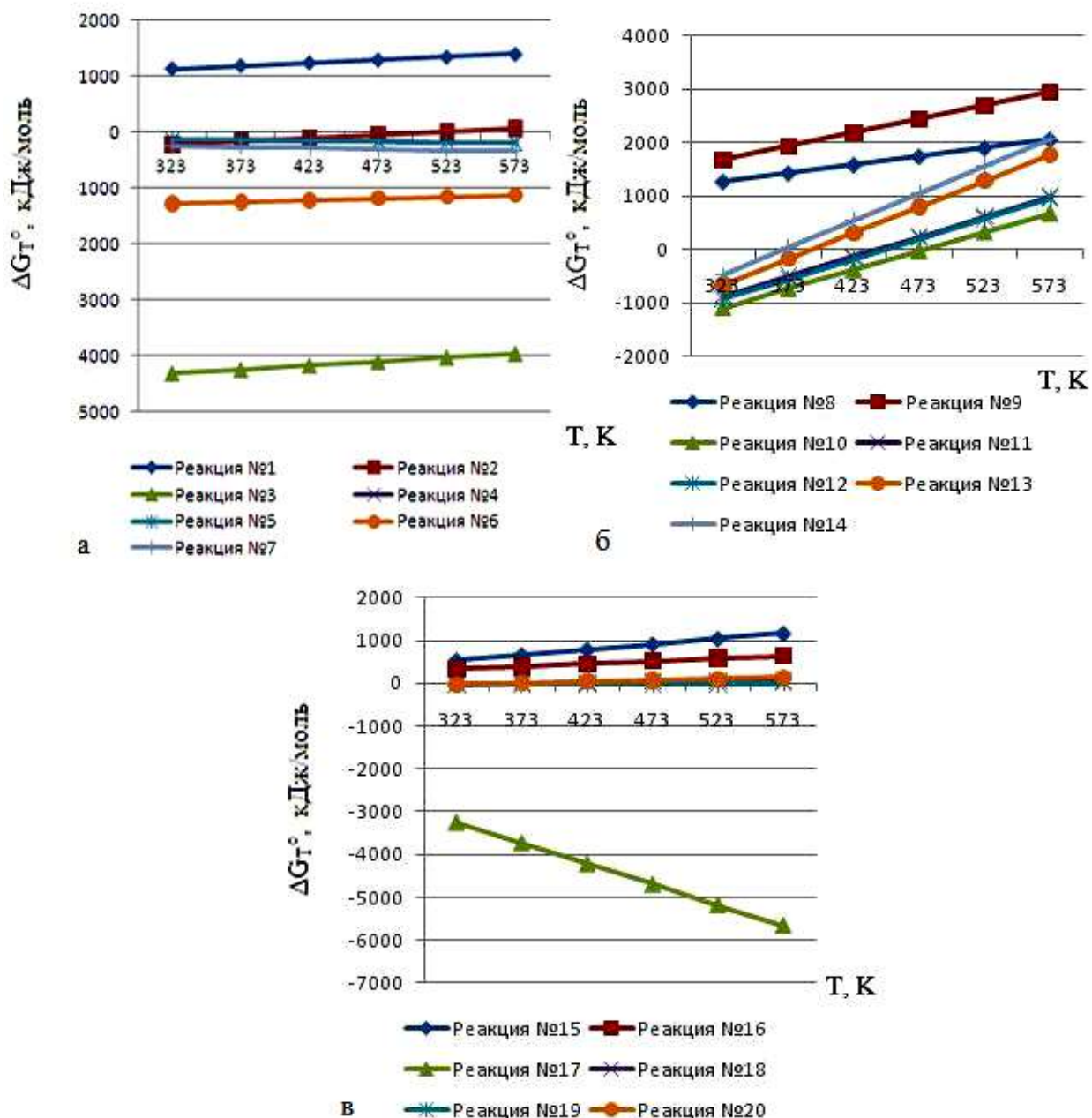


Рис. 1 – Зависимость ΔG_T° для реакций взаимодействия основных кристаллических фаз разных керамических материалов с агрессивными реагентами: а – H₂SO₄, б – HCl, в – NaOH.

Судя из результатов расчетов, магнезиальная шпинель во всем исследуемом интервале температур взаимодействует с рассматриваемыми реагентами (H₂SO₄, HCl, NaOH). Это позволяет предполагать, что при повышенных температурах керамика на основе шпинели проявляет высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред.

Полученные данные свидетельствуют о том, что корунд устойчив к со-

ляной кислоте, однако при взаимодействии с серной кислотой может разрушаться с образованием сульфата алюминия. Реакция взаимодействия корунда с гидроксидом натрия маловероятна при температуре 323 К и с повышением температуры становится невозможной. Можно сделать вывод о том, что корундовая керамика пригодна для изготовления деталей аппаратов и изделий, работающих в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

Судя из результатов расчетов, магнезиальная шпинель во всем исследуемом интервале температур взаимодействует с рассматриваемыми реагентами (H_2SO_4 , HCl , NaOH). Это позволяет предполагать, что при повышенных температурах керамика на основе шпинели проявляет высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред.

В фазовом составе кордиеритовой керамики содержание кордиерита достигает 80 %, что говорит о главенствующей роли этой фазы в формировании свойств материала. Как видно из полученных данных, для реакций взаимодействия кордиерита с вышеуказанными кислотами в интервале 323 ÷ 573 К свободная энергия Гиббса принимает отрицательные значения, хотя и увеличивается при повышении температуры, что дает основания предполагать вероятность этих химических реакций. В свою очередь это свидетельствует о нежелательном применении кордиеритовой керамики для производства химстойких материалов. Исходя из полученных расчетных данных, периклазовая керамика устойчива во всем интервале исследуемых температур по отношению к соляной кислоте. Однако периклаз взаимодействует с серной кислотой и существует вероятность его реакции с NaOH при температуре 323 К с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (NaOH выступает катализатором), так как $\Delta G_{323}^0 = -20,338$, но при повышении температуры значение свободной энергии Гиббса для этой реакции растет, что свидетельствует о невозможности протекания химической реакции взаимодействия $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с щелочью в сторону образования гидроксидов магния и алюминия. Таким образом, использование такого рода керамики для изготовления материалов, применяемых в кислотных средах, не целесообразно, однако в щелочной среде при повышенных температурах вполне применимы.

Выводы:

Для производства химически стойких материалов перспективны такие виды керамики, как: муллит-кремнеземистая, корундовая, периклазовая, а также при одновременном воздействии агрессивных реагентов и высоких

температур: магнезійальна і целзійанова кераміки.

В то же время следует учитывать, что химические свойства керамических материалов в результате длительного пребывания в агрессивной среде при высокой температуре существенно изменяются.

Процессы разрушения керамических материалов имеют диффузионную природу и, как следствие, ускоряются при повышении температуры и с течением времени. Поэтому для детального изучения процессов, протекающих в керамике при взаимодействии с агрессивными средами в условиях повышенных температур, необходимо привлечение экспериментальных исследований, что позволит подтвердить или опровергнуть расчетные данные.

Список литературы: 1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 537 с. 2. *Карпетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физических свойств / М.Х. Карпетьянц. – М.: Наука, 1965. – 405 с. 3. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мчедлов-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 4. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 5. *Миронов И.М.* Химически устойчивые конструкционные керамические материалы и основы технологии их производства: автореф. дис. на соискание учен. степ. докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология тугоплавких неметаллических материалов» / И.М. Миронов. – Л., 1979. – 39 с.

Referens: 1. *Kireev V.A.* Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij / V.A. Kireev. – Moscow: Himija, 1970. – 537 s. 2. *Karpet'janc M.H.* Metody sravnitel'nogo rascheta fizicheskikh svojstv / M.H. Karpet'janc. – Moscow: Nauka, 1965. – 405 s. 3. *Babushkin V.I.* Termodinamika silikatov / V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosjan. – Moscow: Strojizdat, 1986. – 408 s. 4. *Shabanova G.N.* Barijsoderzhashhie oksidnye sistemy i vjashushhie materialy na ih osnove / G.N. Shabanova. – Kharkov: NTU «HPI», 2006. – 280 s. 5. *Mironov I.M.* Himicheski ustojchivye konstrukcionnye keramicheskie materialy i osnovy tehnologii ih proizvodstva: avtoref. diss. na soisk. uchen. step. d-ra tehn. nauk: spec. 05.17.11 «Tehnologija tugoplavkih nemetallicheskih materialov» / I.M. Mironov. – Leningrad, 1979. – 39 s.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 01.07.14

УДК 666.77

Термодинамические расчеты взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами / М.И. РЫЩЕНКО, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, М.Ю. ЛИСЮТКИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Обговорюються результати термодинамічного аналізу реакцій можливої взаємодії основних кристалічних фаз муліто-кремнеземистої, корундової, сподуменової, кордієритової, периклазової, целзійанової керамік і кераміки на основі шпінелі з різними агресивними сере-

довищами в інтервалі температур $323 \div 573$ К, відповідних умовам експлуатації хімічно стійких керамічних матеріалів.

Ключові слова: муліт, корунд, кордиерит, периклаз, магнезіальна шпінель, сподумен, енергія Гіббса, кислото-і лугостійкість кераміки.

UDC 666.77

Thermodynamic calculations of the interaction of crystalline phases of ceramic materials with aggressive media / M. I. RYSHENKO, E. J. FEDORENKO, M. J. LISYUTKINA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 98 – 105. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The results of the thermodynamic analysis of the interaction reactions possibility of the main crystalline phases of mullite-siliceous, corundum, spodumene, cordierite, magnesia, tmagnesite ceramics and also ceramic, based on spinel, with different aggressive media in the temperature range $323 \div 573$ К, that is corresponding to the operating conditions of chemically resistant ceramic materials.

Keywords: mullite, corundum, alumina, cordierite, periclase, alumomagnezian spinel, spodumene, Gibbs energy, acid-alkali resistance of ceramics.

УДК 666.762

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПІ»,

Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук., наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХПІ»,

Н.В. ЄВДОКИМОВА, студ., НТУ «ХПІ»,

О.Є. СТАРОЛАТ, наук. співроб., НТУ «ХПІ»,

А.О. ЛИТОВЧЕНКО, студ., НТУ «ХПІ»

ВИЯВЛЕННЯ СПІВІСНУВАННЯ Ni та NiO З КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМИ Ni – Mg – O – C

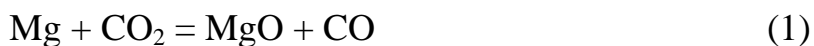
У роботі представлено термодинамічні розрахунки системи Ni – Mg – O – C. Визначено фази, що співіснують, виконано триангуляцію потрійних підсистем і представлено тетраедрація системи. Встановлено, що при виготовленні периклазовуглецевих вогнетривів необхідно використовувати шихти матеріалу, які обмежені складами MgO, Ni, NiO, MgNi₂ і MgO. В якості антиоксиданту в цьому випадку можливе використання нікелю і/або оксиду нікелю.

Ключові слова: антиоксидант, оксид нікелю, термодинамічні розрахунки, співіснування фаз.

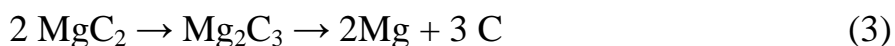
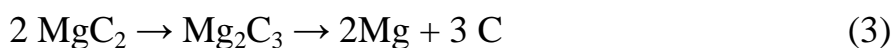
Вступ. Для виявленні можливості співіснування ніколу та оксиду ніколу з компонентами периклазовуглецевих вогнетривів необхідно провести термо-

модинамічні розрахунки системи Ni – Mg – O – C. Вивченню діаграми стану системи Mg – O – C – Ni передуює розгляд складових її підсистем, а також, що включають її прості і складні сполуки.

Магній – активний метал. Якщо зруйнувати його оксидну плівку на поверхні, він легко окислюється киснем повітря. Магній горить в атмосфері вуглекислого газу [1]:



В системі Mg – C утворюються карбіди MgC_2 і Mg_2C_3 , але обидва карбіди є метастабільними, і зміни енергії Гіббса при синтезі цих карбідів з компонентів в стандартних умовах близькі до нуля [2]. Відомо також про розкладання карбідів магнію згідно зі схемою:



При цьому реакція перебігає при (570 – 610) °C і 700 °C, відповідно, і температури реакцій розкладання карбідів свідомо нижче температур служби вогнетривких матеріалів. Вищевикладене дозволяє не враховувати їх термодинамічні властивості при складанні твердофазових хімічних реакцій за участю карбідів магнію.

Метал нікель характеризується високою корозійною стійкістю. Він є стійким на повітрі, у воді, в лугах, в деяких кислотах, температура плавлення 1726 К. При температурі 200 °C зазнає поліморфне перетворення, взаємодіє при 800 °C з киснем, утворюючи оксид ніколу (NiO). Але взаємодія може починатися з 500 °C. Оксид ніколу знайшов застосування в керамічній промисловості в якості каталізатора, феритів і зеленого пігменту для скла, в периклазовуглецевих вогнетривах може, на наш погляд, використовуватися як антиоксидант, що може бути доведено за рахунок термодинамічних розрахунків системи Ni – Mg – O – C.

Узагальнену діаграму стану системи магній – нікель представлено на рис. 1, згідно [3].

Значення валентностей магнію і ніколу дорівнює 2, а значення іонних

радіусів близькі, що підтверджується існуванням інтерметалевих сполук $MgNi_2$ і Mg_2Ni . Розглядаючи діаграму стану системи $Mg - Ni$ визначаємо, що сполука Mg_2Ni утворюється за перитектичною реакцією при температурі $760^\circ C$, що явно нижче температур служби вогнетривких матеріалів. Сполука $MgNi_2$ плавиться при $1147^\circ C$, утворюючи тверді розчини. Розчинність нікелу в магнії при $500^\circ C$ досягає $0,04\%$. Розчинність магнію в днікеліді магнію при температурах близьких $1100^\circ C$ становить менше $0,24\%$.

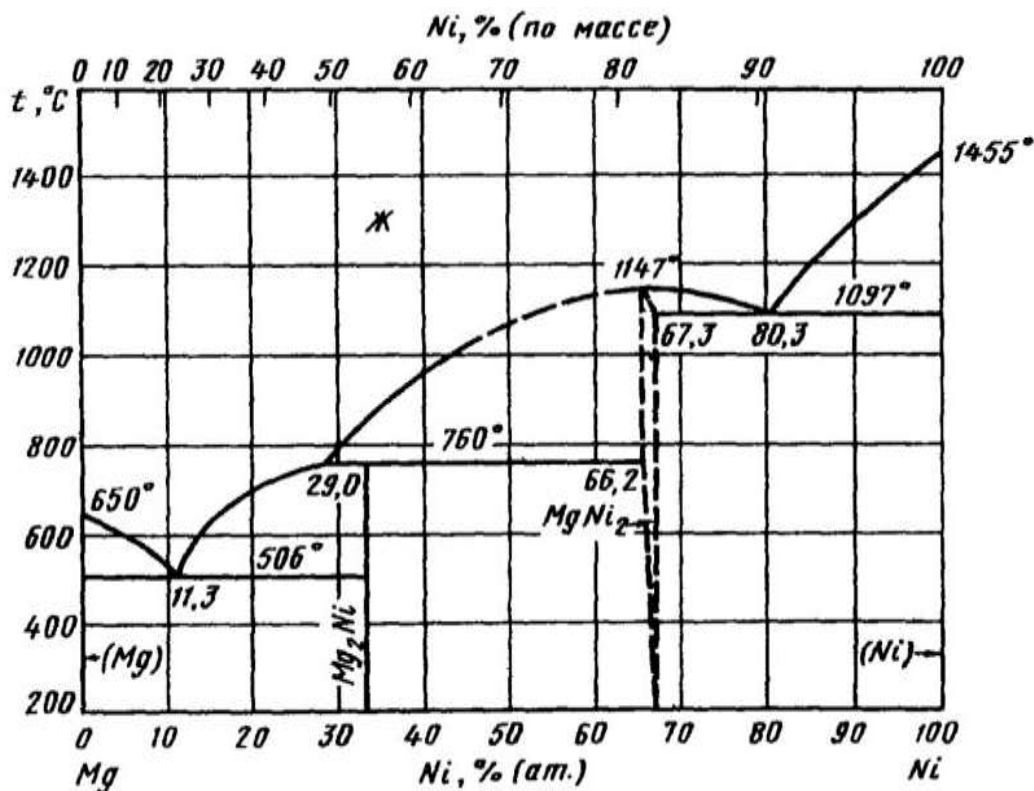


Рис. 1 – Діаграма стану системи $Mg - Ni$

Враховуючи значення температури плавлення днікеліда магнію, представляється доцільним розглядати вплив цієї сполуки при термодинамічному аналізі системи $Mg - O - C - Ni$.

Експериментальна частина та дискусія. На рис. 2 та рис. 3 представлено діаграми стану нікель - кисень і нікель – вуглець, відповідно [4]. Як випливає з рис. 2 нікель і кисень мають евтектику при $1440^\circ C$. Склад евтектичної точки визначено шляхом екстраполяції кривої розчинності кисню в рідкому нікелі при зниженні температури і дорівнює $0,9\%$ (ат.) кисню.

Відзначається знижена розчинність кисню в нікелі при зниженні температури, яка відповідає $0,44\%$ (ат.) при $1200^\circ C$ і $0,0735$ (ат.) при $600^\circ C$.

При цьому кубічна решітка оксиду ніколу зберігається до $200^\circ C$ (пара-

метр $a = 0,4172$ нм), і нижче 200 °С змінюється на ромбоєдричну (параметр $a = 0,29518$ і $60,7$ °С).

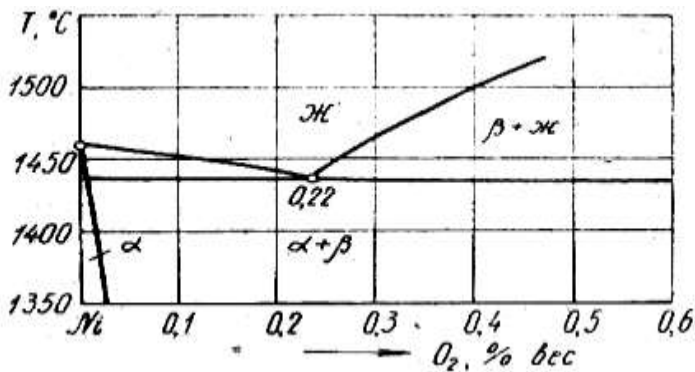


Рис. 2 – Діаграма стану системи Ni – O₂

максимальна розчинність вуглецю в нікелі досягає 2,7 % при евтектичній температурі, а при зниженні температури розчинність вуглецю падає і стає близькою нулю при температурі 358 °С.

Вуглець з ніколом (рис. 3) утворює евтектику при температурі (1319 ± 2) °С, відомості про склад евтектики є суперечливими (2,22 % до 10 % вуглецю).

Нікол практично не розчиняється у вуглецю, але вуглець є розчинним у нікелі, при цьому

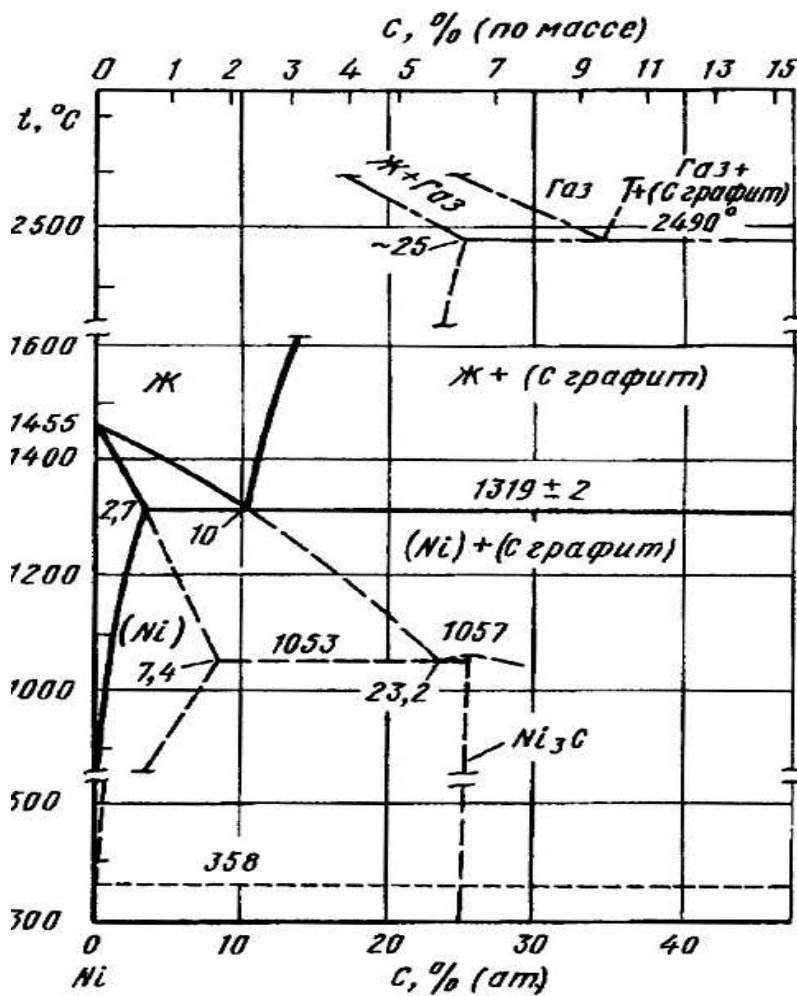


Рис. 3 – Діаграма стану системи Ni – C

При високій швидкості охолодження (105 – 107) °С і при підвищеному тиску можливо отримання метастабільної фази Ni₃C (гексагональна решітка з параметрами $a = 0,2632$, $c = 0,4323$ нм). При охолодженні розплаву при аналогічних умовах можлива реалізація евтектики Ni і Ni₃C (температура 1053 °С, склад – 23,2 % ат. вуглецю), при цьому температура плавлення метастабільного карбіду нікелю становить 1057 °С.

Підвищений тиск (до 5 ГПа°С) підвищує температуру плавлення евтектики ніколу і вуглецю до (1385 ± 5), евтектики ніколу і карбіду нікелю до 1297 °С. При цьому спостерігається підвищення розчинності вуглецю в ніколу.

Слід зазначити, що стійкість карбіду ніколу при підвищеному тиску зростає, але він не стає термодинамічно стабільним.

Для проведення термодинамічного аналізу діаграми стану системи Mg – O – C – Ni розглядали реакції:



При розрахунках використовували рівняння енергії Гіббса без урахування температурної залежності теплоємності та без урахування поліморфних перетворень ніколу, так як температура перетворення явно нижче температури служби вогнетривких виробів. Вихідні дані для термодинамічних розрахунків представлено в таблиці 1.

Таблиця 1 – Термодинамічні властивості фаз системи Mg – Ni – C – O

Формула речовини	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	ΔS_{298}^0 , Дж/моль·К	Літературне джерело
MgO	601,53	27,42	4,5
Mg	–	32,53	5
CO	110,51	198,0	5,6,7
CO ₂	393,69	213,82	5,6,7
C	–	5,69	5,6,7

Ni	4,786	29,87	6,7
NiO	6,736	37,89	6,7
MgNi ₂	39,7746	88,76016	6,7

Розрахункові формули енергії Гіббса для реакцій (4) – (9) і співіснуючі фази представлено в таблиці 2.

Таблиця 2 – Формули для розрахунків енергії Гіббса реакцій (4) – (9) і співіснуючі фази

№ реакції	Розрахункова формула енергії Гіббса, (Дж/моль)	Співіснуючі фази
1	$491020 - 197,42 \cdot T$	MgO C
2	$318350 - 20,93 \cdot T$	MgO и CO
3	$-281230 - 184,29 \cdot T$	Ni и CO ₂
4	$-108560 - 184,29 \cdot T$	Ni и CO
5	$-599580 + 13,13 \cdot T$	MgO и Ni
6	$1229362 - 29,769 \cdot T$	MgNi ₂ и MgO

Виходячи з отриманих розрахункових формул енергії Гіббса можна зробити висновок про превалюючий вплив абсолютного значення ентальпії і, отже, про однозначність співіснування фаз при температурах вище (800) °С.

Слід зазначити, що співіснування фаз – MgO і CO₂, NiO та CO₂, MgO і NiO, а також MgNi₂ і C, є логічним.

Отримані результати дозволили здійснити триангуляцію діаграми стану системи Mg – O – C – Ni, яка в розгорнутому вигляді представлена на рис.4 та рис. 5.

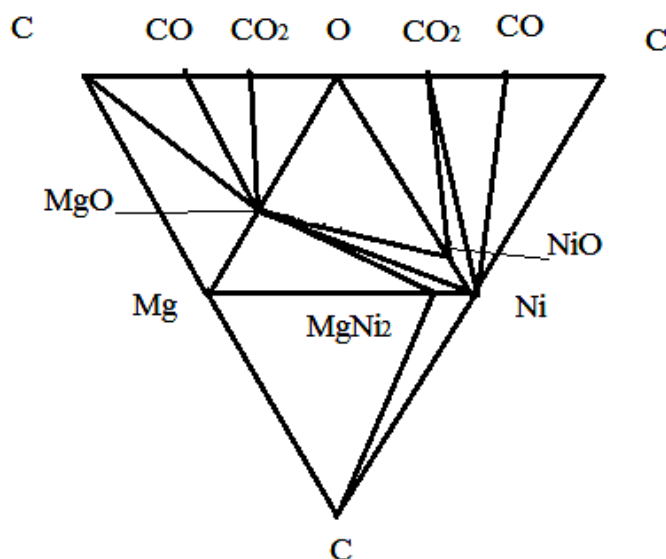


Рис. 4 – Розгорнутий вигляд будови діаграми стану Mg – Ni – C – O

Як показано на рис. 4 – 5 ніколь може співіснувати з вуглецем при його максимальній кількості, CO, CO₂, NiO.

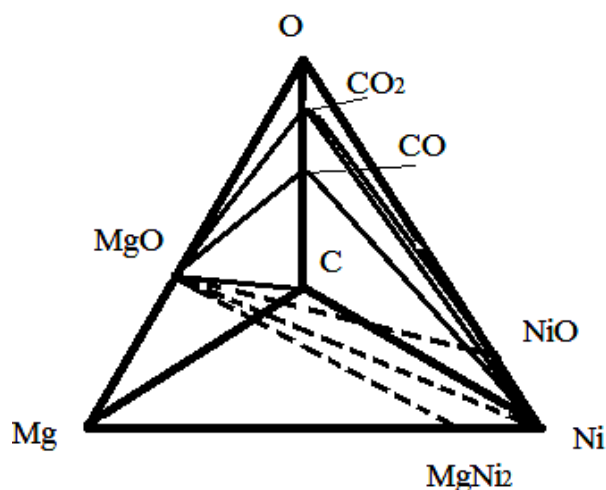


Рис. 5 – Субсолідосна будова діаграми стану системи Mg – Ni – C – O

Але при зниженні його кількості, при утворенні NiO існування ніколу з вуглецем стає неможливим: тобто коли починається взаємодія ніколу з киснем він перетворюється в антиоксидант.

Висновки.

У зв'язку з неможливістю контролю кисню у технологічних умовах служби периклазовуглецевих матеріалів, необхідно здійснювати синтез складів, що обмежені складами MgO, Ni, NiO, MgNi₂ і MgO.

У якості антиоксиданту в цьому випадку ефективним є використання ніколу або оксиду ніколу, в якості прекурсору яких може бути використано неорганічні та органічні солі ніколу

Список літератури: 1. Угай Я.А. Неорганическая химия / Угай Я.А. – М.: Высшая школа, 1989. – 463 с. 2. Куликов И.С. Термодинамика карбидов и нитридов: справочное издание / И.С. Куликов. – Челябинск: Metallurgija Cheljabinskogo otdelenija, 1989. – 320 с. 3. Диаграммы состояния двойных металлических систем / под ред. Н.Г. Лякишева. – М.: Машиностроение, 1996 – 2000 г. – 490 с. 4. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов / А.С. Бережной. – К.: Наукова думка, 1970. – 544 с. 5. Стрелец Х.Л. Metallurgija magnija / Х.Л. Стрелец, А.Ю. Тайц, Б.С. Гуляницкий. – М.: Metallurgija, 1960. – 480 с. 6. Рябин В.А. Термодинамические свойства веществ: справочник / В.А. Рябин, М.А. Остроумов, Т.Ф. Свит. – Л.: Химия, 1972. – 392 с. 7. Термодинамические константы веществ: в X вып. / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: ВИНТИ, 1982. – Вып. VI, Ч. 2. – 1973. – 467 с.

Referens: 1. Ugaj Ja.A. Neorganicheskaia himija / Ja.A. Ugaj. – Moscow: Vysshaja shkola, 1989. – 463 s. 2. Kulikov I.S. Termodinamika karbidov i nitridov: sprav. izd-e / I.S. Kulikov. – Cheljabinsk: Metallurgija Cheljabinskogo otdelenija, 1989. – 320 s. 3. Ljakisheva N.G. Diagrammy sostojanija

dvojnyh metallicheskih sistem / [pod red. N.G. Ljakisheva]. – Moscow: Mashinostroenie, 1996 – 2000 g. – 490 s. **4.** Berezhoj A.S. mnogokomponentnye sistemy okislov / A.S. Berezhoj. – Kiev: Naukova dumka, 1970. – 544 s. **5.** Strelec H.L. Metallurgija magnija / H.L. Strelec, A.Ju. Tajc, B.S. Guljanickij. – Moscow: Metallurgija, 1960. – 480 s. **6.** Rjabin V.A. Termodinamicheskie svojstva veshhestv: spravochnik / V.A. Rjabin, M.A. Ostroumov, T.F. Svit. – Leningrad: Himija, 1972. – 392 s. **7.** Termodinamicheskie konstanty veshhestv: v X vyp. / [pod red. V.P. Glushko]. – Moscow: VINITI, 1982. – Vyp. VI, Ch. 2. – 1973. – 467 s.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 15.07.14.

УДК 666.762

Виявлення співіснування Ni та NiO з компонентами системи Ni – Mg – O – C / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, Н.В. ЄВДОКИМОВА, О.Є. СТАРОЛАТ, А.О. ЛИТОВЧЕНКО // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 105 – 112. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе представлены термодинамические расчеты системы Ni – Mg – O – C. Определены сосуществующие фазы, выполнена триангуляция тройных подсистем и представлена тетраэдрация системы. Установлено, что при изготовлении периклазоуглеродистых огнеупоров необходимо использовать шихты материала, которые ограничены составами MgO, Ni, NiO, MgNi₂ и MgO. В качестве антиоксиданта в этом случае возможно использование никеля и/или оксида никеля.

Ключевые слова: антиоксидант, оксид никеля, термодинамические расчеты, сосуществование фаз.

UDC 666.762

Determination of coexistence of Ni and NiO with components system Ni – Mg – O – C / G.D. SEMCHENKO, D.A. BRAZHNIK, V.V. POVSHUK, N.V. EVDOKIMOVA, E.E. STAROLAT, A.O. LITOVCHENKO // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 105 – 112. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

Thermodynamics calculations of the system Ni – Mg – O – C is presented in the article. Coexisting phases are certain, triangulation of triple subsystems is executed and tetrahedration of this system is presented. It is set that at making of pedicles-carbon refractories it is necessary to use charge of material, that is limited to compositions of MgO, Ni, NiO, MgNi₂ and MgO. In this case using of nickel and/or oxide of nickel is possible as an antioxidant.

Keywords: antioxidant, oxide of nickel, thermodynamics calculations, coexistence of phases.

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, НТУ «ХПИ»,
Л.А. АНГОЛЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПИ»,
А.С. КАТЮХА, инж., НТУ «ХПИ»,
С.В. РОСТОВСКАЯ, инж., НТУ «ХПИ»,
Н.Ю. КОБЕЦ, мл. научн. сотр., НТУ «ХПИ»

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИЯХ Al₂O₃ – SiC – C – ВОЛОКНО – ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДО 1000 °С

Исследованы физико-химические процессы при термообработке композиций Al₂O₃ – SiC – C – волокно с разными пластификаторами. Установлено подобие и различие в интенсивности термодеструкции волокна в композиции при использовании разных пластификаторов и при введении разного количества волокна. Установлено, что на процессы потери массы большее влияние оказывает количество введенного в массы волокна, а физико-химические процессы превращения ВГЦ перекрывают термические эффекты процессов, происходящие при нагревании волокна и пластифицирующих добавок. Среди экзотермических эффектов превалирует эффект превращения волокна и термодеструкции геля в интервале температур 300 – 400 °С при малом количестве волокна в массах.

Ключевые слова: гель, волокно, пластификатор, термодеструкция, Al₂O₃, SiC, C.

Постановка проблемы. Материалы Al₂O₃ – SiC – C широко применяются в металлургической промышленности в виде готовых изделий и неформованных огнеупоров для изготовления футеровок тепловых агрегатов. В композиции Al₂O₃ – SiC – C можно вводить различное количество SiC и графита в зависимости от назначения материала и требований к его стойкости. С целью защиты графита от окисления в массы вводятся антиоксиданты, среди которых наиболее эффективным является Si.

В настоящее время на металлургические предприятия поставляются материалы композиции Al₂O₃ – SiC – C с разными технологическими добавками, которые предназначены не только для защиты графита от окисления, но и улучшающие их удобоукладываемость и способствующие интенсификации процесса сушки и спекания набивных футеровок из этих бетонных масс.

Для улучшения удобоукладываемости бетонов можно использовать пластификаторы и фибру.

Для повышения плотности материалов на основе алюмосиликатных на-

© Г.Д. Семченко, Л.А. Анголенко, А.С. Катюха, С.В. Ростовская, Н.Ю. Кобец, 2014

полнителей разных фракций и цементной суспензии в состав шихт вводят различные пластификаторы, в том числе, глину, триполифосфат натрия, С-3 и др. Для обеспечения легкоукладываемости масс при выполнении футеровочных работ и более высокой плотности футеровки большое внимание уделяют именно введению пластификаторов и их влиянию на растекание шамотных масс. Именно их использование при разработке технологии неформованных огнеупоров, в том числе композиции $Al_2O_3 - SiC - C$, должно приводить к улучшению укладываемости бетона, повышению его плотности и эксплуатационных характеристик материала. Каждая добавка оказывает свое влияние на физико-химические процессы как при твердении масс на цементном вяжущем, так и в процессе взаимодействия его с различными компонентами шихты.

Цель данной работы – исследовать физико-химические процессы в композициях $Al_2O_3 - SiC - C$ с различными технологическими добавками.

Содержание исследований. Физико-химические процессы в композициях $Al_2O_3 - SiC - C$ с введением различного количества МЦ волокна и различных пластифицирующих добавок при нагревании исследовали методом ДТА на приборе ОД 102 М системы Паулик, Паулик и Эрдей при нагревании композиций с добавками от комнатной температуры до 1000 °С. До нагревания массы твердели на воздухе.

Зависимость показателя предела прочности при сжатии в разные сроки твердения показана на рис. 1.

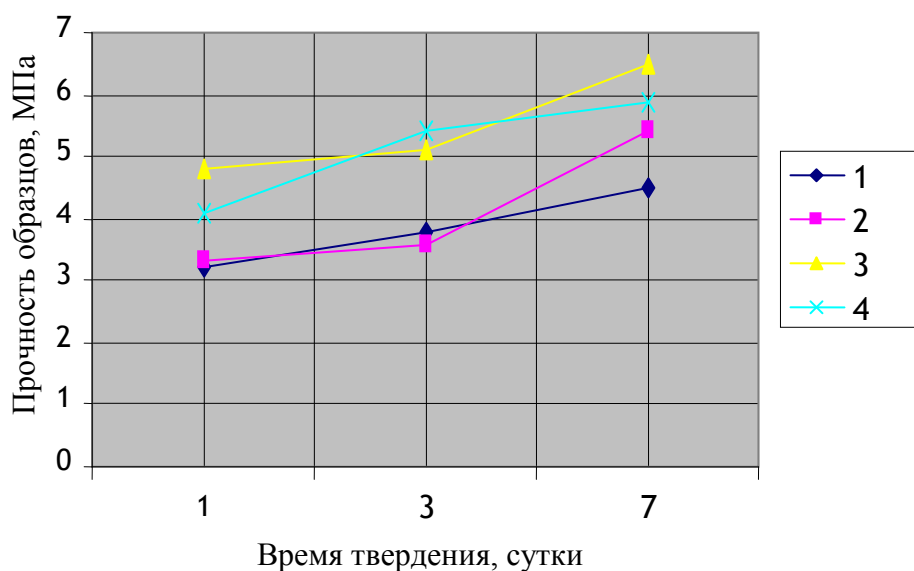


Рис. 1 – Зависимость прочности образцов от времени твердения и времени смешивания мелкодисперсной части наполнителя с термопластом ТП-12

Как видно из рис. 1, прочность твердеющей массы увеличивается со временем твердения и зависит от введения добавки пластификатора ТП-12. С увеличением времени смешивания компонентов с пластификатором и волокном прочность исследуемых масс увеличивается на 25 – 30 %. Для улучшения растекаемости можно вводить разное количество волокна.

Самотедеющие низкоцементные корундовые массы на вяжущем Gorkal –70 с добавкой МЦ волокна для улучшения растекаемости массы нагревали до 1000 °С. Физико-химические превращения при нагревании масс изучали с помощью метода ДТА.

Термодеструкция волокна протекает обычно в узкой области температур 250 – 350 °С и сопровождается интенсивным уменьшением массы волокна и его усадкой, на месте волокна образуются открытые поры. В результате термодеструкции МЦ волокна образуются летучие соединения (H_2O , CO_2 , CO и углеводороды), а также левоглюкозинат, смолы и углеродный остаток. При термодеструкции сначала проходит дегидратация волокон, а затем деполимеризация целлюлозы, более глубокий распад образующихся промежуточных продуктов (альдегидов, кетонов, кислот и др.) и образование углеводородных полимеров [1 – 9].

Механизм термодеструкции целлюлозы включает 2 основные стадии: дегидратацию и последующий разрыв связей $C - O$ между кольцами. Разрыв колец по связям $C - O$ происходит с выделением CO_2 , CO и H_2O , а разрыв самих связей $C - O$, не входящих в кольца, приводит к образованию левоглюкозинового и гидроксилсодержащих осколков.

На термодеструкцию целлюлозы вероятно влияют минеральные составляющие и примеси композиции $Al_2O_3 - SiC - C$. Кривые ДТА масс с добавкой 1 та 3 % МЦ волокна представлены на рис. 2. На кривых ДТА отмечены два эндоэффекта при 80 °С и 530 °С, которые соответственно отвечают за обезвоживание цементного вяжущего и разложение $Ca(OH)_2$. Экзоэффекты при 360 °С та 460 °С отвечают за термодеструкцию МЦ волокна и окисление его осколков. Потери массы корундового бетона с добавкой МЦ волокна практически одинаковы при введении 1 та 3 % МЦ волокна и составляют соответственно 7,3 и 7,5 %.

Дегидратация является основной реакцией при термодеструкции целлюлозы, протекает обычно в интервале 200 – 280 °С, но на кривых ДТА композиции $Al_2O_3 - SiC - C$ с 1 или 3 % МЦ волокна практически незаметна. Процес-

сы, происходящие при нагревании цемента перекрывают эффект процессов термодеструкции волокна. При введении меньшего количества волокна эти эффекты еще менее заметны.

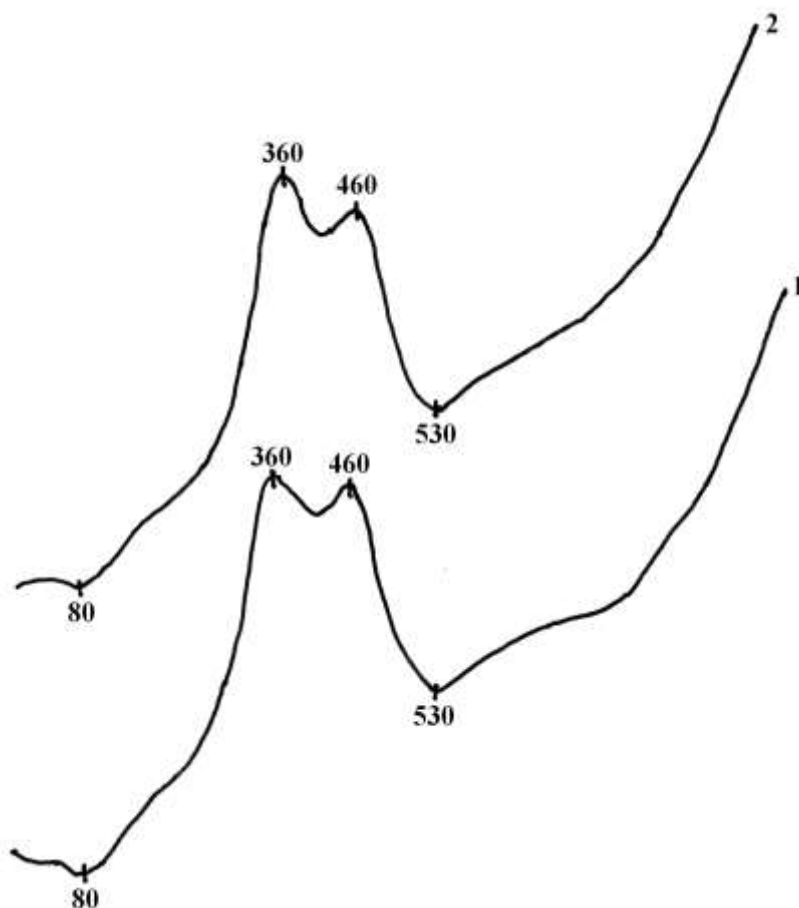


Рис. 2 – Кривые ДТА корундовых масс с добавкой МЦ волокна: 1 – 3 % МЦ волокна; 2 – 1 % МЦ волокна.

Далее проводили исследования физико-химических процессов при нагревании бетонных масс с малыми добавками МЦ волокна и пластификаторов. Кривые ДТА масс с добавкой 0,1 та 0,5 % МЦ волокна представлены на рис. 3. На кривых ДТА выявлено два эндоэффекта при 80 и 530 °С, которые соответственно отвечают за обезвоживание цементного вяжущего и разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Экзоэффекты при 360 °С и 460 °С отвечают за термодеструкцию МЦ волокна и окисление осколков. Потери массы корундового бетона с добавкой МЦ волокна практически одинаковые при введении 0,1 и 0,5 % МЦ волокна и составляют 7,3 и 7,5 % соответственно.

Анализ исследований показывает, что введение в состав шихты огнеупорной корундовой массы органического МЦ волокна с разными пластифи-

каторами по-разному влияет на качественные показатели термообработанных образцов. Так, при введении 0,1 %, 0,3 % и 0,5 % МЦ волокна совместно с пластификатором ТПФ уменьшает прочность материала, а введение в качестве пластификатора Термопласта приводит к улучшению физико-механических свойств материала. Установлено, что наиболее оптимальным можно считать состав шихты № 6, в котором содержится МЦ волокно в количестве 0,3 % и 1 % Термопласта (табл. 1).

Таблица 1 – Характеристика составов экспериментальных шихт

Экспериментальные шихты		
Компонент шихты	Фракционный состав, мм	Количество, %
Корунд плавленный	3,0 – 2,5	16
	1,25	12
Электрокорунд	1,25 – 0,63	6
	0,315	5
Карбид кремния	1,25 – 0,63	6
	0,63 – 0,315	5
	< 0,315	25
Глина ДН–2	0,315	12,5
Цемент «Gorkal–70»	< 0,315	12,5
Кремний	< 0,63	1
Графит	< 0,63	1
Волокно МЦ	–	0,1 – 0,5
ЭТС – 40	–	1
Триполифосфат Na	> 0,315	1
Термопласт	–	1

Оптимальный состав шихты использовали в дальнейших исследованиях. Была проведена термообработка образцов при температуре 800 °С и обжиг при температуре 1450 °С (выдержка 2 часа).

Сравнивая кривые ДТА на рис. 3, можно сделать следующие выводы: ТП и гель ЭТС-40 оказывают подобное влияние на физико-химические процессы в корундовых массах на ВГЦ.

При использовании ТПФ (1 %) на кривой ДТА эндотермический эффект при 530 °С, ответственный за разложение остатков $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в цементе, сопровождается незначительными потерями, которые составляют 0,9 %. Общие потери после термообработки массы при 1000 °С составляют 8 %.

Когда в массу вводят 1 % ЭТС-40 (рис.4), потери массы при нагревании бетона до 100 °С составляют 6,3 %, потери массы при 530 °С также возрастают

на 0,9 %, а общин потери после нагревания – 8,1 %.

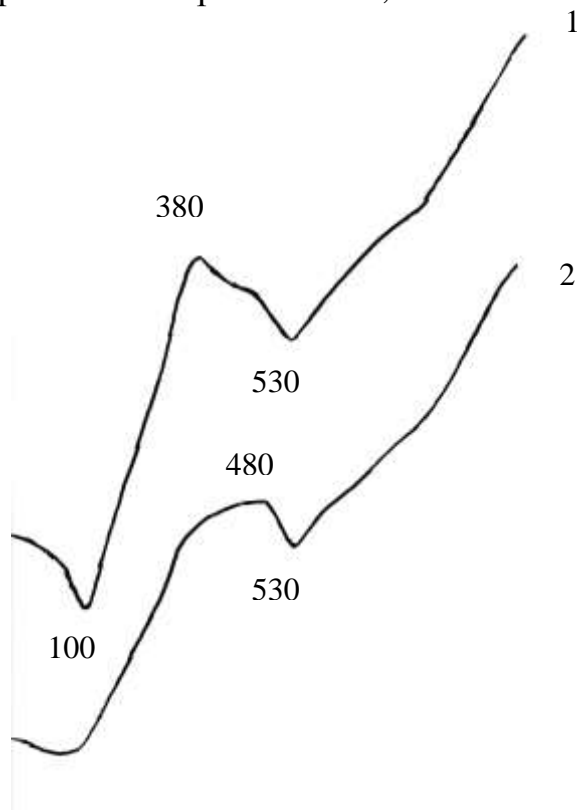


Рис. 3 – Кривые ДТА композиций $Al_2O_3 - SiC - C$ с добавкой 0,1 % волокна на ВГЦ с добавкой: 1– 1 % ТП, 2 – 1 % ЭТС–40.

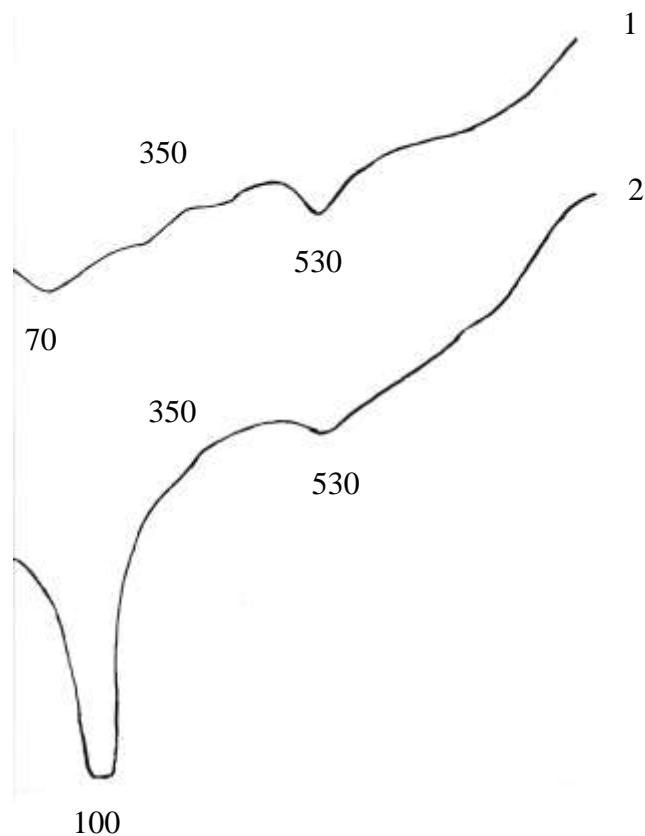


Рис. 4 – Кривые ДТА композиций $Al_2O_3 - SiC - C$ на ВГЦ с: 0,1 % волокна и добав-

кой, %: 1 – ТПФ, 2 – ЭТС–40/76.

Небольшой экзоэффект на кривых ДТА при 350 °С отвечает термодеструкции волокна и термодеструкции геля.

Исследовали влияние большего количества волокна (рис. 5) на физико-химические процессы при нагревании бетонной массы, модифицированной 1 % ЭТС-40. Установлено, что потери масс одинаковые после термообработки при 1000 °С и составляют 2,2 %. Потери состоят из потерь от термодеструкции волокна (1 %) и потерь при разложении $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

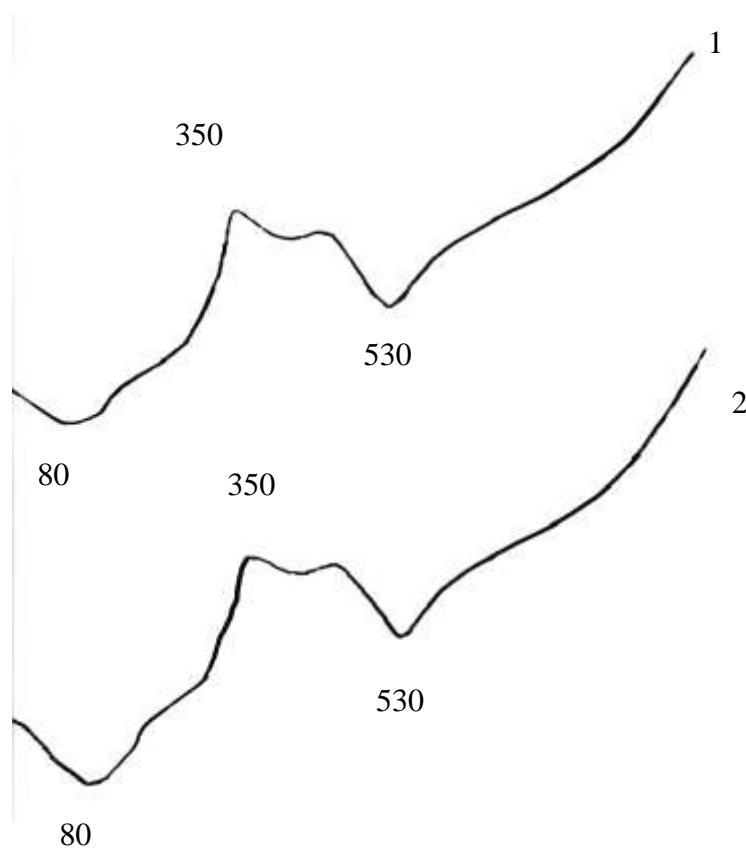


Рис. 5 – Кривые ДТА композиций $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ с добавкой 1,0 % волокна без (1) и с 1% ЭТС–40 в качестве пластифицирующей добавки

Экзоэффект при 380 °С при использовании большего количества МЦ волокна увеличивается по сравнению с экзоэффектом на кривых ДТА с 0,1 % волокна, что можно объяснить термодеструкцией большего количества метилцеллюлозного волокна в этой массе.

Использование Термопласта вместо ТПФ практически не изменяет общую сумму потерь массы при нагревании. При введении 1 % ЭТС-40 вместе с Термопластом потери массы при термообработке снижаются на 20 % и составляют около 6 %. Причем, потери нарастают постепенно, начи-

ная со 100 °С. Экзотермический эффект сдвигается в сторону более высоких температур, что свидетельствует о трудности разложения Термопласта по сравнению с ТПФ.

Выводы. Таким образом, в результате исследований композиции $Al_2O_3 - SiC - C$ на ВГЦ цементе с добавкой волокна и технологических пластифицирующих добавок установлено, что на процессы потери массы большее влияние оказывает количество волокна, физико-химические процессы превращения 3 % ВГЦ цемента перекрывают термические эффекты процессов, происходящих при нагревании волокна и пластифицирующих добавок. В целом, превалирует экзотермический эффект термодеструкции волокна и геля ЭТС 40/60 в интервале температур 300 – 400 °С при малом количестве введенного волокна.

Список литературы: 1. *Роговин З.А.* Химия целлюлозы / *З.А. Роговин.* – М.: Химия, 1972. – 520 с. 2. *Конкин А.А.* Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы / *А.А. Конкин.* – М.: Химия, 1974. – 372 с. 3. *Голова О.П.* Химические превращения целлюлозы при тепловом воздействии / *О.П. Голова* // *Успехи химии.* – 1976. – Том 44, № 8. – С. 1454 – 1474. 4. Целлюлоза и ее производные / под ред. *Н. Байкльза, Л. Сегала*; [перевод с англ. под ред. *З.А. Роговина*]. – М.: Мир, 1974. – Том 2. – 1974. – 512 с. 5. *Мадорский С.* Термическое разложение органических полимеров / *С. Мадорский.* – М.: Мир, 1967. – 328 с. 6. *Кмррет О.* Сравнение термических свойств целлюлозных волокон методом газовой хроматографии / *О. Кмррет, А. Когерман* // *Изв. АН ЭССР.* – 1987. – Том 36, № 4. – (Серия: Химия). – С. 299 – 302. 7. *Кленкова П.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы / *П.И. Кленкова.* – Л.: Наука, 1976. – 367 с. 8. *Лукс Р.В.* Термический анализ структурных модификаций целлюлозы / *Р.В. Лукс, Г.Е. Домбург, Г.П. Веверис* // *Химия древесины.* – 1989. – № 3. – С. 20 – 23. 9. *Baker R.P.* Thermal decomposition of cellulose / *R.P. Baker* // *J. Therm. Anal.* – 1975. – Vol. 8. – P. 163 – 173.

Referens: 1. *Rogovin Z.A.* Himija celljulozy / *Z.A. Rogovin.* – Moscow: Himija, 1972. – 520 s. 2. *Konkin A.A.* Ugljerodnye i drugie zharostojkie voloknistye materialy / *A.A. Konkin.* – Moscow: Himija, 1974. – 372 s. 3. *Golova O.P.* Himicheskie prevrashhenija celljulozy pri teplovom vozdejstvii / *O.P. Golova* // *Uspehi himii.* – 1976. – Vol. 44, № 8. – S. 1454 – 1474. 4. Celljuloza i ee proizvodnye / pod red. *N. Bajklza, L. Segala*; [perevod s engl. pod red. *Z.A. Rogovina*]. – Moscow: Mir, 1974. – Vol. 2. – S. 327 – 360. 5. *Madorskij S.* Termicheskoe razlozhenie organicheskijh polimerov / *S. Madorskij.* – Moscow: Mir, 1967. – 328 s. 6. *Kmrret O.* Sravnenie termicheskijh svojstv celljuloznyh volokon metodom gazovoj hromatografii / *O. Kmrret, A. Kogerman* // *Izv. AN JeSSR.* – 1987. – Vol. 36, № 4. – S. 299 – 302. 7. *Klenkova P.I.* Struktura i reakcionnaja sposobnost' celljulozy / *P.I. Klenkova.* – Leningrad: Nauka, 1976. – 367 s. 8. *Luks R.V.* Termicheskij analiz strukturnyh modifikacij celljulozy / *R.V. Luks, G.E. Domburg, G.P. Veveris* // *Himija drevesiny.* – 1989. – № 3. – S. 20 – 23. 9. *Baker R.P.* Thermal decomposition of cellulose / *R. Baker P* // *J. Therm. Anal.* – 1975. – Vol. 8. – P. 163 – 173.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 10.07.14.

Физико-химические процессы в композициях $Al_2O_3 - SiC - C$ – волокно – пластификаторы при нагревании до $1000\text{ }^\circ C$ / Г.Д. СЕМЧЕНКО, Л.А. АНГОЛЕНКО, А.С. КАТЮХА, С.В. РОСТОВСКАЯ, Н.Ю. КОБЕЦ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 113 – 121. – Бібліогр.: 9 назв. – ISSN 2079-0821.

Досліджено фізико-хімічні процеси при термообробці композицій $Al_2O_3 - SiC - C$ – волокно з різними пластифікаторами. Встановлено подібність і різниця інтенсивності процесів термодеструкції волокна в композиції при використанні різних пластифікаторів та при введенні різної кількості волокна. Встановлено, що на процеси втрати маси більший вплив здійснює кількість введеного в маси волокна, а фізико-хімічні процеси перетворення ВГЦ перебивають термічні ефекти процесів, що відбуваються при нагріванні волокна і пластифікуючих добавок. Серед екзотермічних ефектів превалює ефект перетворення волокна і термодеструкції гелю в інтервалі температур $300 - 400\text{ }^\circ C$ при малій кількості волокна в масах.

Ключові слова: гель, волокно, пластифікатор, термодеструкція, Al_2O_3 , SiC, C.

Physical and chemical processes in compositions $Al_2O_3 - SiC - C$ – fiber – plasticizing agents during heating to $1000\text{ }^\circ C$ / G.D. SEMCHENKO, L.A. ANGOLENKO, A.S. KATYUKHA, S.V. ROSTOVSKAYA, N.Yu KOBETS // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 113 – 121. – Bibliogr.: 9 names. – ISSN 2079-0821.

Physical and chemical processes occurring during heat treatment of $Al_2O_3 - SiC - C$ – fiber compositions with different plasticizing agents have been investigated. Similarity and distinction in intensity of thermodestruction of fiber in composition has been established while using different plasticizing agents and introducing of different amount of fiber. It has been established that the amount of the fiber entered into masses has a greater impact on processes of loss of weight, and physical and chemical processes of transformation of high alumina cement block the thermal effects of processes occurring at heating of fiber and plasticizing additives. Among exothermic effects the effect of transformation of fiber and thermodestruction of gel in the range of temperatures of $300 - 400\text{ }^\circ C$ prevails at small amount of fiber in masses.

Keywords: gel, fibre, plasticizer, thermal destruction, Al_2O_3 , SiC, C.

О.О. СЕРЬОГІН, д-р техн. наук, проф., НУХТ, Київ,

О.О. ОСЬМАК, ас., НУХТ, Київ,

А.В. БАШТА, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ

ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЕКТУВАННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ТЕРМОХІМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ СУМІШЕЙ БІОТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ

Наведено перспективи використання альтернативних видів палива в Україні. Представлена порівняльна характеристика властивостей різних видів палива, його вартість та вимоги по якості: теплотворна здатність сухої маси, вологість, середній розмір частинок, вміст золи. Досліджено проблеми енергетичного використання біопалив з рослинної біомаси шляхом створення нового покоління опалювальних пристроїв.

Ключові слова: енергоефективність, альтернативні види палива, твердопаливні котли, рослинна біомаса, газогенерація.

Вступ. В сучасних економічних умовах все більше уваги приділяють підвищенню енергоефективності в господарському комплексі. Тільки за останні декілька років прийняті низка законодавчих документів, щодо запровадження термінових заходів для зниження енергоємності галузей АПК від імпортного природного газу.

Використання відходів деревини та вирощування енергетичних лісів – шляхи стійкого розвитку в одержанні енергетичної деревної та кущової біомаси. Бізнес-процеси у сфері розвитку ринку твердого біопалива з деревини сприятимуть збільшенню нових робочих місць в регіонах країни, де спостерігається безробіття. Поширення енергетичних плантацій на виснажених ґрунтах, виведених з сільськогосподарського використання, конкурентоспроможне вже зараз [3].

Біомасу можна використовувати в енергетичних цілях в процесі безпосереднього спалювання твердого біопалива, а також у переробленому в гранули або брикети вигляді, що має величезні переваги в порівнянні з використанням традиційних видів палива. Для виробництва гранул чи брикетів витрачається близько 3 % енергії, тим часом як, при переробці нафти ці енерговитрати складають 10 %, а при виробництві електроенергії – 60 %. Теплотворна здатність гранул чи брикетів становить $4,5 \div 5,0$ кВт/кг, що в 1,5 рази більше, ніж у звичайної деревини і співставна з вугіллям.

Горіння брикетів в топці котла відбувається більш ефективно – кількість залишків (золи) не перевищує $0,5 \div 1,0$ % від загального об'єму використаного палива [2]. В сучасних котлах попіл з біомаси використовують як добриво. Спалювання брикетів істотно не впливає на навколишнє середовище, тобто дозволяє зберігати екологію докільця на сталому рівні.

Розробка проектів з переведення частини котелень підприємств комунальної теплоенергетики з природного газу на інші види палива, впровадження модульних твердопаливних котелень є досить перспективним напрямком поліпшення стану енергетичної галузі в державі.

Мета роботи. Дослідження проблем енергетичного використання біопалив з рослинної біомаси з метою втілення нового покоління опалювальних пристроїв з коефіцієнтом корисної дії у межах від 80 до 90 %.

Результати та обговорення. Для багатьох регіонів України використання власного твердого біопалива доцільніше, ніж вугілля або нафтопродуктів, бо вироблене з місцевої сировини біопаливо обходиться у $2 \div 4$ рази дешевше і не потребує значних транспортних витрат на його доставку (табл. 1).

Таблиця 1 – Порівняльна характеристика властивостей різних видів палива

Вид палива	Вологість матеріалу, %	Теплотворна здатність, МДж/кг	Вміст сірки, %	Вміст золи, %
Природний газ	–	$35 \div 38$ МДж/м ³	0	0
Кам'яне вугілля	–	$15 \div 25$	$1 \div 3$	$10 \div 35$
Паливо моторне	–	42,5	0,2	1,0
Мазут	–	42	1,2	1,5
Тріски дерев, тирса	$40 \div 45$	$10,5 \div 12,0$	0	2,0
Брикети, гранули з деревини	$7 \div 8$	$16,8 \div 21,0$	0,1	1,0
Брикети, гранули з соломи	$8 \div 10$	$16,5 \div 18,8$	0,2	4,0

Тверде біопаливо переважно використовують у вигляді солом'яних брикетів, гранул, відходів деревини та відходів сільськогосподарського виробництва. За неповною інформацією, новітні котли для спалювання соломи та інших видів твердого біопалива вже встановлені в багатьох селах Вінницької, Київської, Сумської, Рівненської, Волинської та Черкаської областей, де забезпечують теплом частину виробничих приміщень (тваринницькі ферми, птахоферми) та соціальних об'єктів – школи, лікарні, дитячі садки [3].

Ринок твердого біопалива та обладнання для його виробництва та використання знаходиться на етапі активного освоєння й розвитку. При цьому вартість твердого біопалива в Україні сьогодні нижча, ніж у ЄС (табл. 2) [1, 3].

Таблиця 2 – Вартість різних видів твердого біопалива в Україні

Вид твердого біопалива	Типова ціна, грн./т	Нижча теплотворна здатність, МДж/кг	Вартість енергії біопалива, грн./ГДж	Співвідношення ціни природного газу до ціни біопалива*
Відходи від переробки деревини	0 ÷ 10	10 ÷ 12	0 ÷ 0,9	> 88
Дрова (ціна з доставкою)	200	10 ÷ 12	18,2	4,4
Гранули з деревини	800	18	44,4	1,8
Солома в паках (ціна з доставкою)	300	15	20,0	4,0

До такого виду палив існує ряд вимоги по якості. Подрібнене тверде біопаливо для котлів, яке складається з відходів деревини (залишків кори, тирси, зрубків, шматків деревини тощо), повинне мати: теплотворну здатність сухої маси вищу, ніж 5400 кВт·год/т; вологість – меншу, ніж 40 %; середній розмір частинок – на рівні 50 × 50 × 20 мм, при цьому частинок з розмірами до 150 × 60 × 20 мм – не більше, ніж 10 %; вміст золи – до 2 % його сухої маси. До того ж, не допускається додавання в біопаливо речовин, здатних негативно вплинути на його зберігання, перевезення й використання в опалювальному обладнанні [3].

Важливим чинником якості твердого біопалива є технологія приготування біомаси до спалювання. Вона обумовлює конструктивно-технологічне виконання теплотехнічного обладнання, істотно впливає на економічні показники його роботи. Особливу увагу слід звертати на вибір технологій та обладнання для енергетичного використання твердої біомаси, які визначають величину капітальних витрат. Для виготовлення різних видів твердого біопалива з відходів деревини розроблено спеціальні промислові технології.

Основними технологіями термічної переробки твердого біопалива (рослинної біомаси та деревини) є пряме спалювання, газифікація і піроліз. Спалювання біомаси є найбільш простим способом отримання енергії. В багатьох випадках цей спосіб вважають найекономічнішим. У хімічному розумінні спалювання полягає в конверсії всіх органічних матеріалів на двоокис вуглецю та воду за наявності кисню (зазвичай атмосферного). Дуже велика неоднорідність біомаси, з точки зору хімічного складу та фізичних властивостей, викликає певні труднощі – як в процесі спалювання, так і в емісії компонентів, які є побічними продуктами процесу [4].

Особливої уваги заслуговують котли-газогенератори піролізного типу.

В основу роботи газогенераторних (піролізних) котлів (рис. 1) закладено принцип піролізу біомаси, що полягає в розкладанні сухої деревини під дією

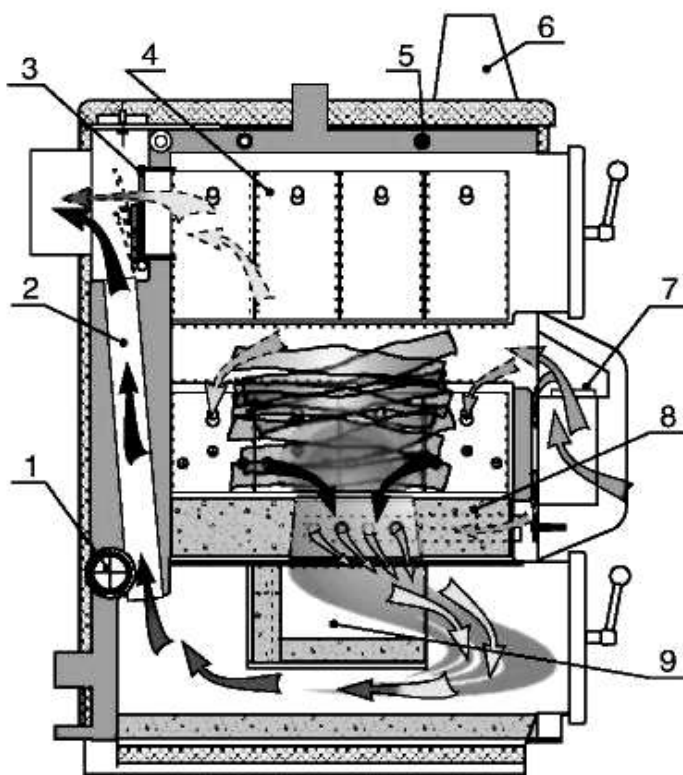
високої температури в умовах нестачі кисню на піролізний газ і твердий залишок (деревне вугілля).

За сучасними технологіями біомасу спалюють у двофазних генераторах.

У першій фазі відбувається дегазування та газифікація біомаси при зниженому вмісті кисню.

У другій фазі отриманий газ подається у високотемпературну камеру, де, після перемішування з нагрітим повітрям, спалюється при температурі близько 1000 °С.

Піролізні котли призначені для спалювання кускової деревини діаметром 80 ÷ 150 мм з вологістю до 20 % й паливних брикетів з біомаси, також в камеру завантаження можна додавати до 10 % стружки чи дрібних деревних відходів. Високу ефективність в опалювальний період дозволяють отримати додатково встановлені при піролізному котлі акумуляторні місткості, які можуть продовжувати роботу опалювальної системи протягом 1 ÷ 3 днів після останнього завантаження біопалива [2].



KALVIS - 12-20

Рис. 1 – Твердопаливний котел «KALVIS-12-20» газогенераторного (піролізного) типу: 1 – місце для електронагрівальних елементів, 2 – теплообмінник, 3 – шибер розпалу, 4 – завантажувальна камера, 5 – спіраль аварійного охолодження, 6 – пульт керування, 7 – вентилятор (димосос), 8 – плита топки, 9 – камера згорання, 10 – регулятор тяги, 11 – розповсюджувач полум'я.

Встановлення котла з місткістю акумуляції приносить ще кілька переваг.

- По-перше, зменшується на 20 ÷ 30 % витрата біопалива, оскільки котел працює на повну потужність, з максимальною ефективністю – аж до повного завершення роботи.

- По-друге, подовжуються терміни служби котла і димаря, бо відбувається мінімальне утворення дьогтю й кислот при мінімізації роботи котла на перехідних режимах.

- Нарешті, зростає комфортність опалювальної системи, а також її екологічна безпека. Піролізний газ в процесі згорання взаємодіє з активним вуглецем, внаслідок чого димові гази на виході з піролізних котлів майже не містять шкідливих домішок, а також істотно скорочують викиди CO₂ в атмосферу.

Потреба в паливі при номінальному навантаженні становить відповідно 6 та 25 кг за годину при потужностях 25 і 100 кВт відповідно. А коефіцієнт корисної дії даних котлів складає не менше 80 ÷ 89 %

Підібравши необхідну модель можна успішно вирішити питання опалення, як окремого будинку на одну родину, дачі, або котеджу так і багатоквартирного будинку, школи, виробничих приміщень або невеликого мікрорайону. При цьому будуть дотримані європейські вимоги по економічних та екологічних показниках. Наприклад, товариством «Волинь-Калвіс» організовано проект котельні типової районної лікарні потужністю 2 МВт за опалювальний сезон на твердому паливі, що економить до 1,3 млн. грн. в порівнянні з використанням газу. Аналогічний об'єкт, також лікарня зі школою, опалюються в смт Ківерці з використанням котлів KALVIS-950M з механізованою подачею щепи та тирси, в рік заощаджує до 800 тис. грн. Наприклад, модульна котельня 720 кВт з використанням деревних відходів в рік заощаджує 250 ÷ 300 тис. грн. Впевнено можна сказати, що такі проекти мають окупність в залежності від котла та виду твердого палива від 1 до 3 років.

Згідно з розробленою в ІТТФ НАНУ концепцією впровадження біоенергетичного обладнання в Україні до 2015 р., обсяг ринку України для впровадження опалювальних, промислових та побутових котлів на біомасі становить близько 57 тис. одиниць загальною встановленою потужністю понад 8 тис. МВт.

Уведення в експлуатацію цього обладнання призведе до заміщення 5,5 млн. т/рік умовного палива (4,8 млрд. м³/рік природного газу) та зниження викидів парникових газів на 8,2 млн. т CO₂/рік.

Сумарна річна економія коштів завдяки заміщенню природного газу (за ціни 2631 грн./1000 м³) біомасою (за середньої ціни 200 грн./т) становить 10,2 млрд. грн., що у 1,8 рази більше величини загальних інвестиційних витрат, необхідних на впровадження запропонованого парку котлів (5,6 млрд. грн.). Важливо, що ця економія коштів буде повторюватися з року в рік.

Висновок. Таким чином, реалізацію концепції з впровадження котлів на біомасі можна розглядати як дуже привабливий інвестиційний проект загальнодержавного масштабу.

Список літератури: 1. *Шпаар Д.* Возобновляемое растительное сырье (производство и использование) / [Д. Шпаар, Д.Б. Рахметов, А. Адам и др.]; под. ред. Д. Шпаара. – С.-Пб.: Пушкин, 2006. – 416 с. 2. *Гелетуха Г.Г.* Обзор технологий газификации биомассы / Г.Г. Гелетуха, Т.А. Железная // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1998. – № 2. – С. 21 – 29. 3. *Блюм Я.Б.* Новітні технології біоконверсії: монографія / [Я.Б. Блюм, Г.Г. Гелетуха, І.П. Григорюк та ін.]. – К.: Аграр Медіа Груп, 2010. – 326 с. 4. *Kurkela E.* Development and commercialization of biomass and waste gasification technologies from reliable and robust cofiring plants to wards synthesis gas production and advanced power cycles / E. Kurkela, M. Nieminen, P. Simell // II World Biomass Conference, 10-14 may 2004 y.: proc. – Rome, 2004. – P. 10 – 15.

Referens: 1. *Shpaar D.* Vozobnovljaemoe rastitel'noe syr'e (proizvodstvo i ispol'zovanie) / [D. Shpaar, D.B. Rahmetov, A. Adam i dr.]; pod. red. D. Shpaara. – St.-Peterburg: Pushkin, 2006. – 416 s. 2. *Geletuha G.G.* Obzor tehnologij gazifikacii biomassy / G.G. Geletuha, T.A. Zheleznaja // Jekotehnologii i resursosberezhenie. – 1998. – № 2. – S. 21 – 29. 3. *Blyum Ya.B.* Novitni tekhnolohiyi biokonversiyi: monohrafiya / [Ya.B. Blyum, H.H. Heletukha, I.P. Hryhoryuk ta in.] – Kyiv: Ahrar Media Hrup, 2010. – 326 s. 4. *Kurkela E.* Development and commercialization of biomass and waste gasification technologies from reliable and robust cofiring plants to wards synthesis gas production and advanced power cycles / E. Kurkela, M. Nieminen, P. Simell // II World Biomass Conference, 10-14 may 2004 y.: proc. – Rome, 2004. – P. 10 – 15.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 15.06.14.

УДК 633.002.68:620.9

Фізико-хімічні основи проектування обладнання для термохімічної конверсії сумішей біотехнічних відходів / О.О. СЕРЬОГІН, О.О. ОСЬМАК, А.В. БАШТА // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 122 – 128. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

Приведены перспективы использования альтернативных видов топлива в Украине. Представленная сравнительная характеристика свойств различных видов топлив, его стоимость и требования по качеству: теплотворная способность сухой массы, влажность, средний размер частиц, содержание золы. Исследованы проблемы энергетического использования биотоплива из растительных отходов. *ISSN2079-0821.* Вісник НТУ «ХП». 2014. № 52 (1094)

тельной биомассы путем создания нового поколения отопительных устройств.

Ключевые слова: энергоэффективность, альтернативные виды топлива, твердотопливные котлы, растительная биомасса, газогенерация.

UDC 633.002.68:620.9

Physico-chemical principles of designing equipment for thermochemical conversion of mixtures of biotechnological waste / A.A. SEREGIN, A.A. OSMAK, A.V. BASHTA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 122 – 128. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

The prospects of using the alternative fuels in Ukraine are shown. The comparative characteristics of the different fuels properties, the costs and demands of the quality are presented. They are the calorific value of dry weight, the moisture content, the average particle size, the ash content. The problems of energy using of biofuels from plant biomass through the creation of a new generation of heating devices is investigated. Confirmed that the installation of the boiler with a capacity of accumulation has several advantages, namely reduced costs of biofuels by 20 ÷ 30 %; extended service life of the boiler and chimney, resulting minimal formation of tar and acids while minimizing the boiler to transient conditions and increases comfort heating system and its environmental safety.

Key words: energy efficiency, alternative fuels, solid fuel boilers, plant biomass, gas generation.

УДК 621.926.4:62-251

М.І. СОКУР, д-р техн. наук, проф., КрНУ ім. М. Остроградського,
Кременчук,

Л.М. СОКУР, ст. викл., КрНУ ім. М. Остроградського, Кременчук,

І.М. СОКУР, наук. співроб., КрНУ ім. М. Остроградського, Кременчук

РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДЦЕНТРОВО-УДАРНОЇ ДРОБАРКИ З ДЕМПФУЮЧОЮ ГІДРОСТАТИЧНОЮ ОПОРОЮ РОЗГОННОГО РОТОРА

Описано особливості конструкції і принципи роботи відцентрово-ударної дробарки з гідростатичною опорою розгінного ротора, яка дозволяє ефективно компенсувати конструктивні і технологічні дисбаланси швидкообертового ротора. Приведено результати досліджень дробарки в напівпромислових умовах по дробленню магнетитових кварцитів Криворізького залізорудного родовища. Зроблений висновок про доцільність застосування дробарок для дроблення руд і будівельних матеріалів.

Ключові слова: дробарка, ротор, кварцити, дроблення, будівельні матеріали.

© М.І.Сокур, Л.М. Сокур, І.М. Сокур, 2014

Вступ. Україна має високо розвинуту гірничорудну промисловість. Як правило усі тверді мінеральні ресурси, які добуваються в цій галузі, для свого подальшого використання проходять процеси дезінтеграції, тобто дроблення і подрібнення. Ці процеси надзвичайно енергоємні і трудомісткі, тому удосконалення їх, застосування нових інноваційних технологій і обладнання, є актуальною науково-технічною проблемою.

В останні роки все більше широкого застосування набуває спосіб дезінтеграції твердих мінеральних ресурсів вільними ударами в полі відцентрових сил, який здійснюється у відцентрово-ударних дробарках. Робочим органом цих дробарок є швидко-обертаючий ротор, на який подається вихідний матеріал плити.

В процесі роботи відцентрово-ударної дробарки виникають технологічні і конструктивні дисбаланси швидко-обертального розгінного ротора, які є результатом нерівномірної подачі дробильного матеріалу та зносу розгінного ротора.

Мета роботи. Розробити і дослідити нову інноваційну конструкцію відцентрової дробарки з демпфуючою гідростатичною опорою розгінного ротора, яка дозволяє ефективно компенсувати конструктивні технологічні дисбаланси ротора, виготовити експериментальні зразки такої дробарки та провести експериментальні дослідження її в напівпромислових умовах.

Опис нової конструкції відцентрово-ударної дробарки. Загальний вигляд відцентрово-ударної дробарки з гідростатичною підвіскою розгінного ротора приведено на рисунку 1.

Відцентрово-ударна дробарка з гідростатичною підвіскою ротора складається з корпусу 1 із завантажувальним 2 і розвантажувальними 3 отворами, розгінного ротора 4, вертикального валу 5, відбійних елементів 6, електроприводу 7, нижньої 8 і верхньої 9 опор.

Розгінний ротор 4 виконаний у вигляді диска 10 із закріпленими на ньому в радіальному напрямі напрямними елементами 11. Розгінний ротор 4 може бути також виконаний у вигляді циліндрової обичайки з вікнами для викиду матеріалу (не показано). Напрямні елементи 11 можуть бути виконані у вигляді ребер або лопатей з прямолінійною або криволінійною формою робочих поверхонь (не показані). Відбійні елементи 6 закріплені по периметру внутрішньої поверхні корпусу 1 зі створенням між ними і розгінним ротором 4 зони дроблення. Відбійні елементи 6 виконані з плит підвищеної твердості і закріплені по периметру внутрішньої поверхні корпусу 1 з утворенням відби-

вальної поверхні у формі виступів з трикутним поперечним перерізом (не показані).

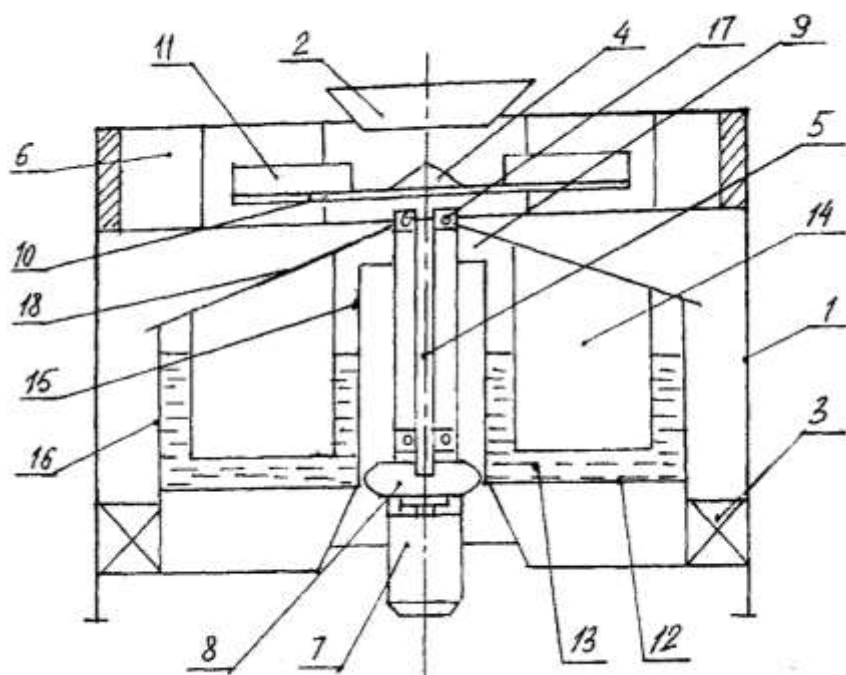


Рис. 1

1

Вертикальний вал 5 змонтований усередині корпусу 1 уздовж його осі і з'єднаний за допомогою нижньої опори 8 з електроприводом 7. Нижня опора 8 виконана у вигляді пелюсткової муфти, яка забезпечує можливість переміщення вертикального валу 5 на задану відстань уздовж його осі.

Верхня опора 9 розташована під розгінним ротором 4 і виконана у вигляді гідростатичної підвіски, що складається з ємності 12 кільцевої форми з робочою рідиною 13 і поплавця 14 кільцевої форми. Внутрішня стінка 15 ємності 12 виконана з висотою, що перевищує висоту її зовнішньої стінки 16. Ємність 12 жорстко закріплена щодо корпусу 1 і виконана з можливістю з'єднання з гідравлічною системою (не показана) для подачі і підтримки заданого рівня робочої рідини 13 в ємності 12 при роботі розгінного ротора 4 і її слива при виконанні ремонтно-профілактичних робіт. Поплавець 14 розташований коаксіально в ємності 12 і закріплений на вертикальному валу 5 за допомогою маточини 17 з підшипником кочення (не позначений). Масова водотоннажність поплавця 14 розраховується за умови, що забезпечує переміщення вертикального валу 5 на задану відстань уздовж його осі з урахуванням маси вертикального валу 5 і закріпленого на ньому розгінного ротора 4 і розрахункової маси матеріалу, що поступає на розгінний ротор 4 через за-

вантажувальний отвір 2. Маточина 17 забезпечує можливість переміщення поплавців 14 одночасно з вертикальним валом 5 в осьовому напрямі на відстань, відповідну заданій відстані переміщення вертикального валу 5 в нижній опорі 8. Верхня частина поплавця 14 виконана у вигляді кришки 18 конічної форми, яка перекриває зовнішню стінку 16 ємності 12, що дозволяє ізолювати верхню 9 і нижню 8 опори від зони дроблення і розвантажувальних отворів 3.

В якості робочої рідини 13 в гідростатичній підвісці використовують антифризи або рідкі технічні оливи. При цьому як антифриз використовують водні розчини спиртів або гліколів або гліцерину або неорганічних солей. Конкретний вид антифризу або марку рідких технічних олив вибирають виходячи із забезпечення робочих властивостей при низьких температурах в заданих кліматичних умовах експлуатації.

Робота відцентрово-ударної дробарки, що заявляється, пояснюється на прикладі її експлуатації в регіоні з помірно континентальними кліматичними умовами з м'якою зимою, наприклад, м. Кривий Ріг, де найнижча середньомісячна температура повітря в січні за наслідками багаторічних спостережень складає не нижче $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Перед завантаженням кускового матеріалу в корпус 1 включають гідравлічну систему і заповнюють ємність 12 робочою рідиною 13, наприклад водним розчином з 35% складом етиленгліколя, температура замерзання якого складає $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. З урахуванням запобігання корозійної дії етиленгліколя на зовнішні металеві поверхні місткості 12 і поплавця 14 у водний розчин додатково вводять неорганічний інгібітор корозії. Під дією робочої рідини 13 поплавець 14 спливає на 50 – 100 мм щодо свого початкового положення і одночасно переміщає вгору вертикальний вал 5 із закріпленням на ньому розгінним ротором 4. За рахунок виконання нижньої опори 8 у вигляді пелюсткової муфти у переміщення вертикального валу 5 здійснюється при збереженні його взаємозв'язку з валом електроприводу 7.

Далі включають електропривод 7, який через нижню опору 8 починає обертати з необхідною швидкістю вертикальний вал 5 із закріпленням на ньому розгінним ротором 4. Після цього відкривають вантажувальний отвір 2 і кусковий матеріал під власною вагою поступає на розгінний ротор 4, що обертається. Отримавши на розгінному роторі 4 необхідну для викиду окружну швидкість і, відповідно, кінетичну енергію, шматки матеріалу уподовж напрямних елементів 11 з великою швидкістю викидаються з диска 10 в зону

дроблення, де в результаті направлених ударів об відбійні плити 6 і хаотичних ударів один об одного руйнуються на шматки з більш дрібним фракційним складом. Дрібнофракційна маса роздробленого матеріалу виводиться з корпусу 1 через розвантажувальні отвори 3.

При роботі дробарки на опори 8 і 9 через вертикальний вал 5 впливають як динамічні навантаження з резонансними частотами, виникаючі при розгоні і гальмуванні розгінного ротора 4, так і динамічні навантаження, що виникають в процесі дроблення в результаті радіальних і кутових коливань розгінного ротора 4, амплітуда і сила яких залежить від швидкості його обертання і дії на нього кускового матеріалу.

Динамічні навантаження з резонансними частотами гідростатична підвіска сприймає у вертикальному напрямі, а радіальні і кутові коливання розгінного ротора 4 – в поперечній площині. Гасіння цих навантажень здійснюється за рахунок взаємодії між робочою рідиною 13 і зануреним в неї поплавцем 13, а також із стінками ємності 12.

Кільцева форма ємності 12 дозволяє у багато разів збільшити масову водотоннажність поплавця 14 і за рахунок цього істотно підвищити гідростатичну стійкість підвіски при гасінні динамічних навантажень на розгінному роторі 4.

Виконання ємності 12 з різною висотою внутрішньої 15 і зовнішньої 16 стінок дозволяє запобігти витоку робочої рідини 13, а конічна форма кришки 18 на поплавці 14 ізолює верхню 9 і нижню 8 опори від зони дроблення і розвантажувальних отворів 3.

Таким чином, виконання верхньої опори у вигляді гідростатичної підвіски дозволяє істотно знизити навантаження на згадані опори від дії осьових вібраційних коливань і радіальних динамічних переміщень розгінного ротора 4 в процесі дроблення, а використання як робочої рідини водного розчину антифризу із заданою температурою замерзання дозволяє істотно розширити область застосування відцентрово-ударної дробарки, зокрема в кліматичних умовах при низьких температурах повітря.

Результати теоретичних і експериментальних досліджень технічного рішення, що заявляється, підтвердили його працездатність і отримання технічного результату. Використання в якості робочої рідини різних видів антифризу або марок рідких технічних олів забезпечують їх робочі властивості в гідростатичній опорі при низьких температурах для заданих кліматичних умов експлуатації дробарки.

При цьому забезпечується достатньо високий ресурс експлуатації опорних вузлів і, відповідно, надійність дробарки в цілому.

Результати досліджень. На дослідній фабриці інституту Механобрчермет проведені випробування дробарки ЦД-10 в різних режимах дроблення магнетитових кварцитів крупністю 100 – 0,50 – 0 (мм).

Випробуваннями по дробленню магнетитових кварцитів встановлено, що при частоті обертання ротора 1500 хв^{-1} та крупності вихідного живлення 100 – 0 мм крупність дробленого продукту становить 91 – 97 % класу мінус 10 мм і 74 – 86 % класу мінус 5 мм, а ступінь дроблення складала 10.

Встановлено залежність технологічних показників дробарки від швидкісного режиму її роботи (рис. 2).



Рис. 2 – Залежність приросту масової частки новоутворених класів мінус 5 мм (1) і мінус 10 мм (2), ступеня дроблення (3) і середньозваженої крупності продуктів дроблення (4) від частоти обертання ротора і швидкості вильоту матеріалу

При крупності живлення 50 – 0 мм масова частка класу мінус 10 мм в роздробленому продукті становить 90 %, класу мінус 5 мм – 73 %, а ступінь дроблення складає 3,5 при питомій витраті електроенергії 3,0 – 4,8 кВт·ч/т.

В процесі випробувань встановлені залежності споживаної потужності від частоти обертання розгінного ротора при різних режимах роботи відцентрової дробарки.

Показана можливість регулювання крупності дробимого продукту змін-

ною частотних характеристик роботи дробарки (рис. 3).

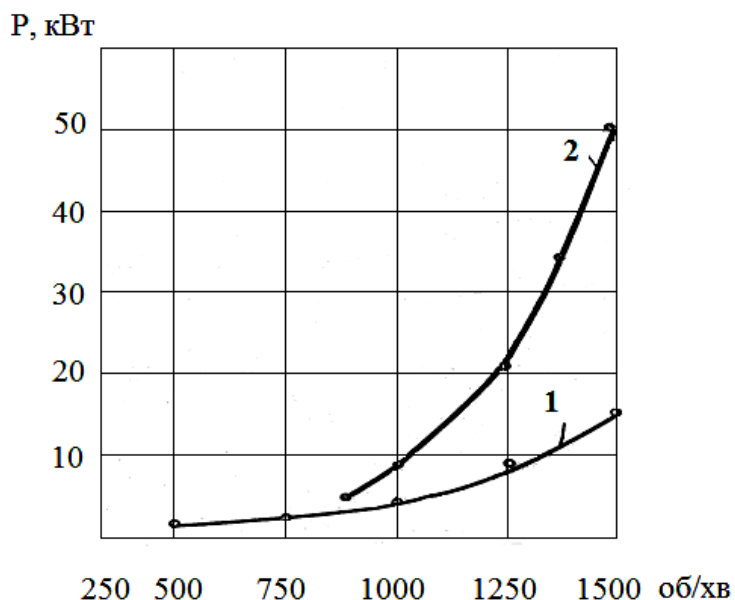


Рис. 3 – Зміна потужності приводу залежно від частоти обертання ротора : 1 – потужність на холостому ході; 2 – потужність при продуктивності 8 т/год.

Висновок. Таким чином, розроблена в інституті нова конструкція відцентрової дробарки може бути рекомендована до застосування для дрібного дроблення магнетитових залізних руд, будівельних матеріалів (клинкеру, піщанику, вапняку) і іншої мінеральної сировини.

Список літератури: 1. Сокур Н.И. Дробление и измельчение руд / Н.И. Сокур, В.Н. Потураев, Е.К. Бабец. – Кривой Рог: «ВЭЖА», 2000. – 290 с. 2. Сокур Н.И. Центробежные дробилки / Н.И. Сокур, И.Н. Сокур, Л.М. Сокур. – Кременчуг: ЧП Щербатых А.В., 2009. – 204 с. 3. Сокур Н.И. Дробильное оборудование для производства строительных материалов / [Н.И. Сокур, Д.П. Божык, А.Г. Маслов, И.Н. Сокур]. – Белгород: ЗАО «Белгородская областная типография», 2014. – 212 с. 4. Патент № 88804 Україна, МПК В02С 13/14. Відцентрово ударна дробарка з магнітною підвіскою ротора / Сокур М.І., Сокур І.М., Сокур Л.М.; заявник та власник Сокур М.І., Сокур Л.М., Сокур І.М. – № U 201400944; заявл. 03.02.2014; опубл. 25.03.2014, Бюл. № 6. 5. Патент № 89350 Україна, МПК В02С 13/00, В02С 13/14. Відцентрово-ударна дробарка з гідростатичною підвіскою ротора / Сокур М.І., Сокур І.М., Сокур Л.М.; заявник та власник Сокур М.І., Сокур Л.М., Сокур І.М. – № U 201401233; заявл. 10.02.2014; опубл. 10.04.2014, Бюл. № 7.

Referens: 1. Sokur N.I. Droblenie i izmel'chenie rud / N.I. Sokur, V.N. Poturaev, E.K. Babec. – Krivoj Rog: «VJeZhA», 2000. – 290 s. 2. Sokur N.I. Centrobezhnye drobilki / N.I. Sokur, I.N. Sokur, L.M. Sokur. – Kremenchug: ChP Shherbatyh A.V., 2009. – 204 s. 3. Sokur N.I. Drobil'noe oburudovanie dlja proizvodstva stroitel'nyh materialov / [N.I. Sokur, D.P. Bozhyk, A.G. Maslov, I.N. Sokur]. – Belgorod: ЗАО «Belgorodskaja oblastnaja tipografija», 2014. – 212 s. 4. Patent № 88804 Ukrayina, MPK B02C 13/14. Vidtsentrovno udarna drobarka z mahnitnoyu pidviskoyou rotora / Sokur M.I., Sokur I.M., Sokur L.M.;

zayavnyk ta vlasnyk Sokur M.I., Sokur L.M., Sokur I.M. – № U 201400944; zayavl. 03.02.14; opubl. 25.03.14, Byul. № 6. 5. Patent № 89350 Ukrayina, MPK V02S 13/00, V02S 13/14. Vidtsentrovo-udarna drobarka z hidrostatychnoyu pidviskoyu rotora / Sokur M.I., Sokur I.M., Sokur L.M.; zayavnyk ta vlasnyk zayavnyk ta vlasnyk Sokur M.I., Sokur L.M., Sokur I.M. – № U 201401233; zayavl. 10.02.14; opubl. 10.04.14, Byul. № 7.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 23.07.14.

УДК 621.926.4:62-251

Розробка і дослідження відцентрово-ударної дробарки з демпфуючою гідростатичною опорою розгонного ротора / M.I. СОКУР, Л.М. СОКУР, І.М. СОКУР // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 128 – 135. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Описаны особенности конструкции и принципы работы центробежно-ударной дробилки с гидростатической опорой разгонного ротора, которая позволяет эффективно компенсировать конструктивные и технологические дисбалансы быстровращающегося ротора. Гидростатическая опора представляет собой кольцеобразную емкость заполненную гидростатиком. В качестве гидростатика рекомендовано применять воду с добавкой технического спирта при работе при минусовых температурах, либо тосол или жидкое масло. Приведены результаты исследований дробилки в полупромышленных условиях по дроблению магнетитовых кварцитов Криворожского железорудного месторождения. Сделан вывод о целесообразности применения дробилок для дробления руд и строительных материалов.

Ключевые слова: дробилка, ротор, кварциты, дробления, строительные материалы.

UDC 621.926.4:62-251

Development and research of centrifugal crusher with damping hydrostatic buttress of accelerating rotor / M.I. SOKUR, L.M. SOKUR I.M. SOKUR// Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 128 – 135. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The features and design principles of centrifugal-Impact crusher with hydrostatic mainstay booster rotor, which can effectively compensate for the structural and technological imbalances rapidly rotating rotor. Hydrostatic support is a container filled with an annular hydrostatic. As hydrostatic recommended to use water laced with industrial alcohol with robot at subzero temperatures, or liquid oil or antifreeze. The results of research into the crusher for crushing semi terms magnetite quartzite Krivoy Rog iron ore deposits. The conclusion of the feasibility of crushers for crushing ores and building materials.

Keywords: crusher, rotor, quartzite, crushing, and building materials.

Д.А. СТРАТИЙЧУК, канд. техн. наук, ст. науч. сотр., ИСМ НАНУ, Киев,
В.З. ТУРКЕВИЧ, д-р хим. наук, проф., ИСМ НАНУ, Киев,
Т.В. КОЛАБЫЛИНА, асп., инж., ИСМ НАНУ, Киев,
А.С. ОСИПОВ, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., ИСМ НАНУ, Киев,
Т.И. СМИРНОВА, канд. техн. наук, ст. научн. сотр., ИСМ НАНУ, Киев

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Ti}_4\text{WC}_5$

В данном исследовании в условиях высоких давлений (7,7 ГПа) и температур (1700 – 2100 °С) изучены процессы фазового взаимодействия в квазибинарной системе $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Ti}_4\text{WC}_5$. Оптимальной температурой формирования прочных связей алмаз- Ti_4WC_5 является 1800 °С. При этой температуре двойной карбид Ti_4WC_5 является стабильным и не распадается согласно данным XRD-анализа. Композит, который показал наиболее высокие физико-механические свойства, содержит около 8 % об. Ti_4WC_5 и может быть рекомендован для использования при камнеобработке.

Ключевые слова: высокие давления, сверхтвёрдая керамика, алмаз, двойные карбиды.

В современной промышленности большую часть сверхтвёрдых композитов на основе алмаза получают в условиях высоких давлений и температур с использованием жидкофазного спекания. Среди наиболее распространённых систем следует выделить: $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Co}$, $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Si}$, $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Ca}(\text{Mg})\text{CO}_3$ [1, 2]. Ранее также были предприняты попытки получать высокопрочные керамики в системах $C_{\text{АЛМ.}} - \text{TiC}$ [3], $C_{\text{АЛМ.}} - \text{WC}$ [4, 5] и пр. Во всех случаях основное внимание уделялось формированию прочных границ алмаз-алмаз и алмаз-связующая фаза.

В представленной работе в условиях высоких давлений (7,7 ГПа) и температур (1700 – 2100 °С) были исследованы процессы формирования высокопрочных алмазсодержащих композитов в системе $C_{\text{АЛМ.}} - \text{Ti}_4\text{WC}_5$. В работе также представлены некоторые физико-механические свойства композитов. Твёрдофазное спекание в указанной системе было проведено в аппарате высокого давления типа “тороид-20” в танталовой капсуле, что позволило значительно снизить риск загрязнения образцов.

В качестве исходных компонентов в работе были использованы микропорошки алмаза марок АСМ 28/20 и АСМ 7/5 и двойного карбида Ti_4WC_5 со

© Д.А. Стратийчук, В.З. Туркевич, Т.В. Колабылина, А.С. Осипов, Т.И. Смирнова, 2014

средним размером частиц 3 мкм (рис. 1а).

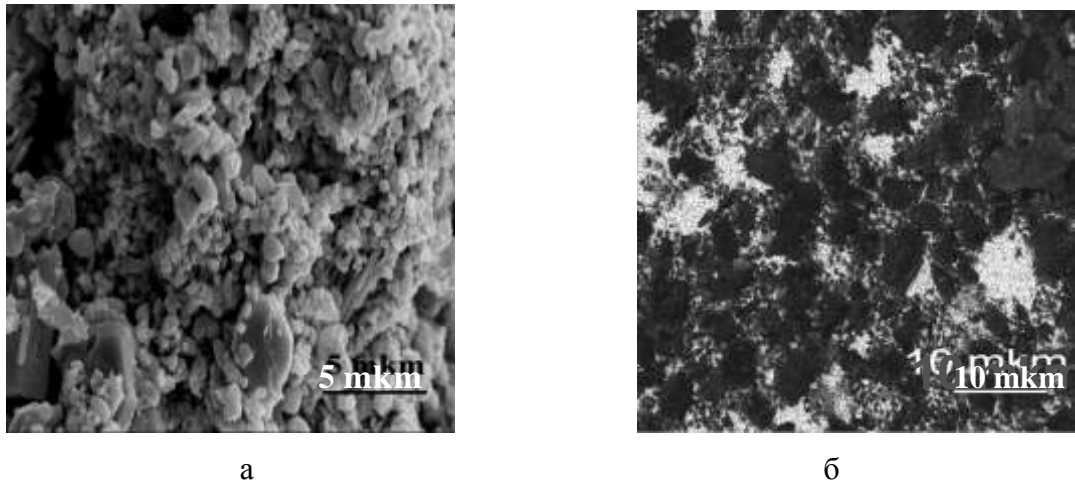


Рис. 1 – SEM-изображение: а – исходного порошка Ti_4WC_5 , б – полученного сверхтвёрдого композита, содержащего 8 % об. Ti_4WC_5 .

Исходные смеси готовились в 2 этапа путём ситового и мокрого барабанного смешивания.

На первом этапе была приготовлена полидисперсная смесь микропорошков АСМ 28/20 и АСМ 7/5, в которой массовая доля АСМ 7/5 составляла 25 %.

На втором этапе, используя низкоэнергетический смеситель с барабаном, имеющим тефлоновое покрытие, в среде обезвоженного ацетона была приготовлена исходная смесь $S_{ALM} + Ti_4WC_5$ (18 масс. %). Рабочими телами служили шары из керамики на основе SiC. Согласно данным элементного микроанализа, конечная смесь содержала не более 0,5 масс. % материала размольных тел.

Исходя из результатов гранулометрического анализа при выбранном режиме смешивания: скорость 60 об/мин, время смешивания 3 ч, объём барабана 200 мл, заполненность шарами из SiC 33 % объёма – видимого уменьшения среднего размера частиц не наблюдалось. Полученный таким образом микропорошок подвергался дегазации в условиях вакуума от адсорбированных молекул ацетона и остаточной воды, компактировался и размещался в ячейке высокого давления (рис. 2).

В результате воздействия высоких давлений и температур были получены хорошо сформированные цилиндрические образцы. В соответствии с данным XRD-анализа (рис. 3) в выбранном температурном интервале не обнаружено образование новых соединений, а двойной карбид Ti_4WC_5 не испытывает термической диссоциации.

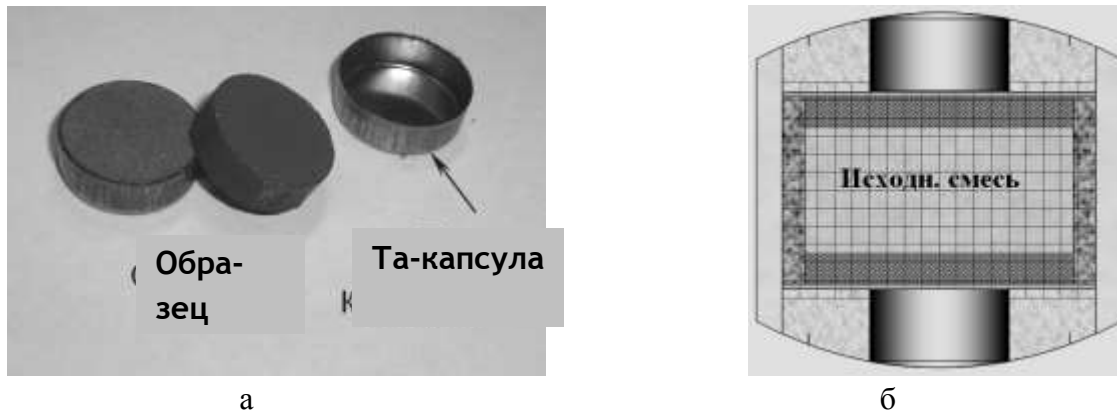


Рис. 2 – Внешний вид смеси: а – в защитной Та-капсуле, б – размещение образца в ячейке высокого давления перед проведением экспериментов.

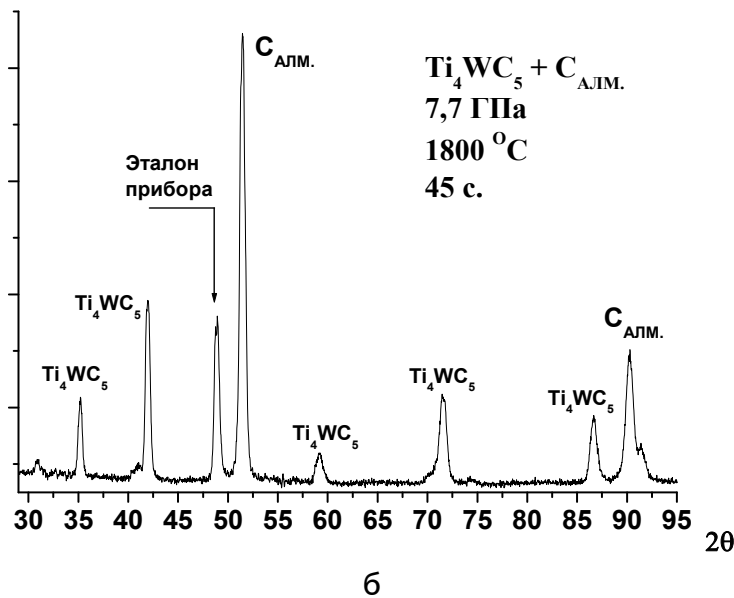
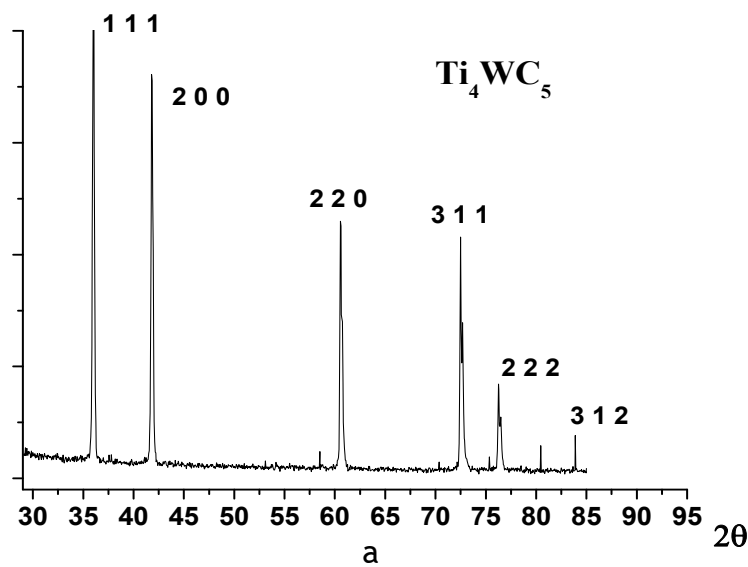


Рис. 3 – Результаты XRD- анализа (Сик α излучение): а – для исходного Ti_4WC_5 , б – для керамической пластины, содержащей 8 % об. Ti_4WC_5 .

При температурах выше 1900 °С зафиксирована незначительная графитизация алмаза, что является характерным для твёрдофазных алмазсодержащих систем. Согласно данным электронной микроскопии (рис. 1б), для полученного композита удалось достигнуть довольно хорошего распределения связующей фазы Ti_4WC_5 между зёрнами алмаза, а также обеспечить в процессе спекания образование прочных межфазных границ. Для изучения физико-механических свойств из спечённого при $T = 1800$ °С образца были изготовлены пластины диаметром 7,0 мм и высотой 3,18 мм. Согласно данным ультразвуковой диагностики образцы плотностью $3,6$ г/см³ обладают следующими характеристиками: модуль Юнга – 902 ГПа, модуль всестороннего сжатия – 340 ГПа, коэффициент Пуассона – 0,082. Микротвёрдость композита составляла $HV10 = 51$ ГПа, а $K_{IC} = 5,2$ МПа · м^{1/2}. Термостойкость на воздухе была оценена как ~ 1100 °С.

Таблица – Некоторые физические характеристики сверхтвёрдого композита, полученного при $p = 7,7$ ГПа и $T = 1800$ °С

HV10, ГПа	51,2
K_{IC} , МПа · м ^{1/2}	7,1
Плотность, г/см ³	3,1
Модуль Юнга, ГПа	920,7
Термостойкость, °С	~ 1200
Средний размер частиц, мкм	15

Вывод.

Таким образом, было показано, что при условии достаточной гомогенизации исходной смеси двойные карбиды тугоплавких металлов являются перспективной связкой для получения высокопрочных алмазсодержащих композитов. В дальнейшем планируется более детальное изучение микроструктуры материала, а также рассматривается возможность использования других тугоплавких соединений III и IV групп d-металлов.

Список литературы: 1. *Mlungwane K.* The development of a diamond-silicon carbide composite material / *K. Mlungwane, I.J. Sigalas, M. Hermann* // *Industrial diamond Review*. – 2005. – № 4. – P. 62 – 65. 2. *Zhao J.* Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond – SiC composites / [*J. Zhao, L. Qian, C. Daemen et all.*] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – № 84. – P. 1356 – 1361. 3. *Haikuo Wang* Nanostructured diamond – TiC composites with high fracture toughness / *Haikuo Wang, Duanwei He* // *J. of Appl. Physics*. – 2013. – Vol. 113. – P. 043505–(1) – 043505–(4). 4. *Rudy E.* Constitution of Ternary Titanium–Tungsten–Carbon Alloys / *E. Rudy* // *J. Less-Common Met.* – 1984. – Vol. 33. – P. 245 – 273.

Referens: 1. *Mlungwane K.* The development of a diamond-silicon carbide composite material / *K. Mlungwane, I.J. Sigalas, M. Hermann* // *Industrial diamond Review*. – 2005. – № 4. – P. 62 – 65. 2. *Zhao J.* Enhancement of fracture toughness in nanostructured diamond–SiC composites / [*J. Zhao, L. Qian, C. Daemen et all.*] // *Appl. Phys. Lett.* – 2004. – № 84. – P. 1356 – 1361. 3. *Haikuo Wang* Nanostructured diamond – TiC composites with high fracture toughness / *Haikuo Wang, Duanwei He* // *J. of Appl. Physics*. – 2013. – Vol. 113. – P. 043505–(1) – 043505–(4). 4. *Rudy E.* Constitution of Ternary Titanium–Tungsten–Carbon Alloys / *E. Rudy* // *J. Less-Common Met.* – 1984. – Vol. 33. – P. 245 – 273.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 01.07.14

УДК 621.762

Влияние высокого давления на получение мелкодисперсных композитов в системе $C_{\text{АЛМ.}} - Ti_4WC_5$ / Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, Т.В. КОЛАБЫЛИНА, А.С. ОСИПОВ, Т.И. СМІРНОВА // *Вісник НТУ «ХПІ»*. – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 136 – 140. – Бібліогр.: 4 назв. – ISSN 2079-0821.

В даному дослідженні в умовах високих тисків (7,7 ГПа) і температур (1700 – 2100 °С) вивчено процеси фазової взаємодії в квазібінарній системі $C_{\text{АЛМ.}} - Ti_4WC_5$. Оптимальною температурою формування міцних зв'язків алмаз – Ti_4WC_5 є 1800 °С. За даної температури подвійний карбід Ti_4WC_5 є стабільним і не розпадається згідно даних XRD-аналізу. Композит, який показав найбільш високі фізико-механічні властивості, містить близько 8 об. % Ti_4WC_5 і може бути рекомендований для використання при каменеобробці.

Ключові слова: високий тиск, надтверда кераміка, алмаз, подвійні карбіди.

UDC 621.762

Effect of high-pressure on the preparation of fine composites in the $C_{\text{DIAM.}} - Ti_4WC_5$ system / D.A. STRATIICHUK, V.Z. TURKEVICH, T.V. KOLLABYLINA, A.S. OSIPOV, T.I. SMIRNOVA // *Visnyk NTU «KhPI»*. – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 136 – 140. – Bibliogr.: 4 names. – ISSN 2079-0821.

In this study, the processes of phase interaction in quasi-binary $C_{\text{Diam}} - Ti_4WC_5$ system was studied under high pressure (7.7 GPa) at temperatures (1700 – 2100 °C). The optimum temperature of forming of strong bonds of diamond with Ti_4WC_5 is 1800 °C. At this temperature binary carbide Ti_4WC_5 is stable and doesn't decomposed according to data of the XRD-analysis. According to the ultrasound diagnosis data, the samples of 3.6 g/cm³ density have the following characteristics: Young's modulus of 902 GPa, the bulk modulus of 340 GPa, Poisson's ratio of 0.082. Microhardness of the composite was $HV_{10} = 51$ GPa and $K_{IC} = 5.2$ MPa·m^{1/2}. Thermal stability in air was estimated to be about 1100 °C. Thus, it was shown that the binary carbides of refractory metals, in the case of sufficient homogenization of the starting mixture, are promising binders for obtaining of high-strength diamond-containing composites. The ceramic, which shows the highest physical-mechanical properties, comprises about 8 vol. % Ti_4WC_5 , and, it can be recommended for use in stone processing.

Keywords: high-pressure superhard ceramics, diamond, binary carbides.

Л.Е. ТРОФИМОВА, канд. техн. наук, доц., ОГАСА, Одесса, Украина,
Н.Б. УРЬЕВ, академик РАН, д-р хим. наук, проф., ИФХЭ РАН,
Москва, Россия

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО ПОДХОДА

Проанализированы процессы структурообразования дисперсных систем в динамических условиях с позиций синергетики и теории катастроф. Исследовательской программой предусмотрено решение задач, связанных с описанием и анализом таких явлений, когда увеличение интенсивности технологических воздействий приводит к качественно новому поведению системы. Показано, что использование новых представлений для описания эволюции дисперсий в условиях различных технологических операций дает возможность поднять на новый уровень моделирование физико-химических процессов при получении современных композиционных материалов.

Ключевые слова: дисперсные системы, структурообразование, физико-химическая динамика, топологический подход.

Введение. Как известно, растворы и бетоны на основе минеральных или органических вяжущих веществ и целый ряд подобных материалов являются типичными дисперсными композитами. Их получение на всех стадиях комплексного технологического процесса связано с возникновением многокомпонентных структурированных дисперсных систем, эволюцией формирующихся в них дисперсных структур. Существенная часть этого процесса протекает в динамических условиях, определяющие элементы регулирования которыми должны быть основаны, как показано в [1, 2], на принципах физико-химической динамики дисперсных систем и материалов.

Физико-химическая динамика дисперсных систем преимущественно рассматривает динамические процессы, протекающие в совокупности частиц дисперсных фаз, связанных за счет действия дисперсионных сил в пространственную структурную сетку; механизм распада таких структур в условиях динамических воздействий с образованием из них агрегатов; их развитие, взаимодействия между собой и с дисперсионной средой (вплоть до распада на отдельные частицы с высвобождением иммобилизованной в них дисперсионной среды).

© Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев, 2014

Наряду с процессами разрушения структуры агрегатов в рамках физико-химической динамики рассматривают и обратные процессы формирования структур в условиях динамических воздействий на систему. Традиционный способ сбора информации, необходимой для фиксации закономерностей развития дисперсных систем в динамических условиях состоит в построении и анализе полных реологических кривых.

Математическая модель. Основные направления исследования обусловлены [1, 2] необходимостью изучения механизмов формирования разрывов сплошности и возникновения слоев во время сдвиговых деформаций дисперсных структур и важны как для реологии дисперсных систем, так и для решения прикладных задач технологии. Методологическая основа исследований – интерпретация традиционных экспериментально-теоретических результатов по реологии с объединенных позиций синергетики, занимающейся изучением процессов самоорганизации, относительно устойчивого существования и распада структур различной природы, образующихся в далеких от равновесия системах, и теории катастроф, описывающих те критические (пороговые) ситуации, при которых возникают, поддерживаются и теряют устойчивость диссипативные самоорганизующиеся структуры [3, 4]. С данных позиций и рассматривается ряд вопросов, связанных с различными аспектами технологии дисперсных строительных материалов. При этом учитывается, что такие существенно различные с точки зрения технологии процессы как перемешивание, транспортирование, укладка, уплотнение (формование), и др. неизбежно сопровождаются возникновением и разрушением дисперсных структур.

Как указывается в [1, 2], получение плотных, прочных и долговечных композиционных материалов в значительной степени определяется условиями формирования структуры при перемешивании. Преимущественное значение смещения по сравнению с другими технологическими процессами регламентируется тем, что основы будущей структуры закладываются уже в ходе взаимного распределения образующих ее компонентов при сдвиговой деформации вследствие вращения смешивающих органов машин. Описание поведения большинства дисперсных систем при смещении, а также в разнообразных химико-технологических процессах, осуществляемых при вынужденной конвективной диффузии дисперсных фаз, состоит в построении полной реологической кривой течения. Такие кривые, полученные с помощью ротационных вискозиметров, выражают зависимость эффективной сдвиговой

вязкости от скорости деформации или напряжения сдвига при обязательной реализации изотропности разрушения находящейся в измерительной ячейке системы. В таких условиях сдвиг с заданной скоростью распространяется на весь зазор («чистый однородный сдвиг» по Ребиндеру), чем и определяется изотропный характер разрушения структуры. Поскольку при смещении осуществляется сдвиговое деформирование, то поведение дисперсной системы в зазоре между коаксиальными цилиндрами ротационного вискозиметра в известной степени может моделировать эту операцию. Необходимо отметить, что соблюдение «чистого однородного сдвига» в общем случае нарушается при достижении и превышении некоторой критической концентрации элементов микронеоднородностей в объеме системы. Деформация систем при этом сопровождается необратимым локальным разрывом сплошности. В результате сдвиг распространяется не на весь зазор, а реализуется в относительно тонком слое при сохранении неразрушенной или значительно менее разрушенной структуры в зонах, непосредственно примыкающих к поверхностям разрыва. Таким образом, сдвиговое деформирование дисперсных систем в зазоре коаксиальных цилиндров приводит к существенной перестройке микроструктуры с образованием и развитием одной или нескольких локальных зон сдвига в зависимости от концентрации дисперсной фазы в дисперсионной среде. Этот эффект означает нарушение континуума в изменении линейной скорости по сечению зазора при превышении скорости деформации. Одним из вероятных факторов возникновения локальных зон скольжения, эквивалентных разрыву сплошности, является скачок концентрации вблизи границы образующейся в ходе деформации макронеоднородности.

В рамках теории катастроф, позволяющей моделировать некоторые нарушения непрерывности развивающихся процессов различных видов, для установления наиболее существенных особенностей возникновения зон повышенной плотности можно провести [4, 5] аналогию с образованием скопления частиц («рождением блинов») по Зельдовичу. Теория Зельдовича описывает подобные структурные перестройки при помощи ряда геометрических форм – элементарных катастроф, в том числе и типа «сборка» (с учетом наличия двух сценариев развития процессов формирования уплотнений, а именно: принципов максимального промедления и Максвелла). В первом случае рассматривается модель появления трехпоточковых (*S*-образных) конфигураций. По данному сценарию пересечение траекторий частиц ведет к локальным особенностям, эквивалентным каустикам, возникающим в ре-

зультате пересечения лучей в геометрической оптике и являющимся местами наибольшего скопления частиц. При этом нарушается непрерывность изменения скорости потока. Профиль скорости становится трехзначным: через одну точку пространства проходят с разными скоростями три потока частиц; происходит «перехлест», т.е. образуется складка. Плотность вещества в «блине», ограниченном каустиками, и есть сумма плотностей этих потоков. Такой подход уместен при интерпретации эффекта сжатия структурированных дисперсий; коллапс приводит к появлению слоистости и разрывов в системе. Второй подход иллюстрирует посредством представлений об ударной волне зарождение уплотненных областей при сдвиговом деформировании. Данная модель учитывает соударения частиц, поэтому скачкообразный переход системы в новое состояние при некотором критическом значении скорости деформации сопровождается переносом частиц и их «налипанием» на структуру основного слоя. Такая трактовка описывает процесс «наслаивания» частиц твердых фаз, способствующий формированию уплотненной структуры.

Представляется также информативным описывать возможные схемы распределения скоростей в рабочем зазоре вискозиметра, соответствующие различным вариантам структурных изменений в сдвиговом потоке, за счет привлечения теории нелинейных волн. Поскольку строгий математический анализ достаточно труден, наиболее существенные черты формирования разрывов имеет смысл устанавливать [4] качественно на основе аналогии с исследованиями коллективных явлений в плазме. В модели, учитывающей соударения частиц, возникает ситуация, аналогичная образованию ударной волны (разрыва), которой свойственны крутые перепады профиля. Характер структуры волны зависит от вязкости исследуемой системы. Если вязкость достаточно мала, то общая качественная форма профиля, отвечающая скачку скорости, – ударная волна с затухающей осциллирующей структурой, находящейся перед ее фронтом (пакет солитонов). Чем меньше вязкость, тем больше число осцилляций (разрывов). При возрастании вязкости имеет место обычная ударная волна без осцилляции с монотонной структурой. Таким образом, обычные аperiodические ударные волны и солитонные пакеты трактуются как различные предельные ситуации для одного и того же нелинейного процесса.

Применительно к дисперсным системам эти модельные представления согласуются с экспериментальными результатами: монотонным и осцилли-

рующим профилям соответствуют одиночные и множественные разрывы сплошности.

Выводы.

Главная составляющая физико-химической динамики – это динамика контактных взаимодействий между частицами, определяющая закономерности разрушения и механизм образования, устойчивости структур в дисперсных системах в динамических условиях.

Поскольку строительные композиты могут трактоваться как самоорганизующиеся системы, эволюция которых в пространстве и времени сопровождается образованием диссипативных структур, установление этих закономерностей принятыми инструментальными способами исследования целесообразно дополнить их описанием с единой точки зрения и в единой топологической схеме.

С целью дальнейшего развития данного подхода предлагается использовать моделирование процессов структурообразования на базе представлений о качественных скачках в изменении поведении объекта в сочетании с предположением о возможном мягком характере бифуркации.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 12-03-00473).

Список литературы: 1. *Урьев Н.Б.* Высококонтрированные дисперсные системы / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1980. – 320 с. 2. *Урьев Н.Б.* Физико-химические основы технологии дисперсных систем и материалов / *Н.Б. Урьев.* – М.: Химия, 1988. – 256 с. 3. *Урьев Н.Б.* О возможности анализа кривых течения структурированных дисперсных систем с позиций теории катастроф / *Н.Б. Урьев, Л.Е. Трофимова* // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 411 – 417. 4. *Трофимова Л.Е.* Моделирование процессов структурообразования дисперсных систем и материалов / *Л.Е. Трофимова, Н.Б. Урьев.* – Одесса: Астропринт, 2011. – 36 с. 5. *Зельдович Я.Б.* Частицы, ядра, Вселенная. Избран. труды / *Я.Б. Зельдович.* – М.: Наука, 1985. – 464 с.

Referens: 1. *Ur'ev N.B.* Vysokokontrirovanye dispersnyye sistemy / *N.B. Ur'ev.* – Moscow: Himija, 1980. – 320 s. 2. *Ur'ev N.B.* Fiziko-himicheskie osnovy tehnologii dispersnyh sistem i materialov / *N.B. Ur'ev.* – Moscow: Himija, 1988. – 256 s. 3. *Uriev N.B.* On the Possibility of Flow Curve Analysis of Structured Disperse Systems Using the Catastrophe Theory / *N.B. Uriev, L.E. Trofimova* // Colloid Journal. – 2003. – Vol. 65, № 3. – P. 411 – 417. 4. *Trofimova L.E.* Modelirovanie processov strukturoobrazovanija dispersnyh sistem i materialov / *L.E. Trofimova, N.B. Ur'ev.* – Odessa: Astroprint, 2011. – 36 s. 5. *Zel'dovich Ja.B.* Chasticy, jadra, Vselennaja. Izbran. trudy / *Ja.B. Zel'dovich.* – Moscow: Nauka, 1985. – 464 s.

Поступила в редколлегию (Received by the editorial board) 18.07.14

Исследование закономерностей структурообразования в дисперсных материалах с использованием топологического подхода / Л.Е. ТРОФИМОВА, Н.Б. УРЬЕВ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 141 – 146. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Проаналізовано процеси структуроутворення дисперсних систем в динамічних умовах з позицій синергетики та теорії катастроф. Дослідницькою програмою передбачено рішення задач, пов'язаних з описом та аналізом таких явищ, коли збільшення інтенсивності технологічного впливу призводить до якісно нової поведінки системи. Показано, що використання нових уявлень для опису еволюції дисперсій в умовах різноманітних технологічних операцій дає можливість підняти на новий рівень моделювання фізико-хімічних процесів при одержуванні сучасних композиційних матеріалів.

Ключові слова: дисперсні системи, структуроутворення, фізико-хімічна динаміка, топологічний підхід.

Research of the regularities of structure formation of disperse materials with the use of topology approach / L.E. TROFIMOVA, N.B. URIEV // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 141 – 146. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

For a number of years, the author, under scientific guidance and with consultations of the chief of Laboratory of High Concentration Disperse Systems of the Institute of Physical Chemistry of the Russian Science Academy, member of the Russian Academy of Natural Sciences, Doctor of Chemistry N.B. Uriev, have been conducting research with aim of determining the consistent pattern of formation, stability and decomposition of structured disperse systems in heterogeneous chemical technological processes of making construction materials with predetermined structure and predictable performance indicators while reducing resource consumption for their production. Research program includes solution of tasks connected to description and analysis of such phenomena when increasing the intensity of technological treatment leads to qualitatively new system behaviour. Understanding the nature of dispersions abnormal rheological behaviour uncovers the possibility of implementation of optimal dynamic condition of the system and corresponding level of isotropic decomposition of the structure, which is the necessary condition for obtaining materials with requested properties. Methodological base of research is the analysis of processes of disperse systems structure formation in dynamic and static conditions from the point of view of synergetics and catastrophe theory. Use of new ideas for disperse systems evolution under conditions of different technological operations let us raise physics-chemical processes modeling to the new level to create modern compositions.

Keywords: disperse systems, structure formation, physics-chemical dynamics, topological approach.

В.В. ЦОВМА, мол. наук. співроб., НТУ «ХПІ»,
Л.П. ЩУКІНА, канд. техн. наук., проф., НТУ «ХПІ»,
Г.В. ЛІСАЧУК, д-р техн. наук., проф., НТУ «ХПІ»

РЕСУРСОЗАОЩАДЖУЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ ТОНКИХ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ

Досліджена можливість зниження температури випалу фасадної кераміки з високим вмістом відходів флотації вугілля за рахунок регулювання параметрів напівсухого пресування мас. Побудовані компресійні криві ущільнення прес-порошків на основі термічно оброблених відходів вуглезбагачення. Встановлена можливість отримання лицьової цегли за ресурсозаощаджуючою технологією при температурі випалу 970 °С. Запропонована технологічна схема отримання лицьової цегли з високим ступенем утилізації відходів флотації вугілля.

Ключові слова: високовуглецеві відходи флотаційного збагачення вугілля, термічна підготовка відходів, параметри напівсухого пресування, фасадна кераміка.

Постановка проблеми. У зв'язку із суттєвим зменшенням запасів якісної природної сировини бережливе та раціональне використання природних ресурсів у наш час набуває особливого значення. Вирішення цієї важливої екологічної та соціально-економічної задачі передбачає створення промислових технологій, які б базувалися на комплексному використанні природної сировини та вторинних матеріальних ресурсів, що одночасно із ресурсозбереженням сприятиме зниженню гостроти величезної екологічної проблеми, яка пов'язана з накопиченням техногенних відходів.

Перспективним ресурсом техногенної сировини для промисловості керамічних будівельних матеріалів є відходи паливно-енергетичної промисловості, зокрема відходи флотаційного збагачення вугілля. Ці відходи за своїм хіміко-мінеральним складом наближені до глинистої сировини і представляють собою практично готовий до використання органо-мінеральний продукт. На сьогодні відходи флотаційного збагачення вугілля мають недостатній попит в керамічних технологіях за різних причин, головною з яких є високий вміст в них вуглецю (в деяких випадках до 40 мас. %). В той же час за умови застосування ефективних заходів по зменшенню вмісту у відходах органічної складової ця органо-мінеральна сировина могла б служити основою для створення ресур-

© В.В. Цовма, Л.П. Щукіна, Г.В. Лісачук, 2014

сурсозберігаючих та екологічно орієнтованих технологій керамічних будівельних матеріалів. У зв'язку з цим розробка технології фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів флотації вугілля є актуальною і знаходиться у повній відповідності з основними напрямками державної політики у сфері обігу техногенних відходів.

Аналіз опублікованих результатів. Відомі розробки, що дозволяють максимально залучати тонкі відходи флотації вугілля у технологічний процес виготовлення будівельної кераміки і отримувати рядову і ефективну цеглу [1 – 4]. Для фасадних керамічних матеріалів, вимоги до яких є більш високими, такі розробки нечисельні, що пояснюється обмеженими можливостями використання відходів в технологічних сумішах як основної сировини, а також високою температурою випалу (1100 °С і більше).

Ефективним технологічним прийомом, який дозволяє максимально утилізувати відходи флотації вугілля при використанні способу напівсухого пресування мас, є проведення їх попередньої термічної обробки в інтервалі температур 500 ÷ 550 °С. Це забезпечує зменшення надлишкового вмісту вуглецю у відходах при виконанні ним в подальшому функції паливного компоненту мас і можливість збільшення вмісту відходів в керамічних масах. До того ж попередня термічна підготовка відходів активує їх мінеральну частину, за рахунок чого прискорюються процеси спікання і формування керамічних матеріалів при основному випалі напівфабрикатів [5].

Постановка задачі дослідження. Отримання якісних фасадних керамічних матеріалів з використанням термооброблених відходів за технологією напівсухого пресування вимагає використання підвищених температур випалу. Тому необхідність зниження цього технологічного параметру є важливою технологічною і виробничою задачею. Відомо, що збільшення тиску пресування приводить до ущільнення пресовки і покращення спіклівості матеріалів при тих же самих температурах випалу. Певний вплив на спіклівість матеріалів чинить і вологість прес-порошку так само через щільність пресовки. Тому необхідним є проведення досліджень щодо визначення оптимальних значень технологічних параметрів напівсухого формування прес-порошків (вологість, тиск пресування) з метою зниження температури випалу напівфабрикатів.

Основна частина. Дослідження здійснювали при використанні у складах мас 80 мас. % термічно оброблених відходів флотації пісного вугілля ТОВ «Моспінське вуглезбагачувальне підприємство» (Луганщина), а також

20 мас. % легкотопкого запісоченого полімінерального суглинку Сватківського родовища (Полтавщина) [6 – 7]. Відходи пройшли попередню підготовку при температурі 500 °С протягом 35 хвилин, що забезпечило вміст вуглецю в масах 3 мас. %. Суглинок сватківський обрано з використанням спеціально розроблених авторами діаграм, що ілюструють взаємозв'язок між мінеральним складом глинистої сировини і властивостями керамічних будівельних матеріалів [8]. Хімічний склад сировинних матеріалів наведено в табл. 1.

Таблиця 1 – Хімічний склад сировинних матеріалів

Матеріал	Вміст оксидів, мас. %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	в.п.п.
Вуглевідходи	43,5	15,3	5,5	0,7	1,9	0,7	2,2	0,5	29,7
Глина	63,5	17,2	7,6	3,1	2,4	1,3	0,8	–	4,1

Для проведення дослідження використовувався класичний експеримент, ступінь ущільнення порошків з різною вологістю при використанні різних зусиль пресування оцінювався за таким показником, як осадка прес-порошку. Цей показник визначався як різниця між висотою засипки порошку у прес-формі та висотою сформованого напівфабрикату. Тиск пресування змінювався в межах від 20 до 180 кгс/см², вологість прес-порошку – від 7 до 11 %. За результатами такого експерименту побудовані компресійні криві, представлені на рис. 1.

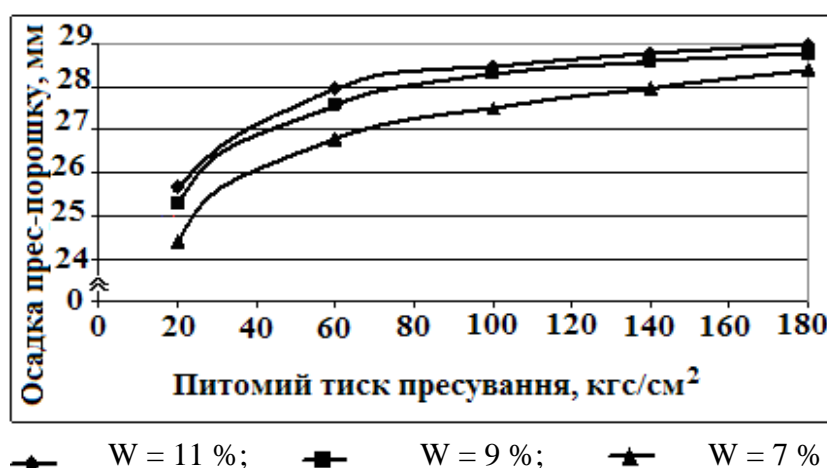


Рис. 1 – Компресійні криві осадки розроблених керамічних мас

Як видно з наведеного рисунку, зі збільшенням тиску пресування і вологості прес-порошків осадка змінюється експоненціально. Прес-порошки при зміні вологості від 9 до 11 % поведуть себе майже однаково, приріст осадки є

несуттєвим. Це дозволяє зупинитися на оптимальній вологості 9 % як такій, при якій можна отримати більш щільну пресовку, ніж при вологості 7 %, але майже такої ж щільності, як і при вологості 11 %. Оптимальним значенням тиску пресування відповідають точки переходу компресійних кривих у прямі ділянки. Як видно з рис. 1, для дослідних прес-порошків ці точки знаходяться в області високих значень зусиль пресування. В той же час на залежностях існують досить подовжені ділянки компресійних кривих, близькі до лінійних. Ці ділянки, особливо для більш зволжених порошків, відповідають інтервалу пресового тиску $90 \div 150$ кгс/см². Саме цей інтервал значень тиску пресування досліджувався далі при вивченні його впливу на випалювальні властивості зразків.

Напівфабрикати для такого дослідження були сформовані в обраному інтервалі тиску пресування з кроком 20 кгс/см². Температура випалу зразків становила 970 °С і 1000 °С. Для випалених матеріалів були досліджені основні експлуатаційні властивості, що регламентуються для лицьової цегли: водопоглинання (%), межа міцності при стиску (МПа) та морозостійкість [9]. Результати вивчення цих властивостей приведені в табл. 2.

Таблиця 2 – Властивості керамічних зразків, отриманих при різних тисках пресування і температурах випалу

Питомий тиск пресування, кгс/см ²	Властивості матеріалів при різних температурах випалу					
	Водопоглинання, %		Межа міцності при стиску, МПа		Морозостійкість, цикли	
	970 °С	1000 °С	970 °С	1000 °С	970 °С	1000 °С
90	15,0	9,5	30,0	41,0	65	67
110	12,5	10,0	37,0	46,0	75	75
130	13,2	10,6	35,0	51,0	73	75
150	14,0	13,0	33,0	40,0	67	71

Серед наведених в таблиці даних можна виділити значення питомого тиску пресування 110 кгс/см², яке дозволило забезпечити кращий рівень властивостей керамічних зразків. При такому тиску, вочевидь, утворюється більш щільна бездефектна пресовка, що позитивно відображається на усіх випалювальних властивостях зразків. Кращі значення експлуатаційних властивостей матеріалів для отримання лицьової цегли можна забезпечити за умови застосування обох дослідних температур випалу, в тому числі й температури за 970 °С. При такій температурі матеріали характеризуються таким

рівнем значень властивостей, який необхідний для лицьової цегли.

За результатами проведених досліджень, а також з урахуванням встановлених раніше параметрів попередньої термічної обробки відходів запропонована технологічна схема виготовлення лицьової цегли з високим ступенем утилізації відходів збагачення вугілля, яка представлена на рис. 2.

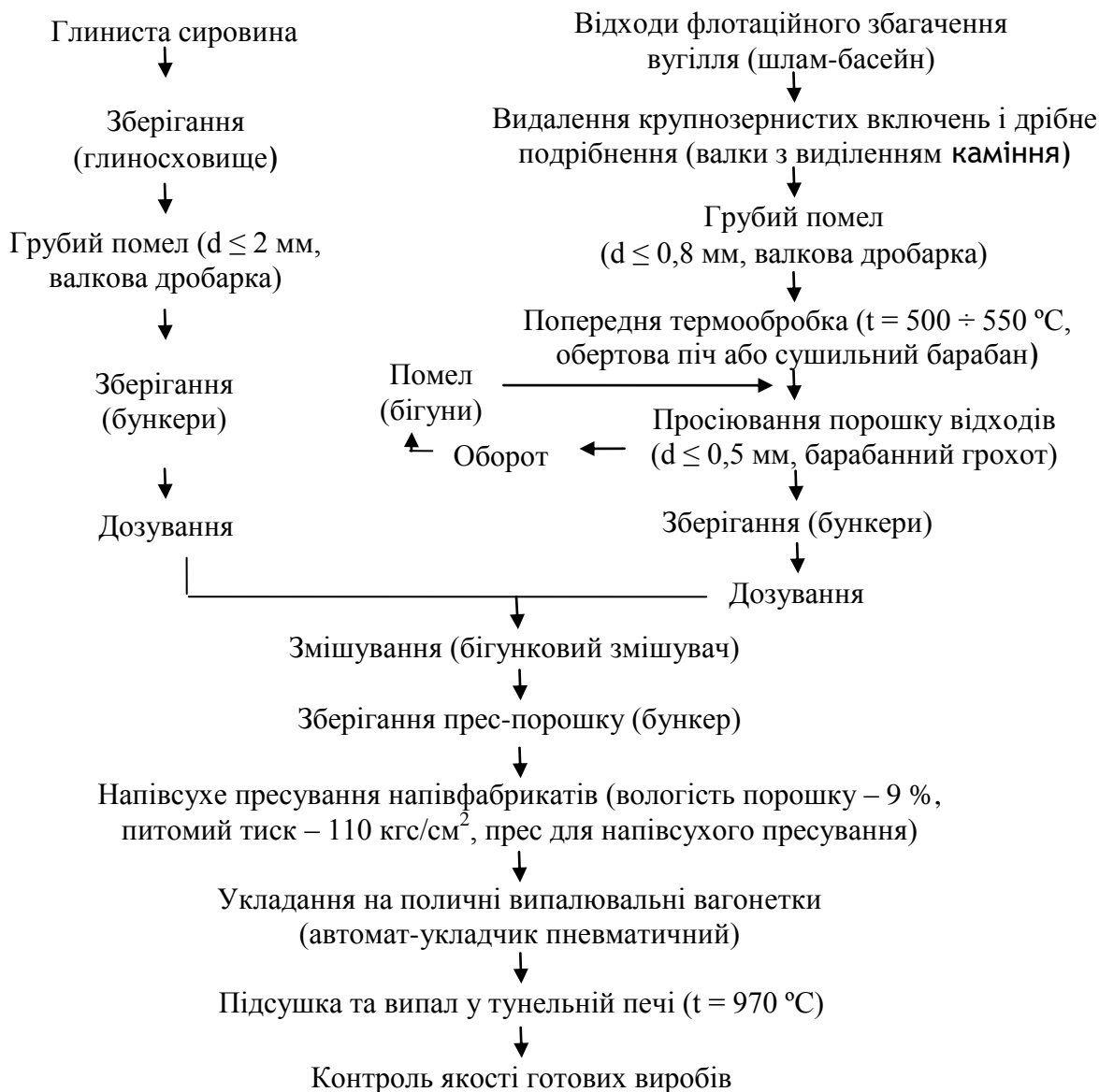


Рис. 2 – Технологічна схема виготовлення фасадної кераміки з високим ступенем утилізації відходів флотації вугілля

У відповідності до розробленої схеми термічна обробка високовуглецевих відходів вуглезбагачення проводиться при температурах видалення з них летких сполук, продуктів їх піролізу та первинного вигорання вуглецю ($500 \div 550$ °С). Продукт, отриманий після термічної обробки, підлягає просіюванню крізь тонке сито № 05 для отримання дисперсної фракції відходів

для кращого вигоряння з них залишкового вуглецю під час випалу напівфабрикатів [10].

Глина проходить підготовку за схемою, прийнятою в технології грубої будівельної кераміки, її кількість в масі становить 20 мас. %. Контроль вологості глини здійснюється перед її подачею у змішувач, вологість прес-порошку контролюється під час змішування. Пресування напівфабрикатів здійснюється при встановлених вище параметрах з використанням пресу напівсухого пресування, який забезпечує заданий питомий тиск. Підсушка та випал напівфабрикатів здійснюється у тунельній печі з подовженою зоною підігріву за звичайним режимом випалу без використання проміжних ізотермічних витримок.

Для здійснення технологічних процесів підготовки відходів, глинистої сировини та отримання прес-порошку використовується типове для виробництва стінової кераміки обладнання, зазначене на схемі (рис. 2).

Запропонована технологія пройшла промислову апробацію з позитивними результатами, що дозволяє рекомендувати її вуглезбагачувальним фабрикам для організації власних допоміжних виробництв з метою переробки відходів у ліквідну керамічну продукцію.

Висновки.

За результатами досліджень визначені основні технологічні параметри виробництва лицьової цегли методом напівсухого пресування.

Пропонується сировинна композиція, що включає 80 мас. % відходів у термічно обробленому вигляді і 20 мас. % полімінерального суглинку.

Відпрацьовані оптимальні технологічні параметри напівсухого пресування напівфабрикатів, які за температури випалу 970 °С забезпечують отримання керамічних матеріалів з водопоглинанням 12,5 %, марками за механічною міцністю М 350 і морозостійкістю F 75.

Запропонована технологія, заснована на застосуванні термічно підготовлених високовуглецевих відходів флотації вугілля, дозволяє залучати такі відходи у виробництво фасадної кераміки як основну керамічну сировину, що сприяє заощадженню природних мінеральних ресурсів.

Список літератури: 1. Карпачева А.А. Использование отходов углеобогащения в производстве керамических изделий / А.А. Карпачева // Ресурсосберегающие технологии. Экспресс-информация. ВИНТИ. – 2011. – № 17. – С. 6 – 8. 2. Пат. 23024 Україна, МПК С04В 33/02 (2006). Спосіб підготовки відходів гравітаційного вуглезбагачення для використання у виробництві стінової

кераміки / *Войтенко Б.І., Рубчевський В.М., Чернишов Ю.О., Шмиговський М.Я., Хлопков Л.П., Чернишов Б.Ю.*; заявник та власник Відкрите акціонерне товариство «Запоріжжкокс». – № 94107288; заявл. 18.10.94; опубл. 30.06.98, Бюл. № 3. **3.** *Виговская А.П.* Температурный режим обжига стеновых керамических изделий из отходов флотации углей: дис. ... кандидата техн. наук: 05.13.07 / *Виговская Анна Павловна.* – К., 1986. – 164 с. **4.** Пат. 23024 Российская Федерация, МПК С04В33/00. Сырьевая смесь для изготовления облицовочной керамической плитки / *Панова В.Ф., Столбоушкин А.Ю., Веселовская Т.Е., Баева Е.Ф.*; заявитель и патентообладатель Сибирский Государственный индустриальный университет. – № 2258684; заявл. 29.13.03; опубл. 20.08.05, Бюл. № 23. **5.** *Лисачук Г.В.* Отримання фасадної кераміки на основі відходів флотації вугілля / *Г.В. Лисачук, Л.П. Щукіна, В.В. Цовма* // Хімія та сучасні технології: VI Міжнар. наук-техн. конф., 24-26 квіт. 2013 р.: тези доп. (II том). – Дніпропетровськ, 2013. – С. 196. **6.** Сировина глиниста органо-мінеральна з відходів вуглевидобутку та вуглезбагачення для керамічних виробів. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-9-94. – [Чинний від 1994-04-01]. – К.: Міністерство України у справах будівництва і архітектури, 1994. – 7 с. – (Державний стандарт України). **7.** Будівельні матеріали. Сировина глиниста для виробництва керамічних будівельних матеріалів. Класифікація: ДСТУ Б В.2.7-60-97. – [Чинний від 1997-01-01]. – К.: Держкоммістобудування України, 1997. – 15 с. – (Державний стандарт України). **8.** *Лисачук Г.В.* Оценка пригодности глинистого сырья для производства стеновой и фасадной керамики / [*Г.В. Лисачук, Л.П. Щукіна, В.В. Цовма и др.*] // Стекло и керамика. – 2013. – № 3. – С. 14 – 19. **9.** Цегла та камені керамічні рядові і лицьові. Технічні умови: ДСТУ Б В.2.7-61-97. – [Чинний від 2010-01-01]. – К.: Укрархбудінформ, 2009. – 27 с. **10.** *Лисачук Г.В.* Розробка технологічних параметрів виробництва лицьової цегли на основі відходів флотаційного збагачення вугілля / [*Г.В. Лисачук, Л.П. Щукіна, В.В. Цовма та ін.*] // Наукові праці Донецького національного технічного університету. – 2013. – № 2 (21). – (Серія: Хімія і хімічна технологія). – С. 145 – 149.

Referens: **1.** *Karpacheva A.A.* Ispol'zovanie othodov ugleobogashhenija v proizvodstve keramicheskikh izdelij / *A.A. Karpacheva* // Resursosberegajushhie tehnologii. Jekspress-informacija. VINITI. – 2011. – № 17. – S. 6 – 8. **2.** Pat. 23024 Ukrayina, MPK S04V 33/02 (2006). Sposib pidhotovky vidkhodiv hravitatsiynoho vuhlezbahachennya dlya vykorystannya u vyrobnytstvi stinovoyi keramiky / *Voytenko B.I., Rubchev's'kyu V.M., Chernyshov Yu.O., Shmyhov's'kyu M.Ya., Khlopkov L.P., Chernyshov B.Yu.*; zayavnyk ta vlasnyk Vidkryte aksionerne tovarystvo «Zaporizhkoks». – № 94107288; zayavl. 18.10.94; opubl. 30.06.98, Byul. № 3. **3.** *Vigovskaja A.P.* Temperaturnyj rezhim obzhiga stenovykh keramicheskikh izdelij iz othodov flotacii uglej: dis. ... kandidata tehn. nauk: 05.13.07 / *Vigovskaja Anna Pavlovna* – Kiev, 1986. – 164 s. **4.** Pat. 23024 Rossijskaja Federacija, MPK S04V33/00. Syr'evaja smes' dlja izgotovlenija oblicovochnoj keramicheskoy plitki / *Panova V.F., Stolboushkin A.Ju., Veselovskaja T.E., Baeva E.F.*; zajavitel' i patentoobladatel' Sibirskij Gosudarstvennyj industrial'nyj universitet. – № 2258684; zajavl. 29.13.03; opubl. 20.08.05, Bjul. № 23. **5.** *Lisachuk H.V.* Otrymannya fasadnoyi keramiky na osnovi vidkhodiv flotatsiyi vuhillya / *H.V. Lisachuk, L.P. Shchukina, V.V. Tsovma* // Khimiya ta suchasni tekhnolohiyi: VI Mizhnar. nauk-tekhn. konf., 24-26 kvit. 2013 r.: tezy dop. (II tom). – Dnipropetrovs'k, 2013. – S. 196. **6.** Syrovyna hlynysta orhano-mineral'na z vidkhodiv vuhlevydobutku ta vuhlezbahachennya dlya keramichnykh vyrobiv. Tekhnichni umovy: DSTU B V.2.7-9-94. – [Chynnyy vid 1994-04-01]. – Kyiv: Ministerstvo Ukrayiny u spravakh budivnytstva i arkhitektury, 1994. – 7 s. – (Derzhavnyy standart Ukrayiny). **7.** Budivel'ni materialy. Syrovyna hlynysta dlya vyrobnytstva keramichnykh budivel'nykh materialiv. Klasyfikatsiya: DSTU B V.2.7-60-97. – [Chynnyy vid 1997-01-01]. – Kyiv: Derzhkommistobuduvannya Ukrayiny, 1997. – 15 s. – (Derzhavnyy standart Ukrayiny). **8.** *Lisachuk G.* Assessment of clayey raw material suitability for wall and façade ceramic production / [*G. Lisachuk,*

L. Shchukina, V. Tsovma et all.] // Glass & Ceramics. – 2013. – № 7. – Vol. 70. – P. 89 – 94. 9. Tsehla ta kameni keramichni ryadovi i lyts'ovi. Tekhnichni umovy: DSTU B V.2.7-61-97. – [Chynnyy vid 2010-01-01]. – Kyiv: Ukrarkhbudinform, 2009. – 27 s. 10. Lisachuk G.V. Rozrobka tekhnolohichnykh parametriv vyrobnytstva lyts'ovoyi tsehly na osnovi vidkhodiv flotatsiynoho zbahachennya vuhillya / [G.V. Lisachuk, L.P. Shchukina, V.V. Tsovma et all.] // Naukovi pratsi Donets'koho natsional'noho tekhnichnoho universytetu. – 2013. – № 2 (21). – (Seriya: Khimiya i khimichna tekhnolohiya). – S. 145 – 149.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 10.07.14.

УДК 666.635

Ресурсозаощаджуюча технологія фасадної кераміки із застосуванням тонких відходів вуглезбагачення / В.В. ЦОВМА, Л.П. ЩУКІНА, Г.В. ЛИСАЧУК // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 147 – 154. – Бібліогр.: 10 назв. – ISSN 2079-0821.

Исследована возможность снижения температуры обжига фасадной керамики с высоким содержанием отходов флотации углей за счет регулирования параметров полусухого прессования масс. Построены компрессионные кривые уплотнения пресс-порошков на основе термически обработанных отходов углеобогащения. Установлена возможность получения лицевого кирпича по ресурсосберегающей технологии при температуре обжига 970 °С. Предложена технологическая схема получения лицевого кирпича с высокой степенью утилизации отходов флотации углей.

Ключевые слова: высокоуглеродистые отходы флотационного обогащения углей, термическая подготовка отходов, параметры полусухого прессования, фасадная керамика.

UDC 666.635

Resource-saving technology of facade ceramics with using thin waste coal / V.V. TSOVMA, L.P. SHCHYKINA, G.V. LISACHYK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 147 – 154. – Bibliogr.: 10 names. – ISSN 2079-0821.

The possibility of reducing the firing temperature of facade ceramics with a high content of waste coal flotation by adjusting the parameters of dry-pressed masses was investigated. Compression curves constructed seal press powders based on thermally treated waste coal has been constructed. Technological parameters of manufacturing of ceramic materials have been determined: compaction pressure 110 kg/cm², humidity of press-powder 9 mass %. The possibility of obtaining face brick on the resource-saving technology at a temperature of firing 970 °C was set. Materials developed by this technology have high values of performance properties: water absorption of face brick up to 12.5 %, ultimate compressive strength 37 MPa, frost resistance over 75 cycles. A flow scheme for facing bricks with a high degree of waste coal flotation was proposed.

Keywords: high-carbon coal flotation waste, heat treatment of wastes, parameters of dry pressing, facade ceramics.

В.П. ШВЕЦЬ, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ

ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ СТРУКТУРИ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ

В статті проведено оцінку однорідності структури керамічних матеріалів шляхом оцінки стану їх структури за параметрами розсіяння характеристик глибини проникнення індентора.

Ключові слова: однорідність, коефіцієнт гомогенності, розсіяння властивостей, гомогенність структури, індентор.

Вступ. Останнім часом все більшого застосування в різних галузях господарства знаходять вироби із керамічних матеріалів, оскільки сировина з якої вони виготовляються займає перше місце серед всіх мінералів. Вироби з кераміки використовуються в широкому діапазоні температур при значних механічних навантаженнях.

Структура і властивості керамічних матеріалів визначається їх хімічним складом, вмістом легуючих елементів і домішок, а також режимами термічної обробки, в результаті якої на окремих об'ємах виробів можуть виникати неоднакові структури. Найважливіший принцип керамічного матеріалознавства це застосування технологічних процесів, які забезпечують необхідну ступінь однорідності структури матеріалу готової продукції. При виробництві високоякісної кераміки з високою однорідністю структури використовують порошки вихідних матеріалів з розміром частинок до 1 мкм. Технологія виготовлення виробів із кераміки передбачає такі основні етапи: отримання вихідних порошків, консолідацію порошків, їх обробку і контроль виробів. Обробка кераміки і контроль якості є основними складовими в балансі вартості керамічних виробів. За деякими даними, вартість вихідних матеріалів і консолідації складає всього лише 11 % (для металів 43 %), в той час як на обробку припадає 38 % (для металів 43 %), а на контроль 51 % (для металів 14 %).

Методика. Для контролю якості керамічних деталей найчастіше використовують оптичні методи, рентгенівську та ультразвукову дефектоскопію, метод акустичної емісії та ін. [1 – 3 та ін.]. Однак застосування цих методів пов'язане з використанням порівняно дорогого лабораторного обладнання.

Методи індентування (вдавлювання) є найбільш простими швидкими, чутливими та універсальними методами дослідження механічних властивос-

тей різноманітних матеріалів, які не потребують виготовлення спеціальних зразків та еталонів [4]. Провести контроль однорідності можна за допомогою методу LM-твердості [5], згідно з яким в якості інформаційних ознак стану металу приймаються не абсолютні значення будь якої механічної характеристики, а параметри розсіювання її значень при масових вимірах [6, 7].

Експериментальні результати, котрі обговорюються нижче, отримані при вивченні однорідності структури керамічних матеріалів методом LM-твердості. Вимірювання h (глибини) проникнення індентора в матеріал (аналог твердості) проводили портативним твердоміром виробництва фірми ERNST (Швейцарія). Навантаження на алмазний індентор, виконаний у вигляді конуса з кутом при вершині 100° , становило 49 Н. Оскільки величина h слабо корелює з гомогенністю структури, методика проведення експериментів базувалась на масових вимірах глибини проникнення індентора в матеріал, степінь розсіювання якої суттєво залежить від однорідності структури: чим більше неоднорідність структури, тим більше розсіювання вимірюваних характеристик. Якщо прийняти до уваги статистичний характер вимірюваних величин, то про степінь їх розсіювання можна судити по характеру параметрів закону розподілу, котрий описує це розсіювання, зокрема, розподілом Вейбулла. Параметр Вейбулла m_h , котрий характеризує степінь розсіювання значень глибини проникнення індентора в матеріал визначали за формулою Гумбелля:

$$m_h = \frac{d(n)}{2,30259} \left[\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\lg h_i - \overline{\lg h}) \right]^{-\frac{1}{2}}, \quad (1)$$

де $d(n)$ визначають виходячи з кількості n вимірів, h_i – значення глибини проникнення індентора по i -му виміру, $\overline{\lg h}$ – середнє значення логарифма глибини проникнення індентора за результатами n вимірів.

Враховуючи специфіку задачі, особливу увагу в дослідженнях приділяли забезпеченню повторюваності умов та режиму випробувань з метою зведення до мінімуму впливу на результати вимірювань суб'єктивних і інструментальних помилок.

Експериментальні результати. Оцінку степені однорідності проводили на шести керамічних матеріалах: оксиді скандію (Sc_2O_3), карбіді бору (B_4C), оксиді алюмінію (Al_2O_3), нітриді кремнію (Si_3N_4), діоксиді цирконію (MEL-MS) та діоксиді цирконію стабілізованого ітрієм (Y-TZP). Метою да-

ного дослідження було встановлення серед перелічених зразків найбільш однорідного матеріалу.

За результатами 30 вимірів значень глибини проникнення індентора h розраховували коефіцієнти гомогенності m_h для всіх матеріалів. Результати вимірів показали, що для кожного матеріалу h не перевищує 0,5 %, в той час як m_h для різних зразків сягає 6 %, а різниця по матеріалам складає 35 %.

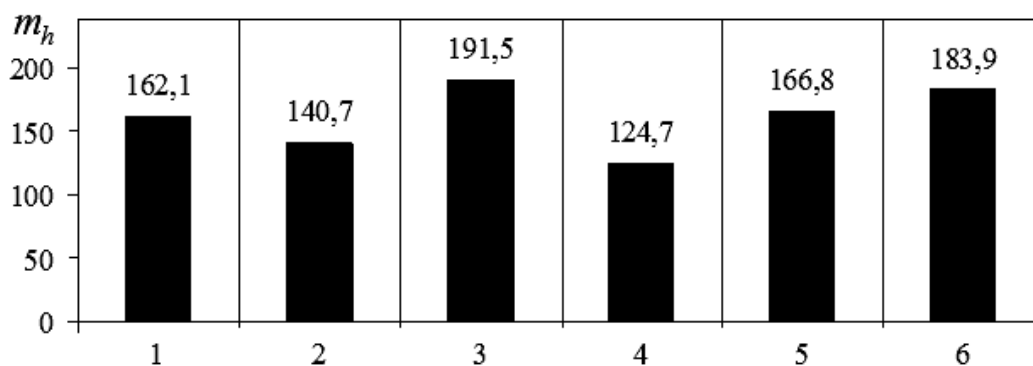


Рис. 1 – Однорідність керамічних матеріалів в оцінці коефіцієнтом гомогенності m_h : 1 – Sc_2O_3 , 2 – B_4C , 3 – Al_2O_3 , 4 – Si_3N_4 , 5 – MEL–MS, 6 – Y–TZP.

На рис. 1. приведено значення коефіцієнтів гомогенності m_h для різних матеріалів. Із наведених даних видно, що для даних зразків матеріалів найменша однорідність характерна для нітриду кремнію $m_h = 124,7$, а найвища для оксиду алюмінію $m_h = 191,5$. Оскільки Al_2O_3 має найвищу однорідність структури, то цьому матеріалу було приділено більшу увагу.

Пластину з оксиду алюмінію розмірами 250 мм × 150 мм × 10 мм досліджено на 15 різних ділянках по поверхні зразка (рис. 2).

Результати досліджень показали, що степінь однорідності в оцінці параметром m_h змінюється в межах 4 %, як в повздовжньому, так і в поперечному напрямках пластини.

В даному випадку оксид алюмінію має достатньо велику однорідність по всій площині дослідженого зразка.

По проведеному дослідженню не можна, звичайно, робити остаточні висновки, однак для досліджуваних матеріалів метод має широкі можливості, його простота, практичність свідчить про подальше вдосконалення як у відношенні розвитку алгоритмів статистичної обробки результатів вимірів, так і в створенні нових ефективних засобів технічного забезпечення, а також у розширенні області технічного використання як простого неруйнівного способу оцінки якості керамічних матеріалів.

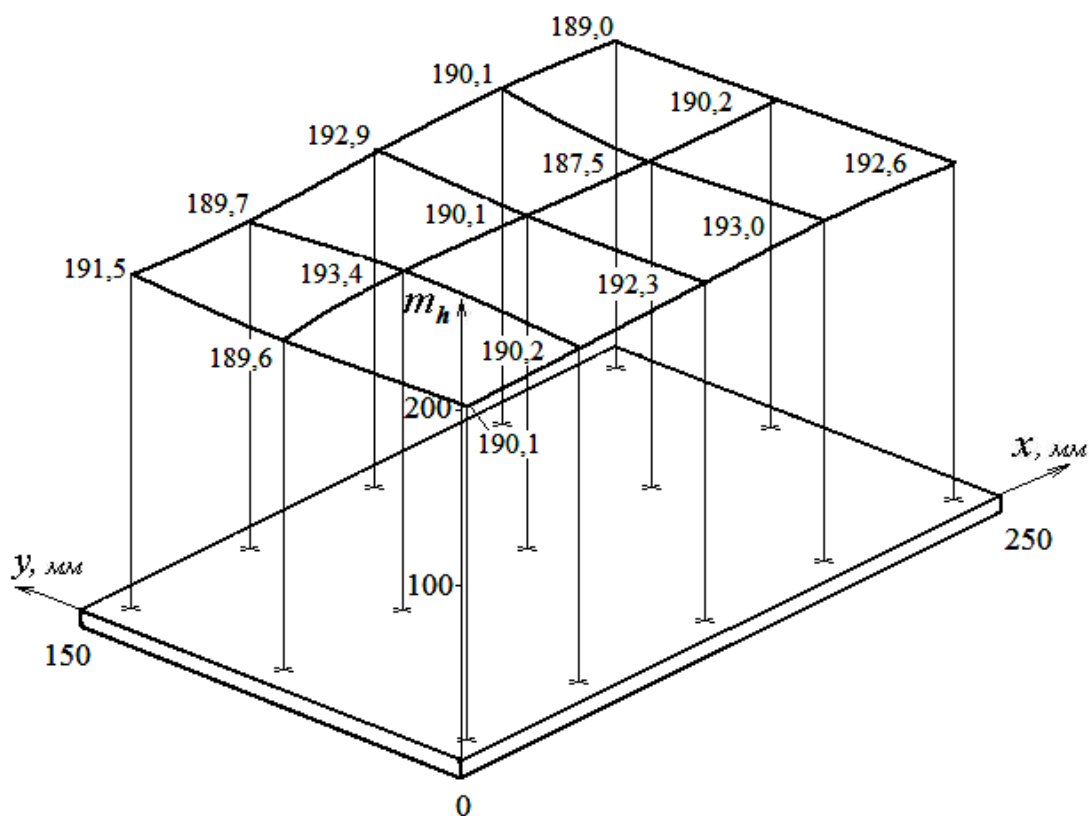


Рис. 2. – Розподіл коефіцієнтів гомогенності m_h по поверхні пластини виготовленої з оксиду алюмінію.

Заключення.

Оцінено однорідність різних керамічних матеріалів.

Встановлено, що найбільшу гомогенність мають зразки виготовлені з оксиду алюмінію.

Подальші дослідження показали, що неоднорідність пластини з Al_2O_3 в оцінці коефіцієнтом гомогенності m_h розрахованого по глибини проникнення індентора в матеріал, отриманих в однакових умовах, не перевищує 4 %.

Таким чином, метод ЛМ-твердості дозволяє проводити контроль однорідності керамічних виробів, шляхом оцінки ступені однородності структури матеріалу, котра визначається за параметрами розсіяння характеристик глибини проникнення індентора при масових вимірах.

Список літератури: 1. Гогоци Г.А. Эффективность метода акустической эмиссии для оценки прочностных свойств керамики и огнеупоров / Г.А. Гогоци, А.Н. Неговский // Огнеупоры. – 1983. – № 6. – С. 13 – 18. 2. Алимова И.А. Методы выявления дефектов керамики на основе полиалюминатов натрия / [И.А. Алимова, Л.А. Люцарева, Е.Д. Пивник и др.] // Стекло и керамика. – 1987. – № 5, – С. 22 – 23. 3. Milman Yu.V. New Methods of Micromechanical Testing of Materials by Local Loading with Rigid Indenter / Yu.V. Milman // Advanced Matertrials Science: 21st Century. – Cambridge International Science Publishing, 1998. – P. 638 – 659. 4. Левашов Е.А. Обеспечение единства изме-

рений физико-механических и трибологических свойств наноструктурированных поверхностей [Электронный ресурс] / *Левашов Е.А.* // Мир гальванотехники. Российское издание по мировой гальванотехнике. – С. 1 – 9. – Режим доступа: www.GalvanicWorld.com. **5.** Пат. 52107 А Україна, МКИ 7 G 01 N 3/00, G01 N 3/40. Спосіб оцінки деградації матеріалу внаслідок накопичення пошкоджень в процесі напрацювання, «LM-метод твердості» / *Лебедев А.О., Музыка М.Р., Волчек Н.Л.*; заявник і патентовласник Інститут Проблем Міцності Національної академії наук України. – № 20002021434; заявл. 20.02.02; опубл. 16.12.02, Бюл. № 12. **6.** *Лебедев А.А.* Оценка поврежденности материала по рассеянию характеристик упругости и статической прочности / [А.А. Лебедев, И.В. Маковецкий, Н.Р. Музыка и др.] // Проблемы прочности. – 2006. – № 2. – С. 5 – 14. **7.** *Швец В.П.* Контроль поточного стану металу стрілкового переводу в процесі напрацювання / [В.П. Швец, М.Р. Музыка, І.В. Маковецький і др.] // Проблемы прочности – 2011. – № 1. – С. 104 – 108.

Referens: **1.** *Gogoci G.A.* Jeffektivnost' metoda akusticheskoy jemissii dlja ocenki prochnostnyh svojstv keramiki i ogneuporov / *G.A. Gogoci, A.N. Negovskij* // Ogneupory. – 1983. – № 6. – S.13 – 18. **2.** *Alimova I.A.* Metody vyjavlenija: defektov keramiki na osnove polialjuminatov natrija / [I.A. Alimova, L.A. Ljucareva, E.D. Pivnik i dr.] // Steklo i keramika. – 1987. – № 5, – S. 22 – 23. **3.** *Milman Yu.V.* New Methods of Micromechanical Testing of Materials by Local Loading with Rigid Indenter / *Yu.V. Milman* // Advanced Materrials Science: 21st Century. – Cambridge International Science Publishing, 1998. – P. 638 – 659. **4.** *Levashov E.A.* Obespechenie edinstva izmerenij fiziko-mehaničeskikh i tribologičeskikh svojstv nanostrukturirovannyh poverhnoŝej [Jelektronnyj resurs] / *Levashov E.A.* // Mir gal'vanotehniki. Rossijskoe izdanie po mirovoj gal'vanotehnike. – S. 1 – 9. – Rezhim dostupu: www.GalvanicWorld.com. **5.** Пат. 52107 А Украйна, МКУ 7 G 01 N 3/00, G01 N 3/40. Sposib otsinky dehradatsiyi materialu vnaslidok nakopyčennya poškodzhen' v protsesi napratsyuvannya, «LM-metod tverdosti» / *Lebedev A.O., Muzyka M.R., Volchek N.L.*; zayavnyk i patentovlasnyk Istitut Problem Mitsnosti Natsional'noyi akademiyi nauk Ukrayiny. – № 20002021434; zayavl. 20.02.02; opubl. 16.12.02, Byul. № 12. **6.** *Lebedev A.A.* Assessment of damage level in materials by the scatter of elastic characteristics and static strength / [A.A. Lebedev, I.V. Makovetskii, N.R. Muzyka et al] // Strength of Materials. – 2006. – Vol. 38, No. 2. – P. 109 – 116. **7.** *Shvets V.P.* In-service monitoring of the current state of railroad pointwork metal / [V.P. Shvets, N.R. Muzyka, I.V. Makovetskii et all.] // Strength of Materials. – 2011. – Vol. 43, №. 1. – P. 73 – 77.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 10.07.14.

УДК 620.178.15/179; 539.4

Дослідження однорідності структури керамічних матеріалів / В.П. ШВЕЦЬ // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 155 – 160. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

В статті проведена оцінка однородності структури керамічних матеріалів шляхом оцінки стану їх структури за параметрами розсіяння характеристик глибини проникнення індентора.

Ключевые слова: однородність, коефіцієнт гомогенності, розсіяння властивостей, гомогенність структури, індентор.

Investigation of structural homogeneity of ceramic materials / V.P. SHVETS // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № XX (XXXX). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. XXX – XXX. – Bibliogr.: 7 names. – ISSN 2079-0821.

The paper presents the evaluation of structural homogeneity of ceramic materials from the assessment of their structural state by the parameters of scatter in characteristics of indenter penetration depth.

Keywords: homogeneity, homogeneity coefficient, scatter in properties, structural homogeneity, indenter.

УДК 622.73

А.М. ШЕВЕЛЁВА, асп., ИТМ НАНУ и ГКАУ, Днепропетровск

ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ, ИСТЕКАЮЩИХ В ПЛОСКИЙ КАНАЛ МОДЕЛИ ГАЗОСТРУЙНОГО ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯ

В статье исследованы закономерности изменения скорости энергоносителя и твердых частиц, истекающих в плоский канал модели газоструйного измельчителя. Выявлены зависимости скорости рабочих тел от давления на входе в разгонную трубку измельчителя, плотности подаваемого твердого материала и площади сечения бункера подачи. Определены условия, при которых достигается равномерное распределение частиц по сечению канала.

Ключевые слова: двухфазный поток, скорость энергоносителя, частицы сыпучего материала, плоский канал, бункера подачи материала, разгонная трубка.

Постановка задачи. Особый интерес в технологии процесса измельчения представляют исследования течения газа с твердыми частицами в каналах измельчителя. Интенсивное развитие производственных процессов, необходимость модернизации оборудования, стремительные темпы развития научных и технических достижений обуславливают потребность исследования газодинамических характеристик двухфазных дисперсных потоков. Можно отметить большое количество обобщающих работ, касающихся изучения данной темы, некоторые из которых представлены в списке литературы [1 – 7]. Благодаря простоте конструкции, надежности, относительно низкой стоимости изготовления и высокой дисперсности готового продукта все большее распространение для тонкого и сверхтонкого измельчения приобретают газоструйные измельчители [4]. Вместе с тем газоструйные измельчители

© А.М. Шевелёва, 2014

ли обладают рядом недостатков, требующих дальнейших исследований. Одним из таких недостатков является повышенный износ элементов конструкции измельчителя, в частности разгонных трубок, и как следствие загрязнение измельченного материала продуктами износа.

Для разработки рекомендаций по защите разгонных трубок измельчителя необходимо в первую очередь исследовать закономерности изменения газодинамических параметров при разгоне твердых частиц. В частности, закономерности изменения скорости энергоносителя и частиц.

Цель работы. Цель данной работы состоит в исследовании изменения скорости газа и твердых частиц с различными физическими свойствами, истекающих в плоский канал модели газоструйного измельчителя.

Материалы исследования. Полная система уравнений, описывающая процесс изменения скорости энергоносителя и твердых частиц по длине плоского канала, имеет вид [3]:

$$\begin{cases} \left(\frac{2a^2}{u_0 u(x)} \left(\frac{u_0}{u(x)} \right)^k - 1 \right) \frac{du(x)}{dx} = \frac{\lambda}{b} u(x) + \frac{\psi Q_m}{V_m \rho_m} \frac{4 \cdot b \cdot c}{\pi \cdot d_2^2} \left(1 - \frac{v(x)}{u(x)} \right) \left| \frac{v(x)}{u(x)} - 1 \right|, \\ \frac{dv(x)}{dx} = \frac{3}{4} \frac{\psi}{d^2} u_0 \frac{\rho_0}{\rho_m} \left(1 - \frac{v(x)}{u(x)} \right) \left| \frac{v(x)}{u(x)} - 1 \right|, \end{cases}$$

где $u(x)$ – скорость воздуха на расстоянии « x » от начала канала, м/с; $v(x)$ – скорость частиц на расстоянии « x » от начала канала, м/с; x – расстояние от начала плоского канала, м; u_0 – начальная скорость воздуха, м/с; v_0 – начальная скорость частиц, м/с; ρ_0 – начальная плотность воздуха, кг/м³; ρ_m – плотность материала, кг/м³; a – скорость звука, м/с; k – показатель адиабаты; c – длина плоского канала, м; ψ – коэффициент лобового сопротивления частицы; d_2 – диаметр частицы, м; Q_m – массовый расход материала, кг/с; V_m – объемная концентрация материала; λ – коэффициент аэродинамического трения: $\lambda = 0,11 \left[\frac{\Delta^*}{b} + \frac{68}{Re} \right]^{1/4}$, где $\Delta^* = 0,0001$ м – абсолютная шероховатость поверхности разгонной трубки; Re – число Рейнольдса; b – ширина плоского канала, м.

Скорость энергоносителя при его движении по плоскому каналу может быть найдена из выражения [2]:

$$u(x) = u_0 \left[1 + \frac{\lambda \cdot x}{b \cdot \left(\frac{2a^2}{u_0^2} - 1 \right)} \right] \quad (1).$$

Соотношение, связывающее скорость воздуха и скорость частиц в плоском канале, представимо следующим образом [1]:

$$v(x) = v_0 + u_0 \cdot \frac{\lambda}{\beta} \cdot \frac{x}{b} \quad (2),$$

где $\beta = \frac{16}{3} \left(\frac{Q_m}{V_m \rho_m} \right) \frac{b \cdot c}{\pi \cdot d_2^2} \left(\frac{\rho_m}{\rho_0} \right) d_2$.

При решении выражений (1), (2) получены графические зависимости, иллюстрирующие изменение скорости воздуха и твердых частиц в плоском канале (рис. 1 – 4).

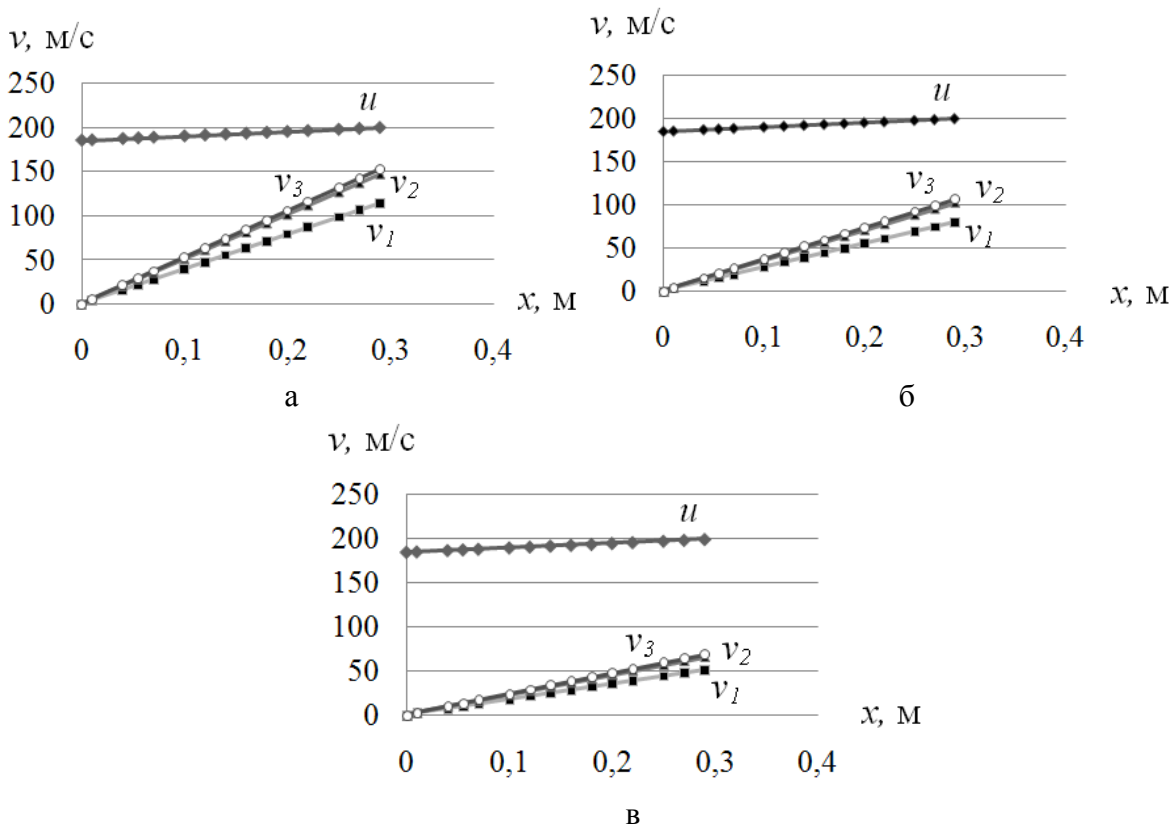


Рис. 1 – Изменение скорости газа u и частиц v_1, v_2, v_3 по длине разгонной трубки при давлении 0,15 МПа для различных значений диаметра бункера подачи твердых частиц d_δ : а – $d_\delta = 0,005$ м; б – $d_\delta = 0,006$ м; в – $d_\delta = 0,0075$ м.

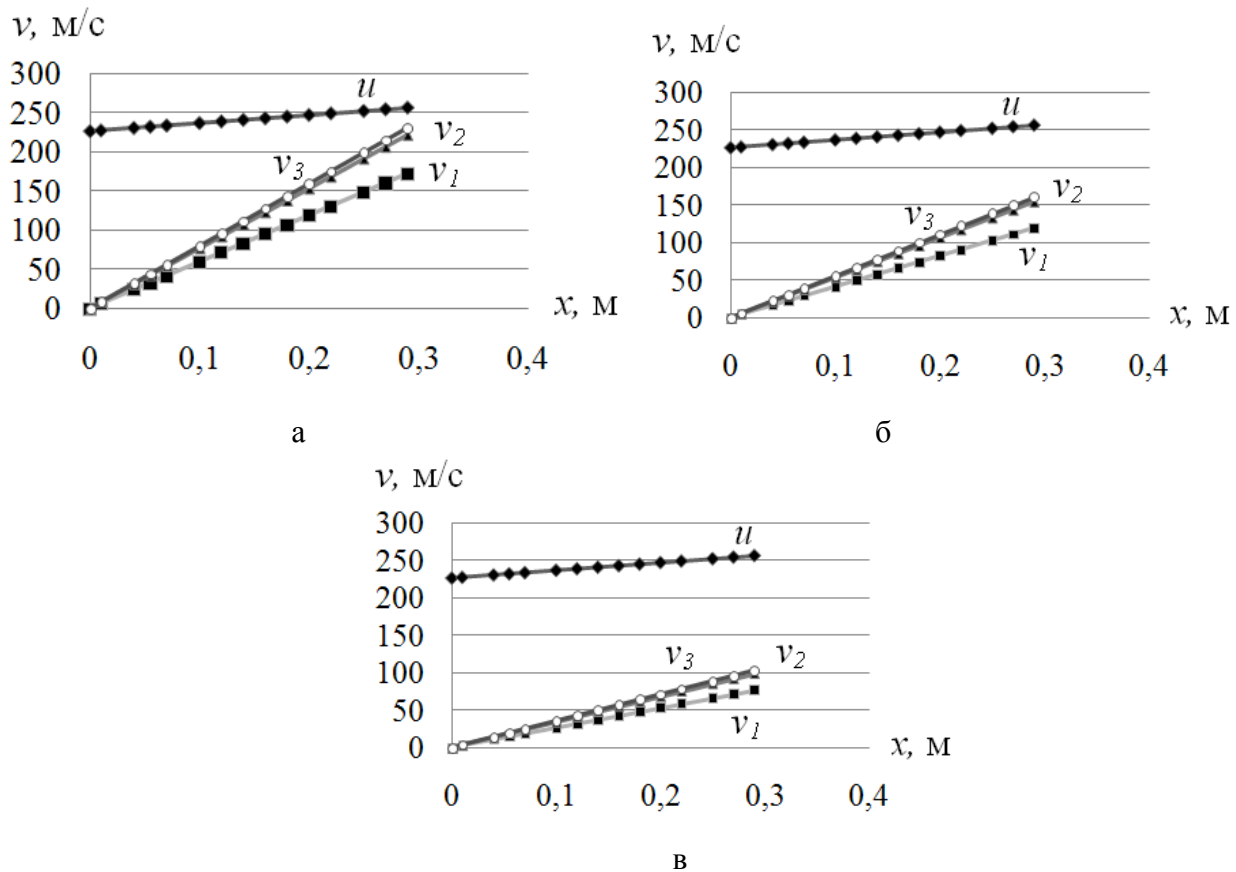


Рис. 2 – Изменение скорости газа u и частиц v_1, v_2, v_3 по длине разгонной трубки при давлении 0,175 МПа для различных значений диаметра бункера подачи твердых частиц d_6 : а – $d_6 = 0,005$ м; б – $d_6 = 0,006$ м; в – $d_6 = 0,0075$ м.

Полагаем, что в разгонном узле плоского канала движется двухфазный поток, где в качестве твердой фазы выступают частицы, средний размер которых 2 мм.

Исследовались материалы с различными плотностями, равными 1800, 1400 и 1340 кг/м³. Обозначим скорости v_1, v_2, v_3 – скорости частиц с плотностями 1800, 1400 и 1340 кг/м³ соответственно.

При давлении 0,15 МПа скорость энергоносителя плавно повышается от 185 до 199 м/с.

Скорости частиц v_1, v_2, v_3 при значении диаметра бункера 0,005 м возрастают до 115, 147 и 153 м/с соответственно.

При $d_6 = 0,006$ м – до 80, 102 и 107 м/с, при $d_6 = 0,0075$ м – до 52, 66 и 69 м/с.

При давлении 0,175 МПа скорость газа увеличивается от 228 до 257 м/с.

Скорости частиц при этом возрастают до $v_1 = 172, v_2 = 221$ и $v_3 = 231$ м/с при $d_6 = 0,005$ м, до 120, 154 и 161 м/с при $d_6 = 0,006$ м и до 77, 99, 103 м/с при $d_6 = 0,0075$ м.

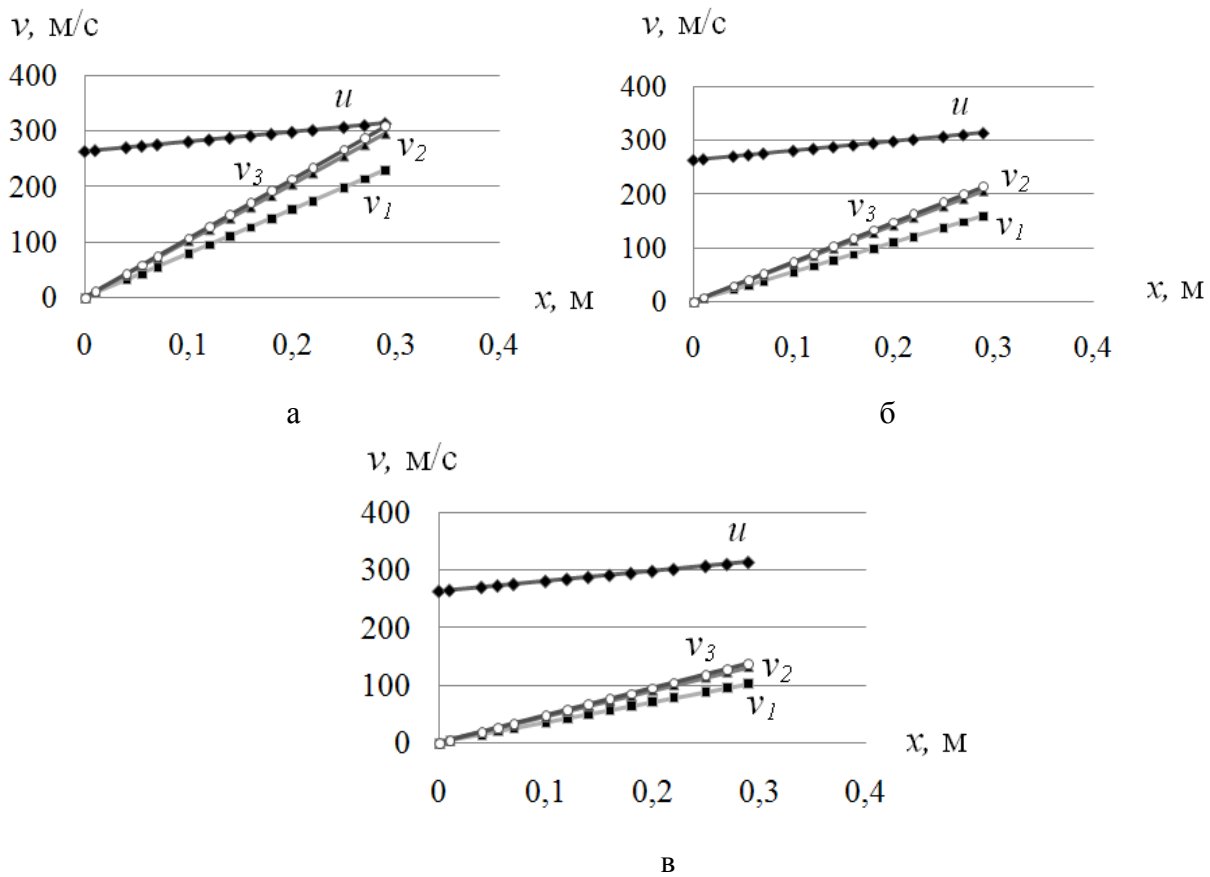


Рис. – 3. Изменение скорости газа u и частиц v_1 , v_2 , v_3 по длине разгонной трубки при давлении 0,2 МПа для различных значений диаметра бункера подачи твердых частиц d_δ : а – $d_\delta = 0,005$ м; б – $d_\delta = 0,006$ м; в – $d_\delta = 0,0075$ м.

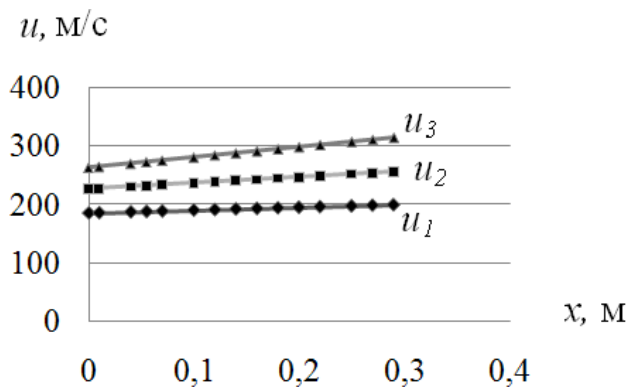


Рис. 4 – Изменение скорости газа в зависимости от давления: u_1 – скорость газа при давлении 0,15 МПа; u_2 – при давлении 0,175 МПа; u_3 – при давлении 0,2 МПа.

Повышение скорости газа при давлении 0,2 МПа происходит от 263 до 314 м/с.

При значении $d_\delta = 0,005$ м частицы разгоняются до 230, 295 и 309 м/с.

При значении $d_\delta = 0,006$ м – до 160, 206 и 215 м/с, при $d_\delta = 0,0075$ м – до 103, 132 и 138 м/с.

Анализ результатов исследований. Исследования показали, что по длине разгонной трубки происходит увеличение скорости газа, а также твердых частиц. Однако скорость газа повышается значительно медленнее, чем скорость твердой фазы за счет передачи значительной части энергии частице.

С увеличением давления на входе в разгонную трубку увеличивается темп роста скорости как энергоносителя, так и твердой фазы.

Представленные графики указывают на зависимость скорости частиц от площади сечения бункера подачи материала. С увеличением диаметра бункера, а следовательно и площади его сечения, происходит увеличение прироста скорости частиц по сравнению со скоростью газа.

Также наблюдается зависимость скорости частиц от плотности материала. Чем выше плотность твердых частиц, тем медленнее возрастает их скорость.

Анализ результатов исследований показал, что для достижения равномерного потока частиц на выходе из разгонной трубки для данных условий необходимо сохранить размер диаметра бункера подачи твердых частиц $d_6=0,005$ м (см. рис. 1-3 а). Однако при дальнейшем уменьшении размера диаметра бункера подачи, т. е. при увеличении скорости частиц, появляется возможность достижения частицами скорости, равной скорости потока, и затем в потоке «оседания» частиц на стенки разгонной трубки. Исследование данной возможности позволит изучить поведение частиц в пограничном слое течения.

Выводы.

Установлена зависимость скорости частиц сыпучих материалов разной плотности, подаваемых в плоский канал газоструйного измельчителя, от диаметра загрузочного бункера, давления энергоносителя и плотности частиц.

Определены условия достижения равномерного распределения двухфазного потока на выходе из канала. Необходимо продолжить исследования для выявления условий попадания частиц на стенки канала.

Список литературы: 1. Булгаков С.Б. Струйная противоточная мельница с дополнительным подводом энергоносителя: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы» / С.Б. Булгаков. – Белгород, 2002. – 31 с. 2. Хлудеев В.И. Струйная мельница с отбойной плитой: автореф. дис. на соискание ученой степени канд. техн. наук: спец. 05.02.13 «Машины, агрегаты и процессы» / В.И. Хлудеев. – Белгород, 2006. – 28 с. 3. Нейков О.Д. Аспирация и обеспыливание воздуха при производстве порошков / О.Д. Нейков, И.Н. Лоскутов. – Белгород, 2014. – 167 с. *ISSN2079-0821*. Вісник НТУ «ХП». 2014. № 52 (1094)

гачев. – М.: Металлургия. – 1981. – 192 с. **4.** Акунов В.И. Струйные мельницы / В. И. Акунов. – М.: Машиностроение. – 1967. – 264 с. **5.** Зайчик Л. И. Моделирование влияния мелкодисперсных частиц на турбулентность / Л.И. Зайчик, В.М. Алипченков, И.М. Козлов // Теплофизика высоких температур. – 2010. – Т. 48, № 2. – С. 224 – 233. **6.** Дьяченко Н.Н. Математическая модель течения полидисперсного ансамбля твердых частиц в ускоряющихся потоках / Н.Н. Дьяченко, Л.И. Дьяченко // Вестник Томского государственного университета. – 2010. – № 3(11). – С. 95 – 99. **7.** Нікулін О.Ф. Математична модель руху двофазового потоку в прискорюю чому каналі / О.Ф. Нікулін, О.М. Тітенко // Вісник НАУ. – 2010. – № 1. – С. 65 – 69.

Referens: **1.** Bulgakov S.B. Strujnaja protivotochnaja mel'nica s dopolnitel'nym podvodom jenergonosite-lja: avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tehn. nauk: spec. 05.02.13 «Mashiny, agregaty i processy»/ S.B. Bulgakov. – Belgorod, 2002. – 31 s. **2.** Hludeev V.I. Strujnaja mel'nica s otbojnoj plitoj: avtoref. dis. na soiskanie uchenoj stepeni kand. tehn. nauk: spec. 05.02.13 «Mashiny, agregaty i processy»/ V.I. Hludeev. – Belgorod, 2006. – 28 s. **3.** Nejkov O.D. Aspiracija i obespylivanie vozduha pri proizvodstve poroshkov / O.D. Nejkov, I.N. Logachev. – Moscow: Metallurgija. – 1981. – 192 s. **4.** Akunov V.I. Strujnye mel'nicy / V. I. Akunov. – Moscow: Mashinostroenie. – 1967. – 264 s. **5.** Zaichik L.I. Simulation of the effect of finely divided particles on turbulence / L.I. Zaichik, V.M. Alipchenkov, I.M. Kozlov // High Temperature. – 2010. – Vol. 48, Iss. 2. – P. 205 –214. **6.** D'jachenko N.N. Matematicheskaja model' techenija polidispersnogo ansamblja tverdyh chastic v uskorjajushhihsja potokah / N.N. D'jachenko, L.I. D'jachenko // Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo universiteta. – 2010. – № 3(11). – S. 95 – 99. **7.** Nikulin O. F. Matematychna model' rukhu dvofazovoho potoku v pryskoryuyu chomu kanali / O.F. Nikulin, O.M. Titenko // Visnyk NAU. – 2010. – № 1. – S. 65 – 69.

Поступила в редакцію (Received by the editorial board) 06.08.14

УДК 622.73

Исследование скорости энергоносителя и твердых частиц, истекающих в плоский канал модели газоструйного измельчителя / А.М. ШЕВЕЛЁВА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 160 – 167. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

В роботі досліджується характер зміни швидкості енергоносія й твердих часток, що витікають у плоский канал моделі газоструйного подрібнювача. Встановлено залежність швидкості часток від тиску на вході в розгінну трубку подрібнювача, щільності твердого матеріалу, що подається, й площі перетину бункера подачі. Визначено умови, при яких досягається рівномірний розподіл часток по перетині каналу на виході з розгінної трубки.

Ключові слова: двофазовий потік, швидкість енергоносія, частки спкого матеріалу, плоский канал, бункер подачі матеріалу, розгінна трубка.

UDC 622.7

The research of energy source and solid particles velocity flowing in a plane channel of gas-jet mill model / А.М. SHEVELYOVA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series:

Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 160 – 167. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

One of the main factors limiting the active use of gas jet mills is the increased mill design wear. To develop recommendations for the protection of gas-jet mill accelerating tube is necessary to examine of dynamic parameters change regularities at solid particles accelerating.

In the work change character of energy source velocity and solid particles flowing in a plane channel of gas-jet mill model velocity are examined. Dependence of solid particles velocity from the pressure at the inlet to the accelerating tube, feed solids density and cross-sectional area of the feed hopper are established. The conditions under which the equal distribution of particles in the channel cross section at the outlet of the accelerating tube is achieved are defined.

Key words: two-phase flow, energy source velocity, bulk particle velocity, plane channel, the feed hopper, accelerating tube.

УДК 669.01: 621.9

Є.В. ШТЕФАН, д-р техн. наук, проф., НУХТ, Київ

Д.В. РИНДЮК, канд. техн. наук, доц., НУХТ, Київ

ГРАНУЛЮВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ В УМОВАХ КОНТАКТНОГО ТЕРТЯ З РОБОЧИМИ ОРГАНАМИ МАШИН

В роботі розглянуто проблему гранулювання дисперсних матеріалів в умовах контактного тертя з робочими органами вузла пресування гранулятора. Досліджено вплив шорсткості контактної поверхні на коефіцієнт тертя ковзання при різних швидкостях руху дисперсних матеріалів (стружка сосни та лушпиння соняшника) по сталевій поверхні в каналі формуючої головки.

Ключові слова: дисперсні матеріали, тертя ковзання, гранулювання, шорсткість, біопаливо, екструзія, математична модель.

Вступ. Виробництво твердого біопалива є актуальною потребою для паливно-енергетичного комплексу будь-якої розвиненої країни світу, а отже виникає необхідність в дослідженнях, що дали б змогу розкрити особливості процесу пресування при гранулюванні паливних гранул.

В роботі [1] було розглянуто проблему визначення оптимальних конструктивно-технологічних параметрів процесу гранулювання дисперсних матеріалів (ДМ) екструзією та отримані залежності впливу основних технічних характеристик вузла пресування гранулятора (рис. 1) на якість кінцевого продукту – гранулу.

Незалежно від апаратного оформлення процесу гранулювання екструзією одним з основних параметрів, що визначає закономірність формування

дера: підвищення величини коефіцієнта тертя сприяє збільшенню густини гранул, проте значно збільшує й енерговитрати на процес пресування [2].

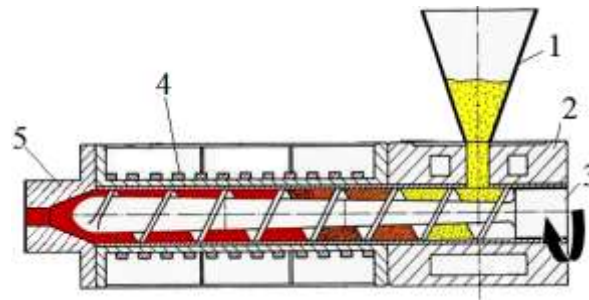


Рис. 1 – Схема вузла пресування шнекового гранулятора-екструдера: 1 – бункер; 2 – циліндр; 3 – шнек; 4 – нагрівач; 5 – формуюча головка.

При русі дисперсного матеріалу по поверхні отворів формуючої головки, виникають зусилля тертя, що включають в себе зусилля адгезії. Проте, через невисоку кількість вологи (8 % – 12 %) в дисперсній сировині, що гранулюється, зусиллями адгезії зазвичай нехтують [3, 4].

Метою роботи є визначення впливу шорсткості контактної поверхні на коефіцієнт тертя ковзання при різних швидкостях руху ДМ в каналі формуючої головки. Розглянуто процес екструзії стружки сосни та лушпиння соняшника крізь отвори сталеві матриці.

Методика досліджень оснований на проведенні багатофакторного експерименту з послідовним статистичним обробленням результатів та створенням відповідних математичних залежностей коефіцієнта тертя при різних швидкостях руху ДМ по поверхням отворів різної шорсткості формуючої головки.

У загальному вигляді таку математичну залежність представимо у вигляді:

$$f = F(v, Ra), \quad (1)$$

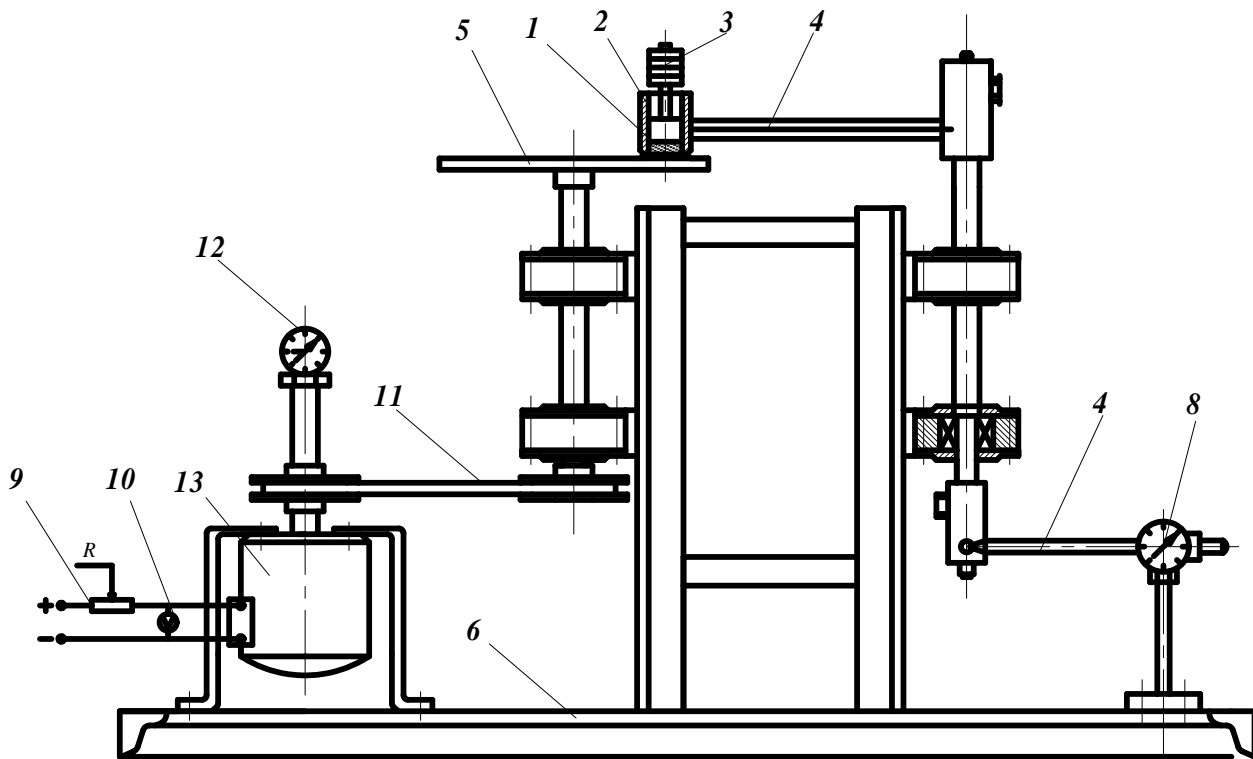
де f – коефіцієнт тертя між ДМ та поверхнею отвору формуючої головки; Ra – шорсткість обробки поверхні отвору формуючої головки; v – швидкість руху сировини, м/с.

З використанням факторного експерименту другого порядку рівняння (1) набуває вигляду полінома [5]:

$$y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_1x_2 + b_4x_1^2 + b_5x_2^2,$$

де y – асоціюється з коефіцієнтом тертя f , x_1 , x_2 з v та Ra відповідно.

Для проведення комплексу натурних експериментів використовувалась лабораторна установка для дослідження впливу залежності коефіцієнта тертя між ДМ та сталеву контактною поверхнею при різних шорсткості оброблення поверхні та швидкостях руху сировини (рис. 2).



1 – продукт, що досліджується; 2 – тримач; 3 – вантажі; 4 – важелі; 5 – диск; 6 – станина; 8 – динамометр; 9 – реостат; 11 – пасова передача; 12 – тахометр; 13 – двигун.

Установка складається з тримача 2, в якому знаходиться дослідний матеріал (гранула) 1, притискних вантажів 3, важелів 4 та 7, змінного диска 5, електродвигуна 13 із пасовою передачею 11, реостата 14, динамометра 8, тахометра 12, вольтметра 10, станини 6.

Тримач 2 закріплений на важелі таким чином, що між ним і диском 5 утворюється щілина розміром до 0.5 мм.

Рух диску 6 передається пасовою передачею 1 від електродвигуна 13.

Швидкість обертання двигуна змінюється за допомогою реостата 14 і визначається тахометром 12. З метою використання гранул як предмету дос-

ліджень в установці змінено конструкцію тримача 2 для досліджуваної сировини, систему важелів 4, 7 та відрегульовано динамометр 8 для вимірювання коефіцієнта тертя, також використано набір дисків 5 з різною шорсткістю поверхні.

Таблиця 1 – Інтервали варіювання

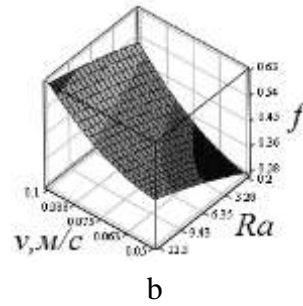
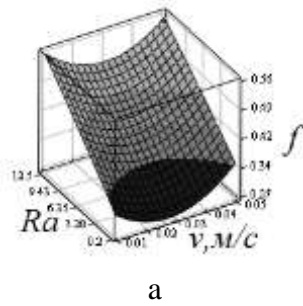
Інтервали варіювання	x_1	x_2
Нульовий рівень	0,03	6,35
Крок варіювання	0,02	6,15
Нижній рівень	0,01	0,2
Верхній рівень	0,05	12,5

Порядок проведення досліджень по визначенню коефіцієнта тертя гранул по сталевій поверхні з різною шорсткістю складається з наступних етапів:

1. Підготовка установки до роботи.
2. Виготовлення гранули з досліджуваного ДМ у вигляді зразку циліндричної форми діаметром 40 і висотою 40 мм [6].
3. Встановлення зразка в тримач 2 (рис. 2).
4. Увімкнення електродвигуна та встановлення циліндра з продуктом у робоче положення.
5. За допомогою динамометра визначення значення зусилля тертя G та за кількістю змінних пластин 3 зафіксувати зусилля притискання N зразка 1 до контактної поверхні 5.
6. За допомогою тахометра 12 завдання кутової швидкості диска ω , яка повинна відповідати швидкості руху ДМ по внутрішній поверхні отворів формуючої головки.
7. Проведення дослідів згідно розробленого плану багатофакторного експерименту.

Результати досліджень. В результаті статистичного оброблення результатів проведених експериментів отримано рівняння регресії (табл. 2), що описують залежність коефіцієнта тертя f між ДМ та поверхнею формуючого отвору при різній шорсткості Ra оброблення поверхні та швидкостях руху v сировини.

Графічне відображення отриманих рівнянь має вигляд поверхонь відгук (рис. 3), які дають уяву про вплив шорсткості Ra оброблення поверхні та швидкості руху v сировини на коефіцієнт тертя f між ДМ та поверхнею фор-



муючого отвору.

Рис. 3 – Поверхні відгуку коефіцієнта тертя f від шорсткості Ra оброблення поверхні та швидкості руху v , м/с сировини (а – стружка сосни, б – лущиння соняшника)

Таблиця 2 – Результати статистичного оброблення результатів експериментів

№ п/п	Тип сировини	Рівняння регресії
1	Лущиння соняшника	$f = 0.3727 - 5,5v + 0.019Ra - 0,0815v \cdot Ra - 0.0002Ra^2 + 70v^2$
2	Стружка сосни	$f = 0.391 - 9.2v + 0.022Ra - 0,0813v \cdot Ra - 0.0001Ra^2 + 167.5v^2$

Висновки.

Аналіз отриманих результатів свідчить, що зі збільшенням шорсткості контактної поверхні при мінімальних швидкостях руху сировини коефіцієнт тертя ковзання буде збільшуватись.

Також слід зазначити, що зростання коефіцієнта тертя ковзання для стружки сосни при максимальній швидкості руху, очевидно, відбувається за рахунок зміни властивостей ДМ. Зміна властивостей ДМ обумовлена, насамперед, розчиненням лігніну під впливом підвищення температури, що відбулась за рахунок інтенсивного тертя між контактними поверхнями. Це пояснюється тим, що при відносно низьких температурах процесу (до 150 °С) переважними є реакції гідролітичного розкладання вуглеводів сировини й часткова деполімеризація лігніну з утворенням низькомолекулярних фрагментів.

Підвищення температури процесу підсилює ступінь деструкції вуглеводів, а з реакціями деполімеризації лігніну починають конкурувати реакції його реполімеризації [7]. В наступних роботах планується провести докладні дослідження енергозатрат необхідних на проведення процесу гранулювання екструзією з урахуванням впливу коефіцієнта тертя ковзання між контактними поверхнями сировини та прес-матриці екструдера.

Отримані результати доцільно використовувати в якості рекомендацій

при організації технологічного процесу гранулювання дисперсних матеріалів екструзією та конструюванні відповідного обладнання.

Список літератури: 1. *Rindyuk D.V.* The method of determination of the optimal parameters of dispersed materials granulation through consolidation / *D.V. Rindyuk, S.Y. Lementar* // Food and Environment Safety. Journal of Faculty of Food Engineering, Ștefan cel Mare University. – 2012. – Vol. XI, Iss. 2. – P. 15 – 18. 2. *Samuelsson R.* Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets / [*R. Samuelsson, S.H. Larsson, M. Thyrel et all.*] // Applied Energy. – 2012. – Vol. 99. – P. 109 – 115. 3. *Крагельский И.В.* Трение и износ / *И.В. Крагельский*. – М.: Машгиз, 1962. – 363 с. 4. *Дерягин Б.В.* Адгезия твердых тел / *Б.В. Дерягин*. – М.: Химия, 1973. – 140 с. 5. *Федоров В.В.* Теория оптимального эксперимента (планирование регрессионных экспериментов) / *В.В. Федоров* – М.: Наука, 1971. – 312 с. 6. *Штефан Є.В.* Дослідження структурно-механічних властивостей дисперсних матеріалів рослинного походження / *Є.В. Штефан, Д.В. Риндюк, О.В. Таран* // Вісник Вінницького національного аграрного університету. – 2012. – Т. 1, № 10. – (Серія: Технічні науки). – С. 181 – 187. 7. *Оболенская А.В.* Практические работы по химии древесины и целлюлозы / [*А.В. Оболенская, В.П. Щеголев, Г.Л. Аким и др.*]. – М.: Лесная промышленность, 1965. – 441 с.

Referens: 1. *Rindyuk D.V.* The method of determination of the optimal parameters of dispersed materials granulation through consolidation / *D.V. Rindyuk, S.Y. Lementar* // Food and Environment Safety. Journal of Faculty of Food Engineering, Ștefan cel Mare University. – 2012. – Vol. XI, Iss. 2. – P. 15 – 18. 2. *Samuelsson R.* Moisture content and storage time influence the binding mechanisms in biofuel wood pellets / [*R. Samuelsson, S.H. Larsson, M. Thyrel et all.*] // Applied Energy. – 2012. – Vol. 99. – P. 109 – 115. 3. *Kragel'skij I.V.* Trenie i iznos / *I.V. Kragel'skij*. – Moscow: Mashgiz, 1962. – 363 s. 4. *Derjagin B.V.* Adgezija tverdyh tel / *B.V. Derjagin*. – Moscow: Himija, 1973. – 140 s. 5. *Fedorov V.V.* Teorija optimal'nogo jeksperimenta (planirovanie regressionnyh jeksperimentov) / *V.V. Fedorov*. – Moscow: Nauka, 1971. – 312 s. 6. *Shtefan Ye.V.* Doslidzhennya strukturno-mekhanichnykh vlastyvostey dyspersnykh materialiv roslynnoho pokhodzhennya / *Ye.V. Shtefan, D.V. Ryndyuk, O.V. Taran* // Visnyk Vinnyts'koho natsional'noho ahrarnoho universytetu. – 2012. – Vol. 1, № 10. – (Seriya: Tekhnichni nauky). – S. 181 – 187. 7. *Obolenskaja A.V.* Prakticheskie raboty po himii drevesiny i celljulozy / [*A.V. Obolenskaja, V.P. Shhegolev, G.L. Akim i dr.*]. – Moscow: Lesnaja promyshlennost', 1965. – 441 s.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 28.07.2014.

УДК 669.01: 621.9

Гранулювання дисперсних матеріалів в умовах контактного тертя з робочими органами машин / Є.В. ШТЕФАН, Д.В. РИНДЮК // Вісник НТУ «ХП». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 167 – 173. – Бібліогр.: 7 назв. – ISSN 2079-0821.

В работе рассмотрена проблема гранулирования дисперсных материалов в условиях контактного трения с рабочими органами узла прессования гранулятора. Исследовано влияние шероховатости контактной поверхности на коэффициент трения скольжения при различных скоростях движения дисперсных материалов (стружка сосны и лузги подсолнечника) по стальной поверхности в канале формующей головки.

Ключевые слова: дисперсные материалы, трения скольжения, гранулирования, шероховатость, биотопливо, экструзия, математическая модель.

UDC 669.01: 621.9

Disperse materials granulation under contact with friction on equipment elements working surfaces / E.V. SHTEFAN, D.V. RINDYUK // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 167 – 173. – Bibliogr.: 7. – ISSN 2079-0821.

The paper's topic is connected with the actual problem of solid bio fuel manufacturing. The organic disperse material compaction technologies is observed. The article is devoted to creation of scientific bases of designing both improvement of processes and equipment of solid bio fuel production. It will provide an opportunity of rational constructive–technological design data choice of the equipment and modes of its operation. This paper considers the problem of disperse materials granulation under contact with friction at working surfaces in the pressing node. One of the main parameters that have great influence on granules shaping features is friction coefficient between extruders working surfaces and disperses materials. The experimental method of friction coefficient determination is presented. The steel contact surface roughness influence on friction coefficient with different speed moving of disperse material (pine shavings and sunflower husks) is studied. The experimental results statistic analyze (regressed methods) gave it's possible to obtain analytic equation for friction coefficient calculation.

Keywords: disperse materials, friction, granulation, roughness, bio fuel energy, extrusion, mathematical model.

УДК 666.9.015.42:666.971.3

С.О. КИСЕЛЬОВА, канд. техн. наук, доц., УДАЗТ, Харків

ВПЛИВ ДОБАВКИ РОЗЧИНУ АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ НА ГІДРАТАЦІЮ ВАПНЯНО – КРЕМНЕЗЕМНОЇ СУМІШІ ПРИ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ АВТОКЛАВУВАННЯ.

ЧАСТИНА 2. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОЦЕСІВ ГІДРАТАЦІЇ В СИЛІКАТНІЙ СУМІШІ З КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ ВІДХОДУ ПОМОЛЬНИХ ТІЛ ТА АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ

Досліджено закономірності процесів гідратації в модифікованих вапняно-кремнеземних сумішах. У даній частині статті розглянуто вплив комплексної добавки на основі відходу помольних тіл та розчину алюміній (III) хлориду на процеси фазоутворення та формування мікроструктури силікатного матеріалу. Наведено результати рентгено-фазових, диференційно-термічних та петрографічних досліджень. На основі виконаних досліджень встановлено, що застосування комплексної добавки веде до утворення більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію та забезпечує формування щільної структури силікатного матеріалу. Розроблено механізм дії добавки розчину $AlCl_3$, у відповідності з яким катіони алюмінію Al^{3+} адсорбуються на поверхні зерен піску, що запобігає розвитку зародків високоосновних гідросилікатів кальцію і сприяє кристалізації низькоосновних. На основі розробленої комплексної добавки отримані зразки силікатної цегли високої міцності при енергоефективних технологічних параметрах автоклавування.

Ключові слова: силікатна цегла, гідратація, гідросилікати кальцію, добавка, розчин, фазоутворення, структура, енергозбереження

© С.О. Кисельова, 2014

Вступ. Важливе місце в галузі виробництва будівельних матеріалів займають стінові матеріали, зокрема, силікатна цегла, яку виготовляють по всій території країни; доля силікатної, від загального виробництві цегли, складає близько 35 %. Сировиною для силікатної цегли є вапно, пісок та вода, процес формування міцності виробів відбувається при їх автоклавній обробці. Перевагами силікатної цегли перед керамічною є екологічність, високі показники міцності й морозостійкості.

Незважаючи на те, що процес виробництва силікатної цегли порівняно з керамічною, є менш енергоємним та тривалим, актуальною залишається проблема обмеження споживання енергетичних та мінеральних ресурсів.

У ході попередніх досліджень було встановлено, що можливо отримати силікатний матеріал з високими показниками границі міцності на стиск (38 МПа), якщо застосовувати сировинну суміш, модифіковану добавкою відходу помольних тіл та 2 % розчину $AlCl_3$. При цьому вироби отримано при енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавування: тиск водяної пари в автоклаві знижено з 0,8 до 0,6 МПа (на 0,2 МПа), час підняття тиску зменшено на 0,5 год, час витримки зразків зменшено з 8 до 6 год (на 2 год).

Не вирішеною залишилася проблема по встановленню механізмів фазо-та структуроутворення при взаємодії модифікованих компонентів вапняно-піщаної сировинної суміші.

Аналіз літературних даних. Механізму взаємодії компонентів в системі $CaO - SiO_2 - H_2O$ присвячено велику кількість досліджень, в яких простежується два основних погляди на утворення гідратованих сполук: 1 – гідратовані сполуки утворюються в розчині за рахунок їх меншої розчинності порівняно з безводними вихідними сполуками; 2 – відбувається взаємодія мінералу з водою в твердій фазі за топомічним механізмом [1, 2]. П.А. Ребіндер розробив теорію твердіння цементу з позицій фізико-хімічної механіки, згідно якої – процеси тужавіння та твердіння є сукупністю процесів гідратації, які розвиваються в часі, утворенням тиксотропних коагуляційних структур та створенням на їх основі кристалізаційної структури гідратних новоутворень кристалізацією крізь розчин. Структуроутворення відбувається за рахунок розвитку коагуляційних контактів з подальшим переходом у конденсаційно-кристалізаційну структуру з фазовими контактами [2].

У результаті розвитку теорії П.А. Ребіндера, А.М. Пługінім було розро-

блено електрогетерогенну теорію твердіння портландцементу [3], яка враховує електрогетерогенну взаємодію між дисперсними частками. Підґрунтям теорії стали кількісні закономірності колоїдної хімії та фізико-хімічної механіки дисперсних систем, основні положення теорії викладені в роботах [4, 5]. Згідно цієї теорії, основними носіями міцності цементного каменю є, з одного боку елементарні гетерогенні контакти (ЕГК) з одною молекулою води між потенціалвизначальними іонами (ПВІ) та, з іншого боку, елементарні електрогомогенні контакти з одним шаром гідратованих протіонів (ПРІ), рис. 1.

Мета дослідження. Встановити особливості процесів гідратації у вапняно-піщаних сировинних сумішах, модифікованих добавкою помольних тіл та розчином алюміній хлориду $AlCl_3$. Процес гідратації відбувається при знижених технологічних параметрах автоклавної обробки: зниження тиску пари в автоклаві до 0,6 МПа, часу витримки виробів під тиском – до 6 год.

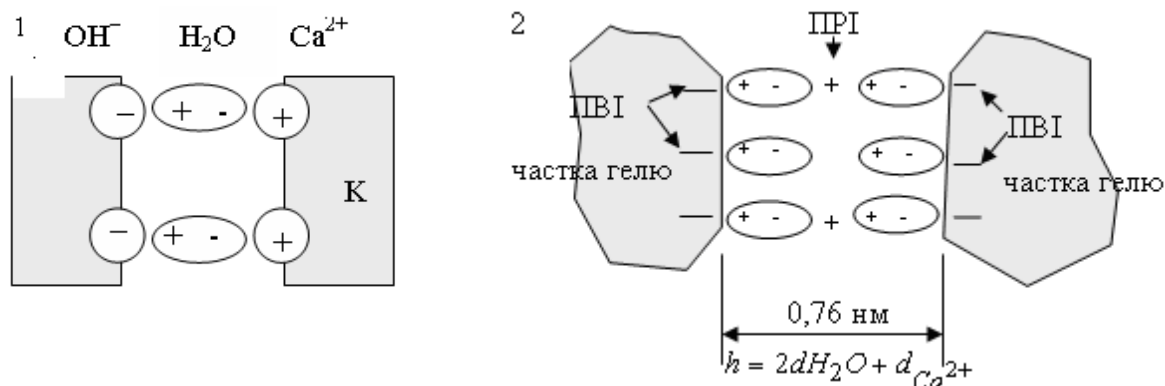


Рис. 1 – Схема утворення елементарних контактів: 1 – електрогетерогенних між ПВІ з молекулою води між ними (К – кристалогідратні частки); 2 – електрогомогенних, між однойменно зарядженими структурними елементами.

Основний матеріал дослідження. В частині 1 даної статті викладено характеристику сировинних матеріалів, методику приготування сировинних силікатних сумішей та зразків силікатної цегли. Установлено, що зразки, виготовлені на вапняно-піщаному в'язучому при загальноприйнятих технологічних параметрах автоклавування показали міцність 33 МПа; зразки на основі в'язучого з добавкою відходу помольних тіл – 19 МПа, зразки з комплексною добавкою відходу помольних тіл та 2 % розчину $AlCl_3$ – 38 МПа.

Зростання міцності зразків силікатної цегли повинно бути пов'язаним зі змінами у фазовому складі та структурі новоутворень, для підтвердження чого проведено комплекс фізико-хімічних досліджень методами рентгенофазового, диференціально-термічного та петрографічного аналізу.

Рентгенофазовий аналіз виконано на дифрактомірі ДРОН-3М з рентгеновською трубкою з мідним антикатодом. Запис кривих ДТА здійснювали на дериватографі Q-1500 системи F. Paulik-J. Paulik-L. Erdey, як еталонну речовину застосовано прожарений порошок Al_2O_3 (ч.д.а.). Проби зразків після автоклавної обробки, подрібнені до проходу крізь сито № 008, відбиралися після випробувань міцності на стиск. Петрографічні дослідження проведені у прозорих аншлифах на поляризаційному мікроскопі МІН-8 при паралельних ніколях. Результати досліджень інтерпретовані на основі [6 – 8].

При аналізі отриманих рентгенограм всіх трьох зразків силікатного матеріалу були виявлені інтенсивні дифракційні максимуми β -кварцу (4,24 (5); 3,34 (10); 2,45 (5); 2,28 (5); 2,231 (4); 2,123 (5); 1,975 (4); 1,813 (9); 1,668(5); 1,539 (9); 1,45 (4); 1,38 (8); 1,372 (9) Å), які часто збігаються зі значеннями дифракційних максимумів гідросилікатів кальцію.

З метою підвищення інформативності результатів, були побудовані штрих-рентгенограми, з яких виключені дифракційні віддзеркалення β -кварцу, а максимуми, що залишились, були збільшені по висоті у сім разів. Отримані результати обробки рентгенограм наведені на рис. 2.

На штрих-рентгенограмі вапняно-піщаного зразка (рис. 2-1) виявлені дифракційні максимуми, які можна ідентифікувати з гідросилікатами кальцію: $CSH(B)$ (1,879; 2,848; 3,042 Å), частково закристалізованим $C_2SH(II)$ (2,008; 2,845; 3,042 Å), тоберморитом (11,3 Å) $C_5S_6H_5$ (1,607; 1,702; 2,008; 2,845; 2,958; 3,042 Å), з великою імовірністю присутні гіроліт $C_2S_3H_2$ (1,879; 2,845; 3,347; 4,26 Å), афвіліт $C_{35}S_2H_3$ (1,607; 1,879; 1,93; 2,716; 2,845; 4,709 Å) та гілебрандит $C_2SH(B)$ (2,958, 3,042 Å).

штрих-рентгенограмі зразка, виготовленого при знижених технологічних параметрах гідротермальної обробки на основі вапняно-кремнеземного в'язучого виявлені дифракційні максимуми портландиту (1,933; 2,629; 4,927 Å), що вказує на незавершеність процесів з участю кальцій гідроксиду. Із гідросилікатів кальцію імовірно утворення частково закристалізованого тоберморітоподібного $C_2SH(II)$ (1,845; 2,71; 3,038 Å), а також $C_2SH(C)$ (1,879; 2,629 Å). Дифракційний максимум, характерний для низькоосновних гідросилікатів кальцію, зменшується більш ніж у двічі і, в цілому всі основні дифракційні віддзеркалення гідросилікатів втрачають інтенсивність, що вказує на зменшення їх кількості та меншу кристалічність.

На На штрих-рентгенограмах зразків, виготовлених з добавкою розчину $AlCl_3$ при енергозберігаючих параметрах автоклавування, відсутні дифрак-

ційних максимуми $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Інтенсивність дифракційних віддзеркалень гідросилікатів зростає, а максимум $3,037 \text{ \AA}$, характерний для низькоосновних тоберморитоподібних гідросилікатів кальцію, має максимальну серед всіх трьох зразків інтенсивність. Імовірно, в зразку присутні голасті кристали ксонотліту, які оказують ефект армування структури, на що вказують максимуми ($1,912; 2,093; 3,704 \text{ \AA}$).

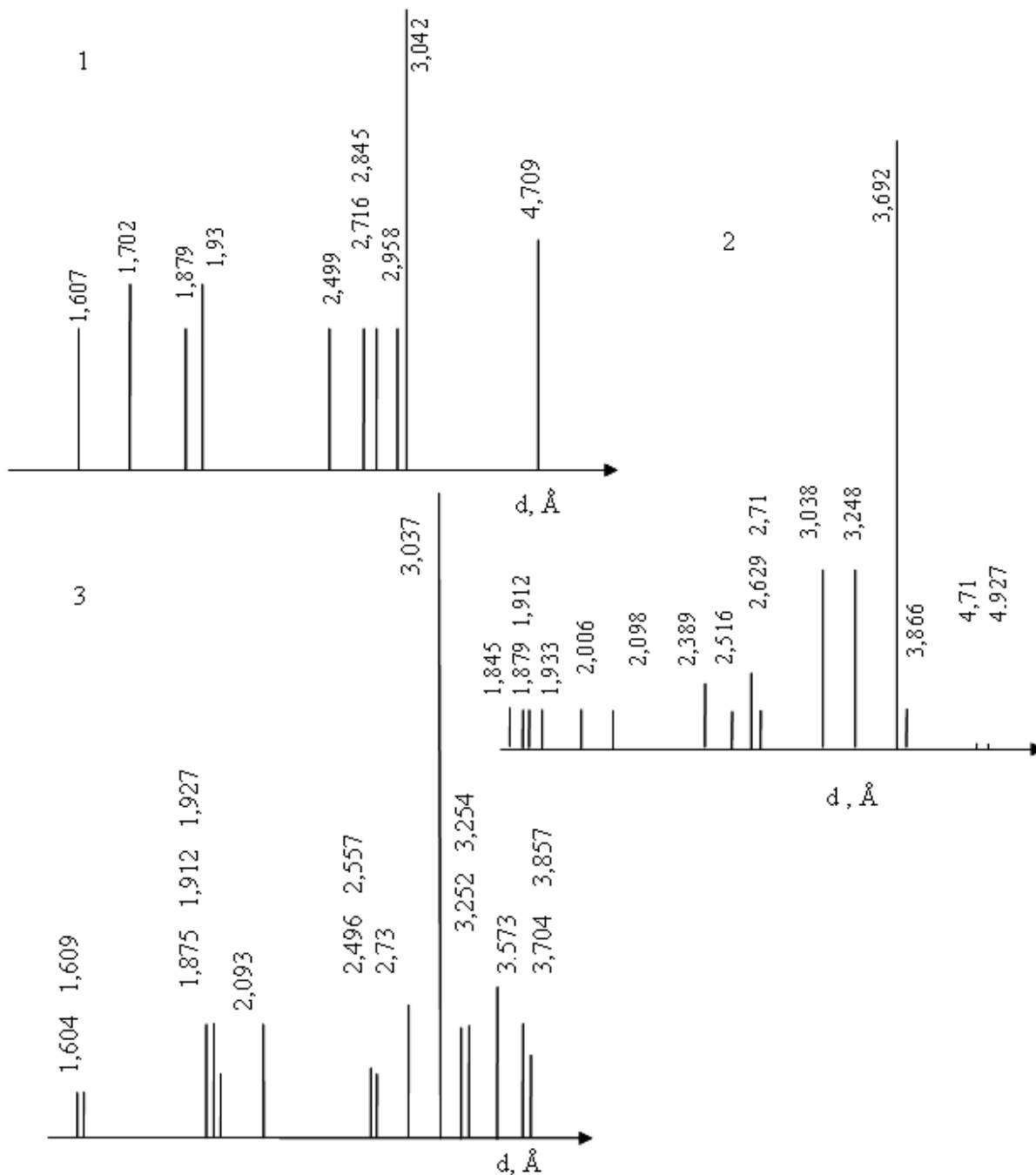


Рис. 2 – Результати рентгено - фазового аналізу зразків силікатного матеріалу, виготовлених із сировинних сумішей: 1 – вапняно-піщаної (0,8 МПа – 8 год), 2 – вапняно-кремнеземної (0,6 МПа – 6 год), 3 – вапняно-кремнеземної з добавкою 2 % розчину AlCl_3 .

Результати диференціально-термічного аналізу представлені на рис. 3.

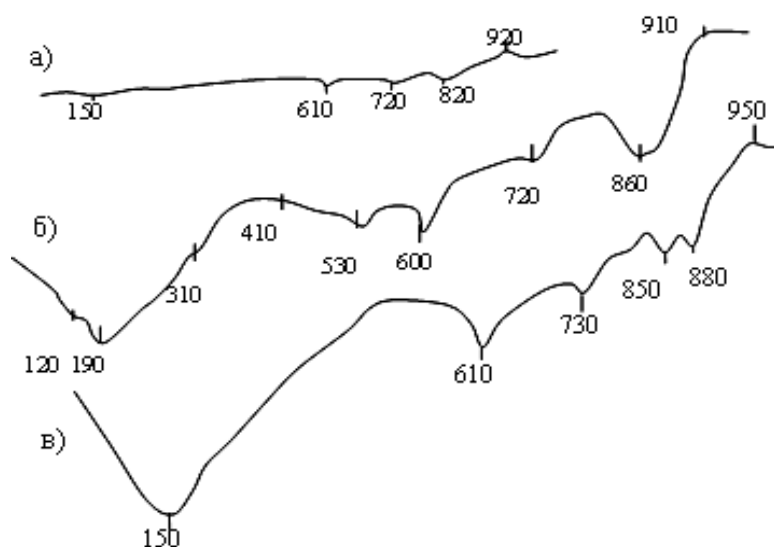


Рис. 3 – Диференційно-термічні криві зразків силікатного матеріалу, виготовленого із сировинних сумішей: а – вапняно-піщаної (0,8 МПа – 8 год), б – вапняно-кремнеземної (0,6 МПа – 6 год), в – вапняно-кремнеземної з добавкою 2 % розчину $AlCl_3$.

На термограмі вапняно-піщаного зразка ендотермічні ефекти відповідають: процесу дегідратації частково закристалізованого C_2SH_2 – при 150 °С; при 610 °С відбувається поліморфне перетворення β -кварцу в α -кварц, на ефект накладається ефект дегідратації гілебрандиту $C_2SH(B)$; ефект при 720 °С відповідає дегідратації $C_2SH(C)$; ефект при 820 °С – дисоціації кальциту. При температурі 920 °С спостерігається слабо виражений екзотермічний ефект розкладання $CSH(B)$.

Термограма зразка на вапняно-кремнеземному в'язучому, виготовлених при знижених параметрах гідротермальної обробки має ряд відмінностей: збільшується глибина та ширина ендотермічного ефекту при температурі 120 °С, що вказує на зростання кількості продуктів гідратації в гелевій фазі, ендоефект при 190 °С відповідає тобермориту. З'являються ендоефекти при 410 – 420 та при 510 – 530 °С, які можна пояснити ступінчастою дегідратацією $C_2SH(A)$. На ефект при 530 °С може накладатися дегідратація $Ca(OH)_2$. Результати аналізу термограми добре пояснюють малі значення міцності вапняно-силікатних зразків при зниженні технологічних параметрів автоклавовання.

Відмінністю кривої ДТА зразка, виготовленого з добавкою розчину $AlCl_3$, є значна глибина ендоефекту при 150 °С, що вказує на збільшення кількос-

ті тоберморитоподібного $C_2SH(II)$.

Спостерігається поглиблення ефекту $C_2SH(C)$ при $730\text{ }^\circ\text{C}$, сам ефект зміщується в бік зростання температури, що вказує на більшу кристалічність гідросилікату. Особливістю термограми є наявність ендоефекту при $850\text{ }^\circ\text{C}$, який можна ідентифікувати з ксонотлітом. Збільшення висоти екзотермічного ефекту $CSH(B)$ та зміщення його температури з 930 до $950\text{ }^\circ\text{C}$ вказує на збільшення кількості даного гідросилікату.

Таким чином аналіз кривої ДТА зразка, виготовленого з добавкою розчину $AlCl_3$ при знижених параметрах автоклавування, виявив зростання кількості та ступеню кристалічності як низькоосновних, так і високоосновних гідросилікатів, що пояснює різке зростання міцності.

На рис. 4 представлені результати петрографічних досліджень, позначення на рисунку відповідають фазам: 1 – кварц (зерна піску); 2, 3 – маса, що зв'язує (містить суміш гідросилікатів кальцію, кальцит, можливо портландит); 4 – пори; 5 – кристали $C_2SH(A)$; 6 – $CSH(B)$; 7 – кристали кальциту $CaCO_3$.

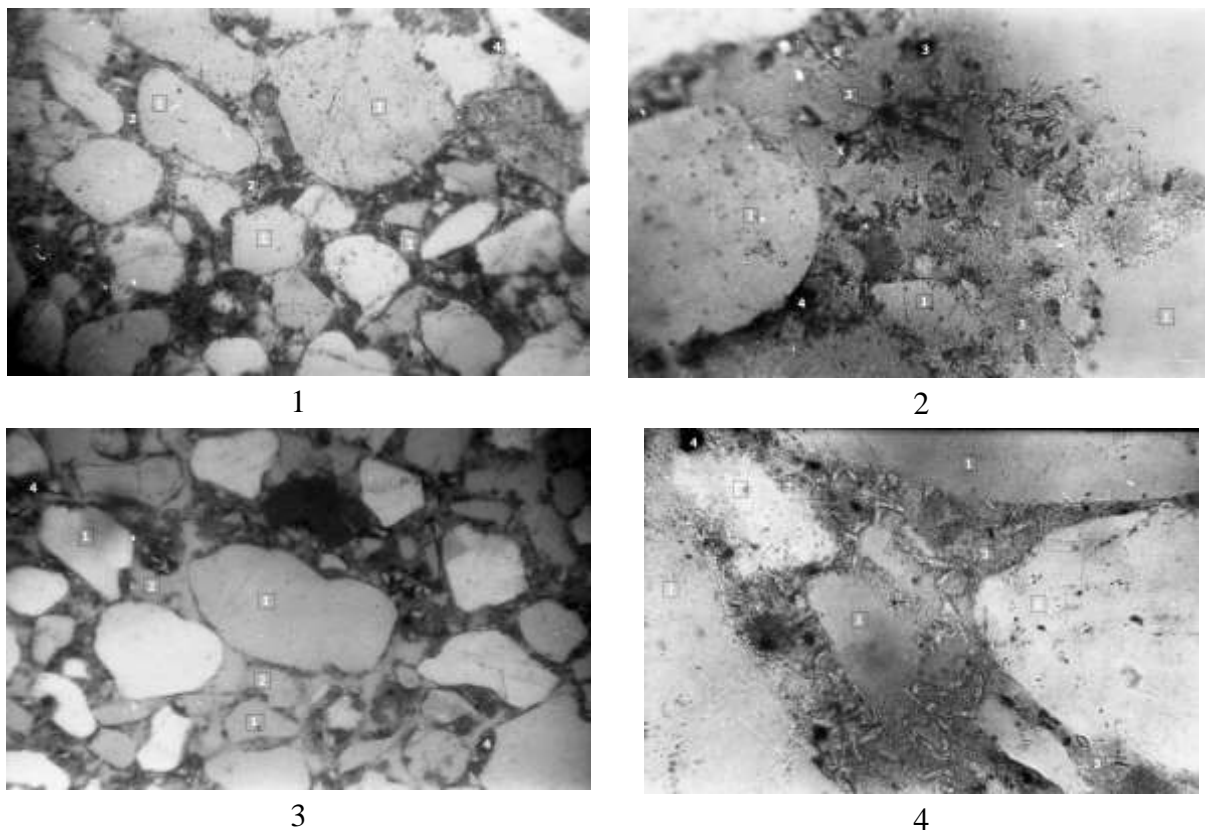


Рис. 4 – Мікроструктура та субмікроструктура зразків силікатного матеріалу: 1, 2 – фото вапняно кремнеземних зразків; 3, 4 – фото зразків з добавкою $AlCl_3$ (збільшення: фото 1, 3 – у 115 разів, фото 2, 4 – у 512 разів).

Відомо, що структура дисперсних матеріалів, в тому числі і силікатної цегли, є багаторівневою, яка складається із структурних елементів мезо-, мікро- та субмікрорівнів, також виділяють надмолекулярний рівень [9].

У представлених зразках мезоструктури (рис. 4-1, 4-3) визначають великі зерна піску (переважно кварцу круглої, овальної форми), крім кварцу зустрічаються одиничні зерна польових шпатів (плагіоклазів), глауконіту, циркону та інших мінералів – домішок у піску. Структуру мікрорівню визначають частки високодисперсного кремнезему, субмікрорівню – гідратовані продукти взаємодії вапна та кремнезему.

В мікроструктурі вапняно-кремнеземного зразка (розмір часток високодисперсного кремнезему від $4 \cdot 10^{-6}$ до $8 \cdot 10^{-6}$ м) границі зерен піску «розмиті» за рахунок того, що на них утворились продукти гідратації, перехід між частками уявляється неперервним, що вказує на високу активність кремнезему. Іноді в масі, що зв'язує, спостерігаються тріщини до 40 мкм шириною і пори розміром до 40 – 60 мкм.

Мікроструктура зразка з розчином $AlCl_3$ має ряд відмінностей: «розмитість» границь часток відсутня, чітко розрізняються межі між зернами піску та продуктів гідратації. За складом схожий з попереднім зразком, але має деякі відмінності: в масі, яка зв'язує, розрізняються безбарвні подовжені ізотропні призматичні кристали розміром до 60×7 мкм, імовірно $CSH(B)$, які іноді утворюють радіально-променисті зростки – «зірочки». Присутні $C_2SH(A)$ та дрібні подовжені призми тоберморита довжиною до 20 мкм. Маса, що зв'язує, складається з портландиту (до 4 мкм) та кальциту в окремих зернах (до 20 мкм) та агрегатах. Наявні тріщини до 45 мкм шириною та пори з розміром до 40 – 80 мкм. Збільшення кількості пор свідчить про локальні ущільнення в місцях утворення контактів між заповнювачем та новоутвореннями. Приблизний вміст компонентів в масі, що зв'язує, у зразках, об. %:

- на вапняно-кремнеземному в'язучому $Ca(OH)_2$ – від 30 до 35, $CaCO_3$ – від 15 до 20, $C_2SH(A)$ – від 25 до 30, тоберморита – біля 10, $CSH(B)$ – біля 10;

- на такому ж в'язучому з добавкою розчину $AlCl_3$: відмінність полягає в меншій кількості $C_2SH(A)$ – біля 10 та в майже втричі більшому вмісті $CSH(B)$ – від 25 до 35.

На основі комплексу фізико-хімічних досліджень можна сказати, що результати різних методів аналізу добре збігаються між собою, у всіх зразках

силікатного матеріалу виявлені як низькоосновні, так і високоосновні гідросилікати кальцію, причому міцність зразків зростає зі збільшенням їх кількості та закристалізованості, міцність зростає при збільшенні вмісту низькоосновних $\text{CSH}(\text{B})$, тобто морити, у зразках з розчином AlCl_3 спостерігається ефект армування структури голчастими кристалами ксонотліту.

Відмінністю зразків з добавкою 2 % розчину AlCl_3 є наявність високовалентних катіонів Al^{3+} , які специфічно адсорбуються на потенціалвизначальних гідроксид-іонах OH^- поверхні піщаних зерен, що веде до перезарядження їх поверхні з негативної на позитивну, що запобігає утворенню поверхневого гексагонального портландиту. Як наслідок, розчинене вапно утворює з частками кремнезему зародки високоосновних гідросилікатів кальцію, особливістю структури яких є належність групи OH^- кальцій-октаедрам [10]. Специфічна адсорбція катіонів Al^{3+} не може відбутися на гідроксид-іоні, що пояснюється більшою величиною сили відштовхування від катіону Si^{4+} , порівняно з силою тяжіння до іону OH^- . У зв'язку з вищенаведеним, утворенню низькоосновних гідросилікатів кальцію ніщо не перешкоджає, а утворення високоосновних ускладнюється. Між частками зерен піску з перезарядженою на позитивну поверхнею та частками гідросилікатів кальцію з негативним електроповерхневим потенціалом, утворюються міцні електрогетерогенні контакти. Рівноважний електроповерхневий потенціал низькоосновних гідросилікатів кальцію ($-0,37$ В) має втричі більший за абсолютним значенням порівняно з високоосновними ($-0,11$ В), що обумовлює різке зростання міцності зразків з добавкою Al^{3+} з 19 до 38 МПа при енергозберігаючих параметрах автоклавування [11].

Висновки.

- Забезпечено отримання зразків силікатної цегли високої міцності (38 МПа) при енергоефективних параметрах автоклавування (тиск пари в автоклаві – 0,6 МПа, час витримки зразків – 6 год.);
- Встановлено, що збільшення щільності структури та міцності зразків силікатної цегли при зниженні технологічних параметрів гідротермальної обробки на 0,2 МПа та на 2 год. реалізується за рахунок модифікації сировинної суміші добавкою відходу помольних тіл та 2 % розчину AlCl_3 , яка оказує комплексну дію на процеси фазо- та структуроутворення;

- Встановлено, що застосування комплексної добавки сприяє утворенню більшої кількості низькоосновних гідросилікатів кальцію з додатковим ефектом армування структури голкоподібними кристалами ксонотліту;

- Встановлено механізм дії добавки $AlCl_3$, який полягає в специфічній адсорбції катіонів Al^{3+} на поверхні зерен піску, що виключає утворення поверхневого портландиту на них. Адсорбція Al^{3+} запобігає розвитку зародків високоосновних гідросилікатів кальцію і сприяє кристалізації низькоосновних, що забезпечує високу міцність отриманих зразків силікатної цегли.

Список літератури: 1. Кузнецова Т.В. Физическая химия вяжущих материалов: учебник для хим.-технол. спец. вузов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с. 2. Плуґін А.А. Колоїдна хімія та фізико-хімічна механіка як основа виробництва ресурсозберігаючих мінеральних в'язучих речовин та високоефективних композиційних матеріалів на їх основі / [А.А. Плуґін, А.М. Плуґін, О.С. Кагановський, О.В. Градобоев] // Збірн. наук. праць УкрДАЗТ – 2013. – Вип. 138. – С. 7 – 19. 3. Плуґін А.А. Долговечность бетона и железобетона в обводненных сооружениях: Коллоидно-химические основы: дисс. ... д-ра техн. наук / А.А. Плуґін. – Х.: УкрГАЗТ, 2005. – 442 с. 4. Плуґін А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [А.Н. Плуґін, А.А. Плуґін, Л.В. Трикоз и др.]; под ред. А.Н. Плуґина. – К.: Наук. думка, 2011. – Т. 1: Коллоидная химия и физико-химическая механика цементных бетонов. – 2011. – 331 с. 5. Плуґін А.Н. Основы теории твердения, прочности, разрушения и долговечности портландцемента, бетона и конструкций из них: в 3-х т. / [А.Н. Плуґін, А.А. Плуґін, О.А. Калинин и др.]; под ред. А.Н. Плуґина. – К.: Наук. думка, 2012. – Т. 2: Теория твердения портландцемента. – 2012. – 224 с. 6. Бутт Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Раинович. – М.: Госстройиздат, 1969. – 232 с. 7. Горшков В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.П. Савельев. – М.: Высшая школа, 1981. – 335 с. 8. Берг Л.Г. Введение в термографию / Л.Г. Берг. – М.: Наука, 1969. – 395 с. 9. Шейкин А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е. Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. – М.: Стройиздат, 1979. – 344 с. 10. Илюхин В.В. Гидросиликаты кальция. Синтез монокристаллов и кристаллохимия / [В.В. Илюхин, В.А. Кузнецов, А.Н. Лобачев, В.С. Бакмутов]. – М.: Наука, 1979. – 184 с. 11. Плуґін А.М. Фізико-хімічна механіка будівельних матеріалів і конструкцій: навч. посібн. у 2 ч. / А.М. Плуґін, Л.В. Трикоз, А.А. Плуґін. – Х.: ХарДАЗТ, 1999. – Ч. 2. – 1999. – 134 с.

Referens: 1. Kuznetsova T.V. Fizicheskaya himiya vyazhushchih materialov: uchebnyk dlya him.-tehnol. spets. vuzov / T.V. Kuznetsova, I.V. Kudryashov, V.V. Timashev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1989. – 384 p. 2. Pluhin A.A. Koloidna khimiia ta fizyko-khimichna mekhanika yak osnova vyrobnytstva resursozberihaiuchykh mineralnykh viazhuchykh rehovyn ta vysokoefektyvnykh kompozytsiinykh materialiv na yikh osnovi / [A.A. Pluhin, A.M. Pluhin, O.S. Kahanovskyi, O.V. Hradoboiev] // Zbirn. nauk. prats UkrDAZT. – 2013. – Vyp. 138. – P. 7 – 19. 3. Plugin A.A. Dolgovechnost betona i zhelezobetona v obvodnennyih sooruzheniyah: Kolloidno-himicheskie osnovyi: diss. ... d-ra tehn. nauk / A.A. Plugin. – Kharkov: UkrGAZhT, 2005. – 442 p. 4. Plugin A.N. Osnovy teorii tverdeniya, prochnosti, razrusheniya i dolgovechnosti portlandtsementa, betona i konstruktsiy iz nih: in 3 vol. / [A.N. Plugin, A.A. Plugin, L.V. Trikoz et al.]; pod red. A.N. Plugina. – Kiev: Nauk. dumka, 2011. – Vol. 1: Kolloidnaya himiya i

fiziko-himicheskaya mehanika tsementnyih betonov. – 2011. – 331 p. **5.** *Plugin A.N.* Osnovy teorii tverdeniya, prochnosti, razrusheniya i dolgovechnosti portlandtsementa, betona i konstruktsiy iz nih: in 3 vol. / [A.N. Plugin, A.A. Plugin, O.A. Kalinin et all.]; pod red. A.N. Plugina. – Kyiv: Nauk. dumka, 2011. – Vol. 2: Teoriya tverdeniya portlandtsementa. – 2012. – 224 p. **6.** *Butt Yu.M.* Tverdenie vyazhuschih pri povyishennyih temperaturah / Yu.M. Butt, L.N. Rashkovich. – Moscow: Gosstroyizdat, 1969. – 232 p. **7.** *Gorshkov V.S.* Metody fiziko-himicheskogo analiza vyazhuschih veschestv / V.S. Gorshkov, V.V. Timashev, V.P. Savelev. – Moscow: Vysshaya shkola, 1981. – 335 p. **8.** *Berg L.G.* Vvedenie v termografiyu / L.G. Berg. – Moscow: Nauka, 1969. – 395 p. **9.** *Sheykin A.E.* Struktura i svoystva tsementnyih betonov / A.E. Sheykin, Yu.V. Chehovskiy, M.I. Brusser. – Moscow: Stroyizdat, 1979. – 344 p. **10.** *Ilyuhin V.V.* Gidrosilikaty kaltsiya. Sintez monokristallov i kristallohimiya / V.V. Ilyuhin, V.A. Kuznetsov, A.N. Lobachev, V.S. Bakmutov. – Moscow: Nauka, 1979. – 184 p. **11.** *Pluhin A.M.* Fizyko-khimichna mekhanika budivelnnykh materialiv i konstruktsii: navch. posibn. in 2 ch. / A.M. Pluhin, L.V. Trykoz, A.A. Pluhin. – Kharkiv: KharDAZT, 1999. – Ch. 2. – 1999. – 134 p.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 25.10.14

УДК 666.9.015.42:666.971.3

Вплив добавки розчину алюміній (III) хлориду на гідратацію вапняно – кремнеземної суміші при енергозберігаючих технологічних параметрах автоклавування. Частина 2. дослідження механізму процесів гідратації в силікатній суміші з комплексною добавкою відходу помольних тіл та алюміній (III) хлориду / С.О. Кисельова // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. - № XX (XXX). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. XX – XX. – Бібліогр.: 11 назв. – ISSN.

Исследованы закономерности процессов гидратации в модифицированных известково-кремнеземистых смесях. В данной части статьи рассмотрено влияние комплексной добавки на основе отхода мелющих тел и раствора алюминий (III) хлорида на процессы фазообразования и формирования микроструктуры силикатного материала. Представлены результаты рентгенофазовых, дифференциально-термических и петрографических исследований. На основе проведенных исследований установлено, что применение комплексной добавки приводит к образованию большего количества низкоосновных гидросиликатов кальция и обеспечивает формирование плотной структуры силикатного материала. Разработан механизм действия добавки раствора $AlCl_3$, в соответствии с которым, катионы алюминия Al^{3+} адсорбируются поверхностью зерен песка, что препятствует формированию фаз высокоосновных гидросиликатов кальция и способствует кристаллизации низкоосновных. На основе разработанной комплексной добавки получены образцы силикатного кирпича высокой прочности при энергоэффективных технологических параметрах автоклавирования.

Ключевые слова: силикатный кирпич, гидросиликаты кальция, добавка, раствор, фазообразование, структура, энергосбережение

UDC 666.9.015.42:666.971.3

The influence of aluminium (III) chloride solution additive on the hydration of lime-silica mixture under energy-saving technological parameters of autoclave processing. Part 2. The investigation of hydration process mechanism in silicate mixture with complex additive of waste substanc-

es of grinding bodies and aluminium (III) chloride / *S.A. Kiseleva* // Visnyk NTU "KhPI" – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnologiya ta ecolohiya). – P. XX – XX. – Bibliogr.: 11 names. – ISSN.

Regularities of hydration processes in modified lime-silica mixtures have been investigated. The influence of a complex additive based on the waste of grinding bodies and aluminum (III) chloride solution on phase formation processes and silicate material microstructure formation has been considered in the given part of the article. The results of X-ray phase, differential-thermal and petrographic investigations have been presented. The fact that the application of a complex additive leads to the formation of a larger quantity of low-basic calcium silicate hydrate and provide the formation of a dense structure of silicate material has been determined. The mechanism of action of $AlCl_3$ solution additive in accordance with which cations of Al^{3+} aluminium are absorbed by the surface of sand grains that prevent from the formation of high-basic calcium hydrosilicates and assists in the formation of low-basic ones has been developed. Samples of a high-strength calcium-silicate brick have been obtained under power efficient process-dependent parameters of autoclaving on the base of the developed complex additive.

Keywords: calcium-silicate brick, calcium hydrosilicate, additive, solution, phase-formation, structure, energy-saving.

Зміст

1.	Н.А. БЛИНКОВ, А.Н. БУТЕНКО, В.И. БУЛАВИН, В.В. РЕЗНИЧЕНКО О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ОСОБЕННОСТЯХ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ВОДЫ ИЗ СЛАБОПОЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ ТВЁРДЫМИ АДСОРБЕНТАМИ	3
2.	Л.Ж. ГОРОБЕЦ, Н.С. ПРЯДКО, К.А. ЛЕВЧЕНКО, Т.Ю. МАШКОВА, И.В. ВЕРХОРОБИНА ВОЗМОЖНОСТИ АКУСТИЧЕСКОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ ГРАНУЛОМЕТРИИ ЧАСТИЦ ПРИ СТРУЙНОМ ИЗМЕЛЬЧЕНИИ	10
3.	Е.Б. ДАЙНЕКО РАЗРАБОТКА МАСС НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ЭЛЕКТРОТЕХНИЧЕСКОГО ФАРФОРА	19
4.	К.Ю. ДЕЙНЕКА АВТОКОЛИВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ ПОДРІБНЕННЯ В БАРАБАННИХ МЛИНАХ	24
5.	О.Г. ДРЮЧКО, Д.О. СТОРОЖЕНКО, Н.В. БУНЯКІНА, І.О. ІВАНИЦЬКА ХІМІЧНА ВЗАЄМОДІЯ І ФАЗОУТВОРЕННЯ У НІТРАТНИХ ВОДНО-СОЛЬОВИХ СИСТЕМАХ РІДКІСНОЗЕМЕЛЬНИХ ЕЛЕМЕНТІВ І ЛІТІЮ	29
6.	В.А. ЗАВАДСКИЙ ТЕЛЕМЕДИЦИНА ДЛЯ ОХРАНЫ ТРУДА И ПРОФИЛАКТИКИ ПРОФЕССИОНАЛЬНЫХ ЗАБОЛЕВАНИЙ	37
7.	М.В. КАЛИНИНА, Л.В. МОРОЗОВА, Т.Л. ЕГОРОВА, Н.Ю. КОВАЛЬКО, О.А. ШИЛОВА СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ	41
8.	Л.С. КОЦ, Н.Ф. ЛЕСНЫХ, Г. КЛИНКЕНБЕРГ, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО НОВЫЕ МЕТОДЫ ТЕСТИРОВАНИЯ БИОУСТОЙЧИВОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ	45
9.	О.О. МИРШАВКА, О.С. ХОМЕНКО, В.В. КОЛЄДА, В.С. ТАРАН ОСОБЛИВОСТІ ВПЛИВУ ГЛИНИСТИХ МАТЕРІАЛІВ РІЗНИХ РОДОВИЩ УКРАЇНИ НА ВЛАСТИВОСТІ КЛІНКЕРНОЇ КЕРАМІКИ	53
10.	В.П. НАДУТЫЙ, В.Ф. ЯГНЮКОВ, И.В. ЯГНЮКОВА АНАЛИЗ ЗАВИСИМОСТИ ВИБРОУСКОРЕНИЙ РАБОЧИХ ОРГАНОВ ГРОХОТА ОТ ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОСТИ РАЗНОНАПРАВЛЕННЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ ИМПУЛЬСОВ	60
11.	Ю.В. НАУМЕНКО КОНЦЕПЦІЯ РАЦІОНАЛЬНОЇ ОРГАНІЗАЦІЇ ПРОЦЕСІВ ТОНКОГО ПОДРІБНЕННЯ В БАРАБАННИХ МЛИНАХ	71
12.	Н.Д. ОРЛОВА РАСЧЁТ ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ ВИБРАЦИОННОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И СМЕШЕНИЯ ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ СМЕСЕЙ	78
13.	В.В. ПІСЧАНСЬКА, І.А. АЛЕКСЄЄНКО ВПЛИВ МЕХАНОАКТИВАЦІЇ МАТРИЧНОГО КОМПОНЕНТУ НА ВЛАСТИВОСТІ ПЕРИКЛАЗОВОГО БЕТОНУ	85
14.	В.Д. РУДЬ, Т. Н. ГАЛЬЧУК, Т. Є. БОЖКО ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕХНОЛОГІЇ ВІБРАЦІЙНОГО ПОДРІБНЕННЯ	92

15. **М.И. РЫЩЕНКО, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, М.Ю. ЛИСЮТКИНА**
 ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
 КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С
 АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ 98
16. **Г.Д. СЕМЧЕНКО, Д.А. БРАЖНИК, В.В. ПОВШУК, Н.В. ЄВДОКИМОВА,
 О.Є. СТАРОЛАТ, А.О. ЛИТОВЧЕНКО,**
 ВИЯВЛЕННЯ СПІВІСНУВАННЯ Ni та NiO З КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМИ
 Ni – Mg – O – C 105
17. **Г.Д. СЕМЧЕНКО, Л.А. АНГОЛЕНКО, А.С. КАТЮХА, С.В. РОСТОВСКАЯ,
 Н.Ю. КОБЕЦ**
 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В КОМПОЗИЦИЯХ Al₂O₃ – SiC – C –
 ВОЛОКНО – ПЛАСТИФИКАТОРЫ ПРИ НАГРЕВАНИИ ДО 1000 °C 113
18. **О.О. СЕРЬОГІН, О.О. ОСЬМАК, А.В. БАШТА**
 ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ОСНОВИ ПРОЕКТУВАННЯ ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ
 ТЕРМОХІМІЧНОЇ КОНВЕРСІЇ СУМІШЕЙ БІОТЕХНІЧНИХ ВІДХОДІВ 122
19. **М.І. СОКУР, Л.М. СОКУР, І.М. СОКУР**
 РОЗРОБКА І ДОСЛІДЖЕННЯ ВІДЦЕНТРОВО-УДАРНОЇ ДРОБАРКИ З
 ДЕМПФУЮЧОЮ ГІДРОСТАТИЧНОЮ ОПОРОЮ РОЗГОННОГО РОТОРА 128
20. **Д.А. СТРАТИЙЧУК, В.З. ТУРКЕВИЧ, Т.В. КОЛАБЫЛИНА,
 А.С. ОСИПОВ, Т.И. СМЕРНОВА**
 ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА ПОЛУЧЕНИЕ МЕЛКОДИСПЕРСНЫХ
 КОМПОЗИТОВ В СИСТЕМЕ C_{АЛМ} – Ti₄WC₅ 136
21. **Л.Е. ТРОФИМОВА, Н.Б. УРЬЕВ**
 ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В
 ДИСПЕРСНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТОПОЛОГИЧЕСКОГО
 ПОДХОДА 141
22. **В.В. ЦОВМА, Л.П. ЩУКІНА, Г.В. ЛІСАЧУК**
 РЕСУРСОЗАОЩАДЖУЮЧА ТЕХНОЛОГІЯ ФАСАДНОЇ КЕРАМІКИ ІЗ
 ЗАСТОСУВАННЯМ ТОНКИХ ВІДХОДІВ ВУГЛЕЗБАГАЧЕННЯ 147
23. **В.П. ШВЕЦЬ**
 ДОСЛІДЖЕННЯ ОДНОРІДНОСТІ СТРУКТУРИ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ 155
24. **А.М. ШЕВЕЛЁВА**
 ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЯ И ТВЕРДЫХ ЧАСТИЦ,
 ИСТЕКАЮЩИХ В ПЛОСКИЙ КАНАЛ МОДЕЛИ ГАЗОСТРУЙНОГО
 ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯ 160
25. **Є.В. ШТЕФАН, Д.В. РИНДЮК**
 ГРАНУЛЮВАННЯ ДИСПЕРСНИХ МАТЕРІАЛІВ В УМОВАХ КОНТАКТНОГО
 ТЕРТЯ З РОБОЧИМИ ОРГАНАМИ МАШИН 167
26. **С.О. КИСЕЛЬОВА**
 ВПЛИВ ДОБАВКИ РОЗЧИНУ АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ НА ГІДРАТАЦІЮ
 ВАПНЯНО – КРЕМНЕЗЕМНОЇ СУМІШІ ПРИ ЕНЕРГОЗБЕРІГАЮЧИХ
 ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРАХ АВТОКЛАВУВАННЯ.
 ЧАСТИНА 2. ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ПРОЦЕСІВ
 ГІДРАТАЦІЇ В СИЛІКАТНІЙ СУМІШІ З КОМПЛЕКСНОЮ ДОБАВКОЮ
 ВІДХОДУ ПОМОЛЬНИХ ТІЛ ТА АЛЮМІНІЙ (III) ХЛОРИДУ 173

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ

«ХПІ»

Збірник наукових праць

Серія:

Хімія, хімічна технологія та екологія

№ 52 (1094)

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

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск канд. техн. наук Г.Б. Обухова

***АДРЕСА РЕДКОЛЕГІЇ:** 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПІ»*

Кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей

Тел. (057) 707-60-51, e-mail: szelentcov@mail.ru

Обл.-вид. № 95-14

Підп. до друку 24.11.2014 р. Формат 60×84 1/16.

Гарнітура Times New Roman. Папір офсетний.

Друк – різнограф. Ум. друк. аркушів 10,4

Наклад 300 прим. Зам. 801374. Ціна договірна.

Видпвничий центр НТУ «ХПІ». Свідоцтво про державну реєстрацію суб'єкта видавничої справи ДК № 3657 від 24.12.2009 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у ТОВ «ПЛАНЕТА-ПРИНТ»

61002, Харків, вул. Фрунзе, 16

ЄДРПОУ 312531 від 19.12.2000 р.