

CHEMICAL BULLETIN

2018, Tom 1, № 1

CHEMICAL BULLETIN

Главный редактор журнала:
кандидат химических наук,
доцент

Шачнева Евгения
Юрьевна

Редакционная коллегия по основным направлениям работы журнала:
Айзенштадт Аркадий Михайлович (РФ, г. Архангельск) – доктор химических наук, профессор
Алоев Владимир Закиевич (РФ, г. Нальчик) – доктор химических наук, профессор
Elean Issa Jamal Issa (Палестина, г. Вифлием) – доктор философии (Ph. D.), доцент
Лесовик Валерий Станиславович (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Mahmoud Shakarnah (Палестина, г. Вифлеем) – доктор философии (Ph. D.)
Оробинская Валерия Николаевна (РФ, г. Пятигорск) – кандидат технических наук, доцент
Потапов Алексей Алексеевич (РФ, г. Иркутск) – доктор химических наук, кандидат физико-математических наук, профессор
Пухаренко Юрий Владимирович (РФ, Санкт-Петербург) – доктор технических наук, профессор
Строкова Валерия Валерьевна (РФ, г. Белгород) – доктор технических наук, профессор
Фишер Ханс-Бертрам (Германия, г. Веймар) – Dr.-Ing.
Хентов Владимир Яковлевич (РФ, г. Новочеркасск) – доктор химических наук, профессор

Адрес редакции, издателя:

308012,

г. Белгород, ул. Костюкова 46

E-mail: alfimovan@mail.ru

Сайт: <http://chemicalbulletin.bstu.ru>

Подписано к публикации

2 января 2018 года

© *Chemical Bulletin*, 2018

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Шульпекоев А.М., Лепакоев О.К., Радиевская Н.И.**
ФАЗО - И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ В ПРОЦЕССЕ СВЧ 4
- Арбузова А.А., Вотяков М.А.**
ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ АРМИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА В СТРУКТУРЕ
ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТОГО ПРОКЛАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ 12
- Дахно А.В., Смирнов Ю.П., Машков А.В., Потапенко О.В.**
К ОЦЕНКЕ ВЕЛИЧИНЫ ДИФФУЗИОННЫХ ПОТЕРЬ ХЛАДАГЕНТА ЧЕРЕЗ
РЕЗИНОВУЮ КАМЕРУ – ОБОЛОЧКУ 18

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

- Шачнева Е.Ю., Хентов В.Я.**
СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННОГО
ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА 27
- Винокуров В.А., Канцеров П.Н.**
ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЖИДКОСТЕЙ В ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ 37
- Хентов В.Я., Шачнева Е.Ю., Семченко В.В.**
О СВЯЗИ ЛИКВАЦИИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ 41

ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

*Шульпеков А.М., кандидат технических наук,
Лепакова О.К., кандидат технических наук,
Радишевская Н.И., кандидат технических наук,
Томский научный центр СО РАН*

ФАЗО - И СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ TiO_2 -AL-C В ПРОЦЕССЕ СВС

Аннотация: целью работы являлось разработки более простых и дешевых методов получения материалов на основе карбида титана, перспективных для использования в высокотемпературных электронагревателях.

Для этого методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза получен композиционный материал на основе карбида титана и оксида алюминия с использованием в качестве исходных компонентов оксида титана, алюминия и сажи. Установлено, что основными стадиями процесса синтеза являются плавление исходных оксида титана и алюминия, восстановление оксида титана алюминием, взаимодействие продукта восстановления оксида титана с углеродом. Протекание побочной реакции восстановления оксида титана углеродом может служить причиной образования нестехиометрического карбида титана.

Исследовано добавок углерода, алюминия, титана, марганца циркония никеля и кремния на фазовый состав, микроструктуру, электропроводность продукта синтеза, степень стехиометрии карбида титана. Добавка углерода до 10 мас. % повышает скорость горения исходной смеси, и параметр решетки карбида титана. Добавка углерода и марганца сверх стехиометрии способствует более полному протеканию процесса и позволяет улучшить качество продукта за счет более полного удаления кислорода из карбида титана и повысить удельную электропроводность получаемого композита.

Ключевые слова: самораспространяющийся высокотемпературный синтез, карбид титана, электропроводная керамика.

ВВЕДЕНИЕ

Электропроводящие полимерные покрытия, наполненные порошками тугоплавких соединений титана, таких, например, как карбид, нитрид, карбонитрид, карбосилицид, находят большое применение в качестве пленочных электронагревателей различного назначения, [1-3] антистатических экранов, электропроводящих клеев, электрических контактов [4] и др. В связи с этим актуальным является задача разработки более простых и дешевых методов получения этих материалов.

Карбид титана обладает рядом полезных свойств: тугоплавкостью, твердостью, жаростойкостью, жаропрочностью, высокой электропроводностью, низкой скоростью испарения, устойчивостью к кислотам и т.д. В связи с этим он применяется в промышленности в качестве твердых сплавов, покрытий, пористых материалов, катализаторов, катодов и т.д. [5]. Такой материал получают, в основном, нагреванием смеси титана или его оксида с углеродом при высоких температурах (около 2000 °С) в течение длительного времени (десятки часов), что требует больших энергетических затрат. Синтез проводят в атмосфере водорода при повышенных мерах безопасности, либо в вакууме с использованием специальных высокотемпературных вакуумных печей. Кроме того, необходима длительная стадия измельчения продукта в специальных мельницах с футеровкой. В послед-

нее время разработан способ получения карбида титана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), который не обладает указанными недостатками [6]. Однако, исходным компонентом при синтезе является дорогостоящий металлический титан. В связи с этим, данная работа посвящена изучению возможности получения электропроводящих материалов на основе карбида титана методом СВС из более дешевого материала – оксида титана. Кроме того, особое внимание уделяется возможности исключения водородной атмосферы и замене ее более безопасной. Ранее был предложен метод получения композита на основе карбида титана методом алюмотермического восстановления оксида титана в присутствии углерода [7]. Но полученный таким способом карбид титана существенно отличается от стехиометрического, содержит значительное количество кислорода, что ухудшает его свойства.

Целью данной работы является разработка СВ-метода синтеза карбида титана по составу приближающегося к стехиометрическому, с наименьшим содержанием примесей и композитов на его основе, изучение механизма образования TiC , а также исследование влияния различных добавок на электропроводность полученных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления реакционной смеси использовали оксид титана TiO_2 , квалификации “Ч.Д.А”, ТУ 6-09-2166-72, сажу марки ПМ-75 ТУ 38-1158-71, алюминий марки АСД-4. Состав исходных веществ рассчитывали по уравнению реакции, учитывая стехиометрические коэффициенты: $3\text{TiO}_2 + 4\text{Al} + 3\text{C} \rightarrow 3\text{TiC} + 2\text{Al}_2\text{O}_3$. Синтез проводили на воздухе и в реакторе постоянного давления в среде аргона при избыточном давлении от 0 до 2 кгс/см². Образцы в виде цилиндров диаметром 10 и 20 мм готовили прессованием порошка исходной смеси в пресс-форме при давлении 70 кгс/см². Идентификацию полученных веществ осуществляли при помощи рентгенофазового анализа на дифрактометре – ДРОН-УМ-1 и инфракрасной спектроскопии в области 1200-400см⁻¹ на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 5700 с использованием приставки диффузного отражения. Содержание и параметры решетки фаз в конечном продукте рассчитывали из рентгенограмм с помощью программы Powder Cell 2.4. Металлографический анализ образцов проводили на оптическом микроскопе Axiovert 200M MAT. Содержание углерода определяли сжиганием образца в токе кислорода при 1250 °С с

последующим кулонометрическим титрованием CO_2 на экспресс-анализаторе АН-7529. Электропроводность образцов цилиндрической формы определяли с помощью двухэлектродной ячейки, подключенной к омметру Ф410.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Эксперимент показал, что горение реакционной смеси происходит в стационарном послыном режиме с образованием в качестве продуктов реакции карбида титана и оксида алюминия. В небольшом количестве присутствует оксид титана в виде рутила или анатаза. Типичная рентгенограмма продуктов реакции приведена на рис. 1. Изучение температурного профиля волны горения показало, что температура максимума составляет ~2200 °С. Это совпадает с расчетной адиабатической температурой горения (2150 °С). За реакционной зоной располагается зона с постоянной температурой около 1700 °С, соответствующая температуре плавления титана и растворов углерода в титане. Установлено, что в процессе синтеза наблюдается интенсивное выделение газов, приводящее в ряде случаев к разрушению образца.

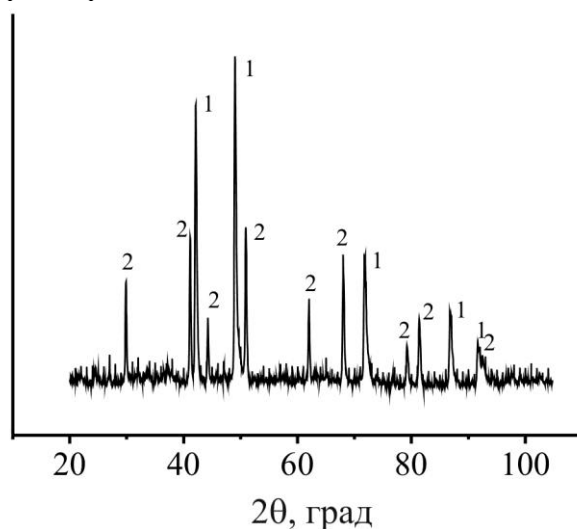


Рис. 1. Рентгенограмма продуктов реакции. Фазы: 1 – TiC , 2 – Al_2O_3

Интенсивность выделения газов можно уменьшить повышением давления аргона в реакторе, однако при давлении его выше 2 кгс/см² горение смеси не происходит. Исследование промежуточных продуктов синтеза методом закалки в воде проводили на образцах диаметром 20 мм. Рентгенофазовый анализ проб в прореагировавшей части образца показал, что дополнительных фаз кроме карбида титана и оксида алюминия не образуется. Параметр решетки карбида титана, образующегося за фронтом горения, ($a=4,3199 \text{ \AA}$) немного больше его значения в месте остановки фронта горения ($a=4,3169 \text{ \AA}$).

Металлографическим методом была исследована микроструктура образца, полученного в результате закалки в воде. Микрофотографии шлифа торцевой части образца в месте остановки фронта горения приведены на рис. 2. На микрофотографиях края образца (рис. 2 а) видны капли практически правильной формы серого цвета. Кроме того, наблюдаются мелкие оплавленные частицы белого цвета, вероятнее всего алюминия, и темные частицы углерода. Крупные частицы “серой фазы” – оксида титана, имеют радиальные трещины, заполненные более темной фазой. На рис. 2 б (область 1) виден процесс образования слоя продукта (темное кольцо) вокруг капли. В области 2 видна мно-

гослойная структура этого кольца. После прохождения фронта горения исходные капли превратились в однородную “серую фазу” с вкраплением

светлой. Эта фаза состоит из множества мелких кристалликов серого цвета, разделенных кристалликами белого цвета.

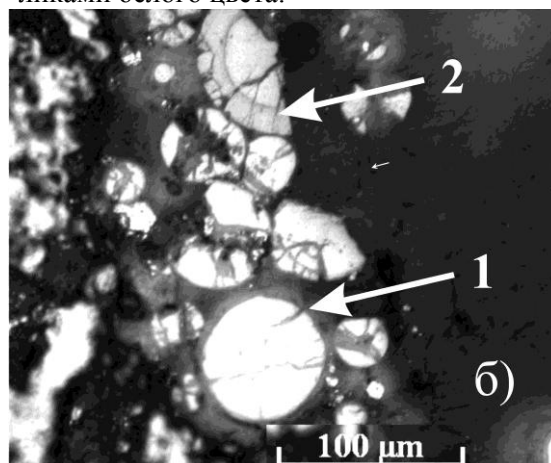
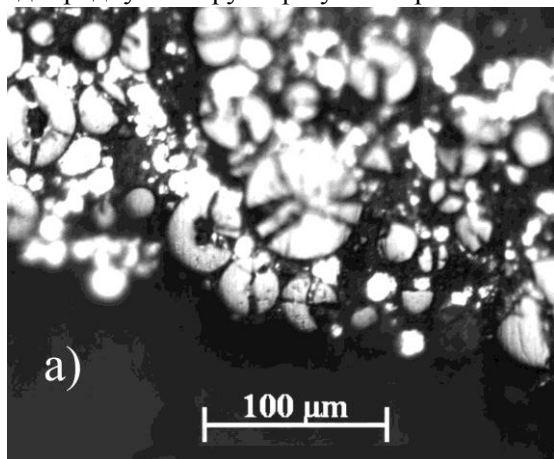


Рис. 2. Микрофотографии шлифа торцевой части образца после закалки.

Согласно ИК-спектроскопическим исследованиям, в спектре продукта, синтезированного из стехиометрической смеси наблюдается серия полос поглощения при 696,9; 628,1; 553,4; 470,9; 426,5 см⁻¹, характерные для α- и θ-фаз Al₂O₃ [9, 10]. На рис. 3 приведен спектр образца оксида алюминия, содержащий, согласно данным РФА, 85 мас. % α-Al₂O₃. Полоса при 858,9 см⁻¹ относится к колебаниям связи OH-Al (колебание OH связи связанной с ионом Al³⁺ в октаэдрической позиции). При 826,7 см⁻¹ полоса поглощения принадлежит

колебанию связи Al_{VI}-O-Al_{VI}, а при 671,8; 641,0; 611,6; 427 см⁻¹ – структурным AlO₆ группам, характерным для α-Al₂O₃. В спектре синтезированного образца наблюдаются те же полосы поглощения, что и у корунда, однако наблюдаемый сдвиг полос в высокочастотную область в интервале 700-500 см⁻¹ свидетельствует о том, что в соединении отсутствует тетраэдрически координированный алюминий – AlO₄, характерный для промежуточных фаз Al₂O₃ [11, 12].

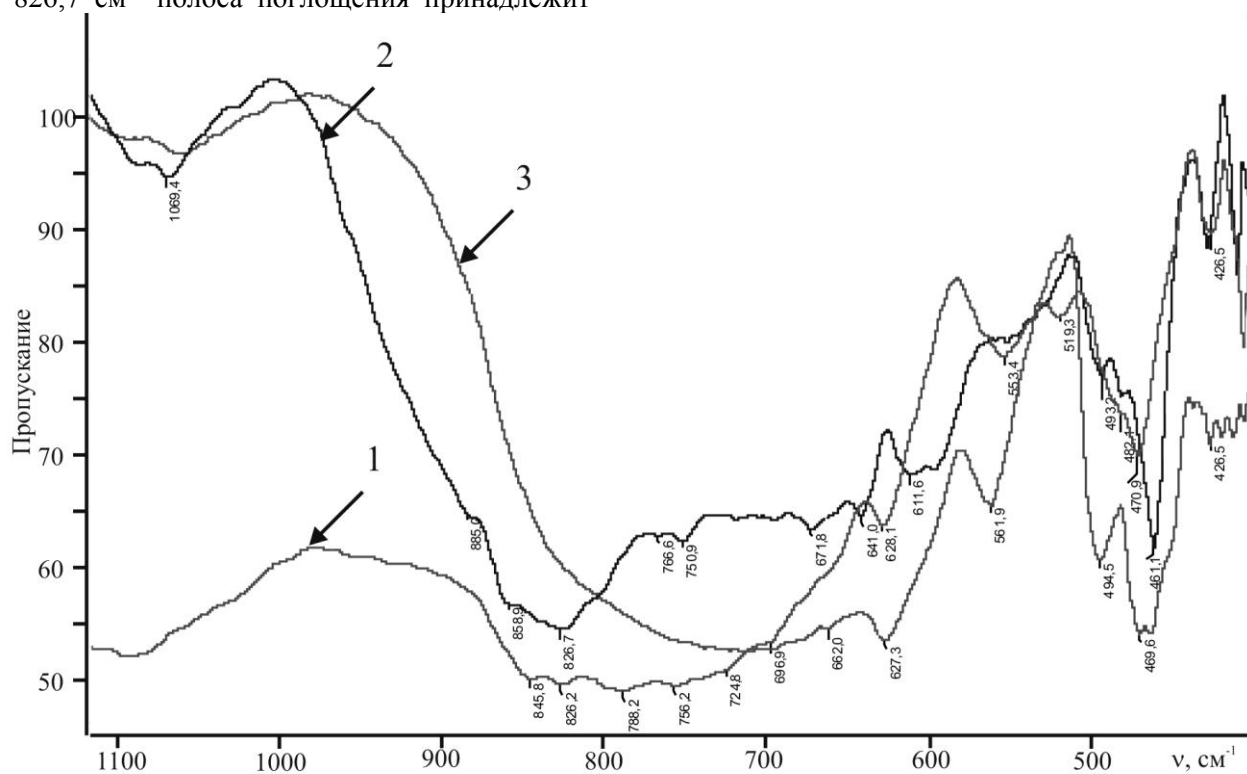


Рис. 3. ИК - спектры продуктов реакции в области 400-1100 см⁻¹, где: 1 – продукт синтеза; 2 – α-Al₂O₃; 3 – «розовый» корунд.

На рис. 3 приведен спектр так называемого «розового корунда», в решетке которого часть ионов алюминия в октаэдрической позиции заменена на ионы Cr^{3+} [8]. Такая замена на более тяжелый ион хрома приводит к сдвигу полос поглощения $662,0 \text{ см}^{-1}$, $627,3 \text{ см}^{-1}$, $561,9 \text{ см}^{-1}$ в низкочастотную область. Аналогичный сдвиг наблюдается и на спектре синтезированного продукта, что свидетельствует о замещении ионов алюминия на ионы титана. Об этом же свидетельствует и наличие полосы поглощения при $519,3 \text{ см}^{-1}$, обусловленной колебаниями связи $\text{Ti-O-Al}_{\text{VI}}$. При $788,2 \text{ см}^{-1}$ наблюдается колебание, сопровождающее связь Ti-O , что говорит о присутствии в образце оксида титана. Характер пика с максимумом при $470,9 \text{ см}^{-1}$ указывает на то, что оксид титана содержится в виде рутила.

Из данных ИК-анализа следует, что часть исходного оксида титана реагирует с образующимся в ходе реакции оксидом алюминия. По-видимому, количество прореагировавшего оксида титана является незначительным и не обнаруживается методом РФА, однако это может быть одной из причин нарушения стехиометрии образующегося карбида титана.

Таким образом, на основании данных металлографии, ИК – спектроскопического, рентгенофазового анализа и результатов изучения температурного профиля реакции можно предложить следующий механизм образования карбида титана.

На первой стадии происходит плавление оксида титана и алюминия, затем углерод диффундирует в оксид титана, а кислород в алюминий. В результате образуется твердый раствор углерода и кислорода в титане. Причем концентрация углерода постепенно повышается, а кислорода уменьшается. По мере насыщения углеродом, температура плавления расплава повышается, и из него выпадают кристаллы карбида титана и оксида алюминия. Частично идут реакции и в газовой фазе, в частности образование оксида углерода. Часть оксида титана растворяется в оксиде алюминия.

Как показали исследования, относительное содержание фаз и параметр решетки карбида титана зависят от условий проведения синтеза. Так, при проведении синтеза для образца диаметром 20 мм было значение параметра решетки карбида титана больше, чем для образца диаметром 10 мм. Это связано с тем, что увеличение диаметра образца уменьшает его теплопотери и способствует более полному протеканию реакции.

Для компенсации потерь углерода, расходуемого на восстановление оксида титана, к стехиометрической смеси добавляли 5, 10, 15, 20 и 50 мас. % сажи. Добавление 10 мас. % сажи приводит к резкому увеличению скорости горения. При дальнейшем добавлении сажи скорость горения уменьшается и при 20 мас. % становится меньше, чем у исходного состава (рис. 4).

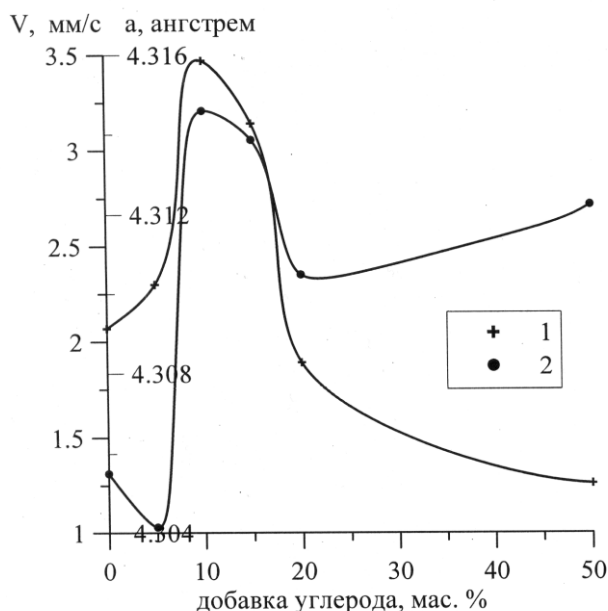


Рис. 4. Влияние добавки углерода на скорость горения (1) и параметр решетки карбида титана (2)

Во время синтеза наблюдается интенсивное выделение газов, при этом образец теряет до 5 мас. % массы при добавке в исходную смесь 10 мас. % углерода. Содержание углерода в образце при этом имеет минимальное значение. Тем не

менее, параметр решетки фазы TiC имеет максимум в этой точке. Содержание примеси оксида титана при этом падает с 2,8 до 0,1 мас. %. Значение удельного электрического сопротивления образцов повышается при увеличении концентрации

углерода в исходной смеси и может служить способом регулирования электропроводности резистивного материала. Видимо, добавка углерода до 10 мас. % приводит к усилению побочной реакции – восстановление оксида титана углеродом и к закономерному повышению скорости распространения фронта. Однако, учитывая, что эта реакция эндотермическая и углерод в большом избытке выступает в качестве разбавителя, температура во фронте падает, что приводит к уменьшению скорости распространения фронта. Уменьшение электропроводности так же легко можно объяснить выделением избытка углерода в межкристаллитном пространстве.

Исследование влияния добавки алюминия (до 15 мас. % сверх стехиометрии) показало, что в данном диапазоне составов не наблюдается образования других фаз кроме карбида титана и корунда. Причем, скорость горения образцов увеличивается прямо пропорционально концентрации алюминия что очевидно, поскольку он является основным восстанавливающим агентом в реакции. Параметр решетки карбида титана так же увеличивается пропорционально повышению содержания алюминия в образце. Однако зависимость электропроводности образцов имеет максимум при концентрации алюминия 10 мас. % сверх сте-

хиометрии. Подобный характер изменения физической величины от состава имеют системы, в которых образуются твердые растворы. Это позволяет предположить, что избыточный алюминий растворяется в карбиде титана.

Для удаления примесей кислорода и алюминия применялись добавки титана, марганца, циркония, кремния, которые активно взаимодействуют с кислородом. Добавка никеля использована в качестве своеобразной «металлической ванны», в которой протекает процесс рекристаллизации карбида титана. Результаты эксперимента показывают, что использование титана, марганца и циркония в количестве 5 масс. % немного снижают скорость горения смеси, т.е. выступают в роли инертного разбавителя. Рентгенофазовый анализ показывает, что никаких дополнительных фаз, в том числе фазы металла, при использовании этих добавок в системе не обнаружено. Добавка никеля приводит к выделению этого металла в виде самостоятельной фазы. С увеличением концентрации никеля выше 10 мас. %, помимо фазы карбида титана и корунда, образуются фазы никеля и, дополнительно Ni_3Al , а в случае добавки кремния - силицида и карбосилицида титана. Это так же подтверждается данными металлографического анализа (рис. 5).

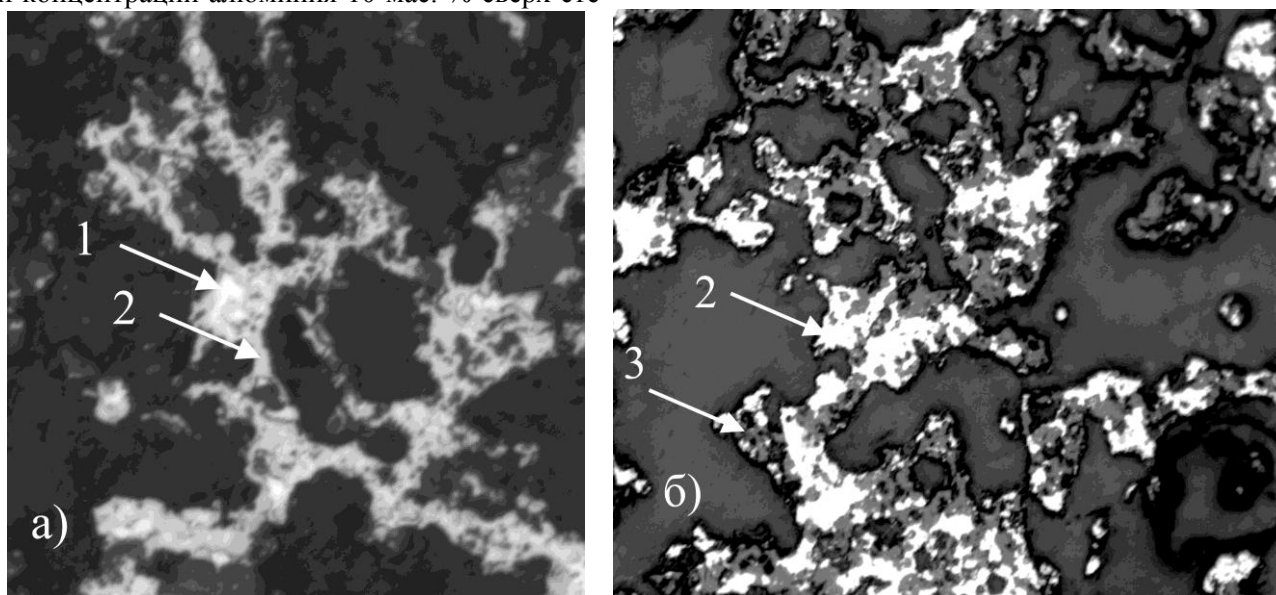


Рис. 5. Микрофотография шлифа образцов с добавкой 5 % никеля (а) и кремния (б). 1 – Ni, 2 – TiC, 3 – TiSi₂.

Из таблицы 1 видно, что наименьшим содержанием карбида титана обладают образцы с добавкой кремния, что связано с образованием побочных

продуктов - силицида и, при содержании кремния выше 5 мас. %, карбосилицида титана.

Таблица 1

Свойства образцов с добавками (5 мас. %)

| добавка | ω (TiC), масс. % | a (TiC), Å | ω (TiO ₂), масс. % | ρ , мкОм·м |
|---------|-------------------------|--------------|---------------------------------------|-----------------|
| Ti | 35,2 | 4,3094 | 0,4 | 810 |
| Mn | 29,2 | 4,313 | н/а* | 354 |
| Zr | 32,8 | 4,3305 | 2,4 | 1417 |
| Ni | 28,4 | 4,3065 | 2,7 | 732 |
| Si | 21,5 | 4,3101 | 3,6 | 920 |

* - не обнаруживается методом РФА.

Эти образцы содержат, кроме того, наибольшее количество непрореагировавшего оксида титана. Следовательно, кремний наименее пригоден в качестве восстановителя. Добавка никеля также не оказала какого-либо существенного влияния на свойства продукта, образцы так же содержат значительное количество оксида титана. В образцах, содержащих цирконий, параметр решетки больше, чем у стехиометрического TiC и наибольшее удельное электросопротивление. Это вероятно связано с внедрением циркония в решетку TiC. Наилучшими характеристиками обладают образцы, содержащие марганец. Параметр решетки TiC близок к значению для стехиометрического соединения, образцы не содержат остаточного оксида титана и имеют наименьшее удельное электросопротивление. Следовательно, в процессе синтеза добавка марганца в наибольшей степени способствует удалению примесного кислорода и позволяет получить продукт с наилучшими свойствами.

ВЫВОДЫ

1. Изучены процессы фазо- и структурообразования в системе TiO₂-Al-C. Установлено, что

основными стадиями процесса являются плавление исходных оксида титана и алюминия, восстановление оксида титана алюминием, взаимодействие продукта восстановления оксида титана с углеродом. Протекание побочной реакции восстановления оксида титана углеродом может служить причиной образования нестехиометрического карбида титана.

2. Добавка углерода сверх стехиометрии способствует более полному протеканию процесса и приводит к увеличению содержания углерода в карбиде титана.

3. Значение удельного электрического сопротивления образцов зависит от вида и концентрации добавки в исходную смесь, что может служить способом регулирования электропроводности получаемого композита.

4. Введение марганца в исходную смесь позволяет улучшить качество продукта за счет удаления кислорода из карбида титана и повысить удельную электропроводность получаемого композита.

Литература

1. Шульпеков А.М., Лямина Г.В., Кальянова Т.В., Лепакова О.К., Максимов Ю.М. Электропроводящие покрытия на основе термостойких соединений титана, полученных методом СВС // Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. №2. С. 3 – 7.
2. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция: пат. 2341839 Рос. Федерация: МПК51 Н01С7/00 / Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Китлер В.Д., Шульпеков А.М., Максимов Ю.М.; заявитель и патентообладатель Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук. № 2007140364/09; заявл. 31.10.2007; опубл. 20.12.2008, Бюл. № 35. 7 с.
3. Электропроводящий композиционный материал, шихта для его получения и электропроводящая композиция: пат. 2390863 Рос. Федерация: МПК51 Н01С 7/00 Н01В 1/00/ Шульпеков А.М., Чухломина Л.Н., Максимов Ю.М.; заявитель и патентообладатель Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук. № 2009115231/09; заявл. 21.04.2009; опубл. 27.05.2010, Бюл. № 15. 8 с.
4. Ишков А.В., Сагалаков А.М. Электропроводность композитов с нестехиометрическими соединениями титана // Письма в ЖТФ, 2006. Т. 32, вып. 9. С. 18 – 22.
5. Кипарисов. С.С., Левинский Ю.В., Петров А.П. Карбид титана: получение, свойства, применение. М.: Металлургия, 1987. 215 с.
6. Концепция развития СВС как области научно-технического прогресса. отв. ред. А.Г. Мержанов. Черноголовка, Территория, 2003. 204 с.
7. Кобяков В.П., Зозуля В.Д., Сичинава М.А., и др. Горение порошковой смеси Fe₂O₃-TiO₂-Al-C в режиме СВС и структура образующихся продуктов // Физика горения и взрыва. 2005. Т. 41, №4. С. 60 – 66.

8. Чапская А.Ю., Радишевская Н.И., Касацкий Н.Г., Лепакова О.К., Голобоков Н.Н., Найбороденко Ю.С., Верещагин В.И. Влияние хромсодержащих добавок на структуру пигментов шпинельного типа // Стекло и керамика. 2007. № 3. С. 19 – 20.
9. Зинюк Р.Ю., Бальков А.Г., Гавриленко И.Б. и др. ИК-спектроскопия в химической технологии. Л.: Химия, 1983. 160 с.
10. Киселева Т.Ю., Новакова А.А., Григорьева Т.Ф., Барина А.П., Ворсина И.А. Механосинтез нанокompозитов корундовая керамика/интерметаллид // Перспективные материалы. 2008. №8. С. 11 – 19.
11. Барабанов В.Ф. Современные физические методы в геохимии. Л.: Издательство ЛГУ, 1990. 391 с.
12. Болдырев А.И. Инфракрасные спектры минералов. М: Недра, 1976. 200 с.

References

1. SHul'pekov A.M., Lyamina G.V., Kal'yanova T.V., Lepakova O.K., Maksimov YU.M. EHлектроprovodyashchie pokrytiya na osnove termostojkih soedinenij titana, poluchennyh metodom SVS // Izvestiya vuzov. Poroshkovaya metallurgiya i funkcional'nye pokrytiya. 2010. №2. S. 3 – 7.
2. EHлектроprovodyashchij kompozicionnyj material, shihta dlya ego polucheniya i ehлектроprovodyashchaya kompoziciya: pat. 2341839 Ros. Federaciya: MPK51 H01C7/00 / Lepakova O.K., Golobokov N.N., Kitler V.D., SHul'pekov A.M., Maksimov YU.M.; zayavitel' i patentoobladatel' Tomskij nauchnyj centr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk. № 2007140364/09; zayavl. 31.10.2007; opubl. 20.12.2008, Byul. № 35. 7 s.
3. EHлектроprovodyashchij kompozicionnyj material, shihta dlya ego polucheniya i ehлектроprovodyashchaya kompoziciya: pat. 2390863 Ros. Federaciya: MPK51 H01C 7/00 H01B 1/00/ SHul'pekov A.M., CHuhlomina L.N., Maksimov YU.M.; zayavitel' i patentoobladatel' Tomskij nauchnyj centr Sibirskogo otdeleniya Rossijskoj akademii nauk. № 2009115231/09; zayavl. 21.04.2009; opubl. 27.05.2010, Byul. № 15. 8 s.
4. Ishkov A.V., Sagalakov A.M. EHлектроprovodnost' kompozitov s nestekhiometricheskimi soedine-niyami titana // Pis'ma v ZHTF, 2006. T. 32, vyp. 9. S. 18 – 22.
5. Kiparisov. S.S., Levinskij YU.V., Petrov A.P. Karbid titana: poluchenie, svojstva, primene-nie. M.: Metallurgiya, 1987. 215 s.
6. Koncepciya razvitiya SVS kak oblasti nauchno-tekhnicheskogo progressa. otv. red. A.G. Merzhanov. Chernogolovka, Territoriya, 2003. 204 s.
7. Kobayakov V.P., Zozulya V.D., Sichinava M.A., i dr. Gorenje poroshkovej smesi Fe₂O₃–TiO₂–Al–C v rezhime SVS i struktura obrazuyushchihsy produktov // Fizika gorenija i vzryva. 2005. T. 41, №4. S. 60 – 66.
8. SHapskaya A.YU., Radishevskaya N.I., Kasackij N.G., Lepakova O.K., Golobokov N.N., Najborodенko YU.S., Vereshchagin V.I. Vliyanie hromsoderzhashchih dobavok na strukturu pigmentov shpinel'nogo tipa // Steklo i keramika. 2007. № 3. S. 19 – 20.
9. Zinyuk R.YU., Balykov A.G., Gavrilenko I.B. i dr. IK-спектроскопия в химической технологии. Л.: Химия, 1983. 160 с.
10. Kiseleva T.YU., Novakova A.A., Grigor'eva T.F., Barinova A.P., Vorsina I.A. Mekhanosintez nanokompозитов корундовая керамика/интерметаллид // Perspektivnye materialy. 2008. №8. S. 11 – 19.
11. Barabanov V.F. Sovremennye fizicheskie metody v геохимии. Л.: Izdatel'stvo LGU, 1990. 391 с.
12. Boldyrev A.I. Инфракрасные спектры минералов. М: Недра, 1976. 200 с.

*Shulpekov A.M., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Lepakova O.K., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Radishevskaya N.I., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Tomsk Scientific Center of Siberian Branch of RAS*

PHASE - AND STRUCTURAL FORMATION IN THE TiO_2 -AL-C SYSTEM IN THE SHS PROCESS

Abstract: the aim of the work was to develop simpler and cheaper methods of obtaining materials based on titanium carbide, which are promising for use in high-temperature electric heaters.

For this purpose, a composite material based on titanium carbide and alumina with the use of titanium oxide, aluminum and soot as the starting components was obtained by self-propagating high-temperature synthesis. It has been established that the main stages of the synthesis process are the melting of the initial titanium and aluminum oxide, the reduction of titanium oxide by aluminum, the interaction of the reduction product of titanium oxide with carbon. The flow of a side reaction of reduction of titanium oxide by carbon can cause the formation of non-stoichiometric titanium carbide.

The additions of carbon, aluminum, titanium, manganese zirconium nickel and silicon to the phase composition, microstructure, electrical conductivity of the synthesis product, the degree of stoichiometry of titanium carbide were studied. Addition of carbon up to 10 wt. % increases the burning rate of the initial mixture, and the lattice parameter of the titanium carbide. The addition of carbon and manganese in excess of the stoichiometry allows a more complete flow of the process and allows improving the quality of the product due to a more complete removal of oxygen from the titanium carbide and increasing the specific conductivity of the resulting composite.

Keywords: self-propagating high-temperature synthesis, titanium carbide, conductive ceramics.

*Арбузова А.А., кандидат технических наук,
Вотьяков М.А., курсант,
Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России*

ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ СОСТОЯНИЯ АРМИРУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА В СТРУКТУРЕ ПОЛИМЕРНО-ВОЛОКНИСТОГО ПРОКЛАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Аннотация: наиболее сложной технологической проблемой производства швейных изделий является создание требуемой сложной геометрической формы и обеспечение ее сохранности в процессе эксплуатации. Перспективным является проведение разработок, направленных на обоснование методов повышения упруго-деформационных свойств пакета швейного изделия посредством формирования в основном материале или дублирующем полотне трехмерных самоорганизующихся структур армированного полимерно-волокнутого композита (ПВК). ПВК образуется при проникновении полимерного связующего, в качестве которого могут использоваться дисперсии полиакрилатные, полиуретановые и др., в межпоровое и нанопоровое пространство волокнутого материала. При этом возможность тонкого регулирования показателей жесткости и упругости обеспечивается научно обоснованным подбором компонентов и применением взаимодополняющих вариантов наноинженерии межфазного слоя. Проведена экспериментальная оценка дисперсионного состояния перспективного ассортимента препаратов, а также влияния степени дисперсности связующего на основные упруго-деформационные свойства образцов ПВК. Установлено, что проникновение армирующего полимерного компонента в субмикроскопические поры текстильного носителя является технологически необходимым условием организации межфазного взаимодействия в структуре композитного материала, обеспечивающего придание прокладочному материалу нужной совокупности функциональных свойств: повышения жесткости с сохранением высокой устойчивости к смятию. Микроуровень размера частиц полимерных дисперсий предопределяет поверхностное распределение армирующего полимера с проникновением в межволоконные пространства, что способствует образованию жесткой, но хрупкой пленки, разрушающейся при наложении тестовой сминающей нагрузки. Эффективным методом предварительного ультрадиспергирования армирующих полимерных дисперсий является применение циклических роторно-пульсационных воздействий с паузами охлаждения обрабатываемой системы до комнатной температуры.

Ключевые слова: армирование, полимер, математический метод, диспергирование, межфазный слой.

Несмотря на трудности, связанные с мировым финансовым кризисом, который затронул все сферы производственной деятельности, наблюдается повышенный интерес к использованию полимерно-волокнутого композиционных материалов. Они востребованы в индустрии моды при изготовлении всех видов одежды (пальто, жакеты, пиджаки, плащи, сорочки и т.д.) в качестве материалов, обеспечивающих закрепление и сохранение приданной формы; в галантерее – обшивка внутренних поверхностей чемоданов, сумок и портмоне, перчаток и т.д.; в мебельной промышленности – обшивка внутренних частей мягкой мебели, прослойка между обивочным материалом и наполнителем для укрепления швов; в обувной промышленности – для изготовления подкладок, стелек и придания формоустойчивости обуви; в производстве головных уборов – для усиления отдельных деталей [1, 2].

В настоящее время швейная промышленность является одной из наиболее перспективных с позиции использования полимерно-волокнутого композиционных материалов. Наиболее сложной технологической проблемой производства швей-

ных изделий является создание требуемой сложной геометрической формы и обеспечение ее сохранности в процессе эксплуатации. Постоянно совершенствуются методы учета формовочных свойств материалов при проектировании швейных изделий [3, 4]. Вместе с тем быстрое обновление основных материалов одежды требует постоянного развития ассортимента вспомогательных, прокладочных материалов и технологий придания заданной жесткости формообразующим деталям одежды, а также кожгалантерейной продукции, мебели, обуви, головных уборов [5]. С учетом современных требований к готовой продукции вспомогательные конструкционные материалы для разнообразных видов функциональных деталей должны обладать жесткостью, регулируемой в широком диапазоне с высокой степенью дискретности, в сочетании с минимальной материалоемкостью и комплексом технологических, эксплуатационных, гигиенических и эргономических показателей. Так, для пиджаков и жакетов требуется устойчивость формы к нагрузке порядка 2 сН, а шаг варьирования жесткости при изменении силуэта должен быть порядка 0,5 сН. В

то же время для деталей низа сумок предельная нагрузка может достигать 80 сН.

Перспективным является проведение разработок, направленных на обоснование и опытно-промышленное освоение методов повышения упруго-деформационных свойств пакета швейного изделия посредством формирования в основном материале или дублирующем полотне трехмерных самоорганизующихся структур армированного полимерно-волокнутого композита (ПВК). ПВК образуется при проникновении полимерного связующего, в качестве которого могут использоваться дисперсии полиакрилатные (ДПА), полиуретановые (ДПУ) и др., в межпоровое и нанопоровое пространство волокнутого материала. При этом возможность тонкого регулирования показателей жесткости и упругости обеспечивается научно обоснованным подбором компонентов [6] и применением взаимодополняющих вариантов нанотехнологии межфазного слоя [7].

Одним из важнейших аспектов регулирования глубины структурных преобразований волокнутого носителя и проникновения модифицирующих полимерных композиций является обоснование требуемой степени дисперсности препаратов армирующего полимера. В связи с этим проведена экспериментальная оценка дисперсионного со-

стояния перспективного ассортимента препаратов ДПА и ДПУ, а также влияния степени дисперсности связующего на основные упруго-деформационные свойства модельных образцов ПВК.

Исследования проведены с использованием препаратов ОАО «Опытный завод акриловых дисперсий» (г. Дзержинск Нижегородской обл.) и ООО «Макромер» (г. Владимир), условно обозначенных ДПА-1, ДПА-2, ДПУ-1 и ДПУ-2, характеризующихся динамической вязкостью при 25°C в диапазоне $\eta = 9,8 \dots 40,9$ мПа·с, приемлемой для нанесения на текстильный носитель методом шаблонной печати. Механоакустическую обработку дисперсий осуществляли на роторно-пульсационной установке РПУ при варьировании скорости вращения ротора $n = 1500 \dots 5000$ об/мин и продолжительности воздействия $\tau = 3 \dots 10$ мин в двух режимах: Ц - циклическое пропускание раствора по замкнутому контуру; П - многократная обработка на проход с промежуточным охлаждением до комнатной температуры. Характеристика некоторых режимов обработки, используемых ниже при сопоставлении результатов воздействия, представлена в табл. 1.

Таблица 1

Режимы обработки полимерных дисперсий

| № п/п | Режим пропускания | n, об/мин | τ , мин | Температура раствора, °С | |
|-------|-------------------|-----------|--------------|--------------------------|-----------|
| | | | | на входе | на выходе |
| 1 | Ц | 1500 | 10 | 25 | 50±5 |
| 2 | Ц | 3000 | 5 | 25 | 75±5 |
| 3 | П | 2000 | 5 | 25 | 35±2 |
| 4 | П | 5000 | 3 | 25 | 40±2 |

Для сопоставления препараты подвергали воздействию на ультразвуковом диспергаторе УЗДН-2Т. Параметры УЗ-обработки: рабочая частота генератора и излучателя 44 кГц, время 5 мин, температура раствора 25°C. Оценка размера частиц, входящих в состав полимерных дисперсий, осуществлена с использованием метода динамического рассеяния света. Замеры проведены на оборудовании Zetasizer Nano S90 с компьютерной программой контроля дисперсионного распределения Malvern Instruments LTD. Препараты ДПА-1 и ДПА-2 подвергались перед замерами разбавлению дистиллированной водой до концентрации 0,05 г/л, препараты ДПУ-1 и ДПУ-2 – до 0,1 г/л. Приготовление аликвот исследуемых образцов осуществляли при термостатировании растворов в течение 5...10 мин при 22±0,2°C и постоянном перемешивании магнитной мешалкой. В качестве базы сравнения использована дистиллированная вода,

характеризующаяся показателем дисперсности 1,33 при 22°C. Для полимерных дисперсий согласно литературным данным приняты следующие параметры: показатель преломления вещества – 1,44; коэффициент абсорбции при 630 нм – 0,10.

В модельных экспериментах по оценке влияния механоактивации полимерных связующих на упруго-деформационные свойства композитов образцы ПВК получены нанесением полимерной дисперсии на хлопчатобумажную ткань бязь арт. 210 методом шаблонной печати с односторонней топологией печатного рисунка. Сушку образцов осуществляли при комнатной температуре; влажно-термическую обработку, имитирующую условия дублирования швейных изделий, проводили при 125°C в течение 30 с. Жесткость ПВК контролировали консольным методом в соответствии с ГОСТ 8977-74 на приборе ПЖУ-12М. Устойчивость образцов действию сми-

нающих нагрузок (несминаемость) определяли в соответствии с ГОСТ 19204-73.

На рис. 1 приведен вид кривых распределения размера частиц r в исходных полимерных компо-

зициях и после механоакустических обработок в наиболее характерных условиях.

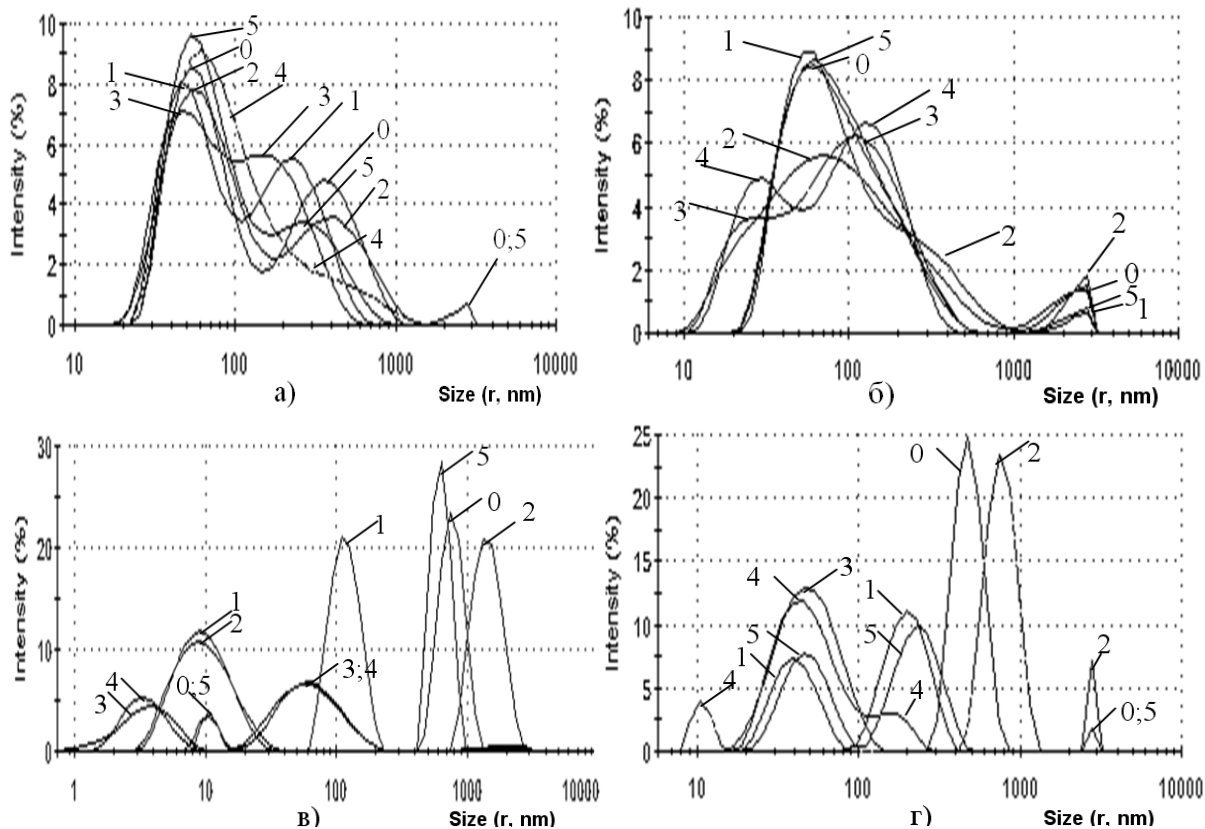


Рис. 1. Кривые дисперсионного распределения полимерных композиций ДПА-1 (а), ДПА-2 (б), ДПУ-1 (в) и ДПУ-2 (г): 0 – исходное состояние; 1-4 – обработка на РПУ (режимы согласно табл. 1); 5 – УЗ-обработка

Полученные результаты свидетельствуют, что все исследуемые препараты в исходном состоянии имеют полифракционный состав, при этом от 40 до 90 % вещества имеет размер частиц более 80 нм, что предопределяет невозможность их проникновения в нанопоровую структуру волокна. При определенных условиях механоакустического воздействия зафиксирован однотипный характер изменения состояния полимерных препаратов, что свидетельствует о принципиальном сходстве процессов, протекающих в разных дисперсных системах. УЗ-обработка, по-видимому, способна нарушить межмолекулярные взаимодействия между полимерами, что отражается в сужении пика дисперсионного распределения систем и смещении его максимума (наиболее существенно в случае препарата ДПУ-2), однако энергии кавитационных воздействий недостаточно для разрыва внутримолекулярных связей в полимерах и

существенного увеличения массовой доли фракции, способной мигрировать в нанопоры текстильного носителя. Обработка на РПУ обеспечивает эффект ультрадиспергирования полимерных композиций, однако режимы с циклическим пропуском раствора могут приводить к инициированию процессов полимеризации в результате нагрева жидкости (см. кр. 2), что может ухудшить их диффузионную подвижность. Наиболее предпочтительные условия ультрадиспергирования обеспечивает обработка на РПУ в режиме 4, обеспечивающем повышение долевого содержания фракций с размером частиц менее 80 нм до 75...100 %.

В табл. 2 представлено влияние условий ультрадиспергирования полимерных дисперсий на показатели упруго-деформационных свойств получаемых с их использованием композитов.

Таблица 2

**Влияние механоактивации полимерных связующих на показатели жесткости (EI)
и коэффициента несминаемости (H) ПВК**

| Связующее | Режим (см. табл. 1) | Содержание связующего в ПВК, % | EI , мкН·см ² | H , % |
|----------------|------------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------|
| исходная ткань | | - | 2169 | 81,1 |
| ДПА-1 | 0 - без механо- активации | 12,6 | 3525 | 54,2 |
| | | 28,2 | 4231 | 48,8 |
| | 1 | 14,4 | 3895 | 57,1 |
| | | 26,2 | 4550 | 54,3 |
| | 2 | 20,3 | 6408 | 49,8 |
| | | 29,3 | 7944 | 40,2 |
| 3 | 18,7 | 6411 | 74,1 | |
| | 32,2 | 7290 | 72,1 | |
| 4 | 11,8 | 6874 | 79,3 | |
| | 20,3 | 8577 | 77,9 | |
| | | 31,8 | 14764 | 75,3 |
| ДПА-2 | 0 | 11,6 | 3054 | 58,8 |
| | | 25,6 | 6578 | 53,6 |
| | 1 | 13,6 | 4689 | 59,9 |
| | | 28,1 | 6889 | 56,4 |
| | 2 | 12,2 | 7504 | 45,8 |
| | | 25,6 | 9330 | 40,0 |
| 3 | 5,2 | 5701 | 78,5 | |
| | 17,7 | 9424 | 71,3 | |
| 4 | 13,8 | 6573 | 78,4 | |
| | 24,9 | 14883 | 76,1 | |
| | | 44,5 | 21012 | 72,3 |
| ДПУ-1 | 0 | 10,6 | 4023 | 59,7 |
| | | 22,5 | 5818 | 54,8 |
| | 1 | 19,1 | 5612 | 63,5 |
| | | 28,3 | 8839 | 54,7 |
| | 2 | 13,4 | 7714 | 46,2 |
| | | 24,7 | 11764 | 41,1 |
| 3 | 17,4 | 8287 | 73,1 | |
| | 29,4 | 13431 | 66,2 | |
| 4 | 15,3 | 9740 | 76,1 | |
| | 24,8 | 16746 | 72,3 | |
| | | 34,7 | 24157 | 70,7 |
| ДПУ-2 | 0 | 16,5 | 3972 | 51,9 |
| | | 26,1 | 4297 | 48,8 |
| | 1 | 14,1 | 5227 | 61,2 |
| | | 29,1 | 6393 | 56,6 |
| | 2 | 13,3 | 6202 | 45,3 |
| | | 28,7 | 9183 | 40,2 |
| 3 | 12,8 | 6573 | 71,7 | |
| | 26,2 | 11759 | 67,8 | |
| 4 | 14,8 | 8185 | 77,8 | |
| | 25,8 | 12844 | 72,8 | |
| | | 36,1 | 21603 | 71,3 |

Полученные данные показали, что введение в структуру текстильного носителя полимерного связующего в исходном неактивированном состоянии обеспечивает прирост жесткости мате-

риала в 1,5...3 раза, что сопровождается снижением его несминаемости в 1,4...1,7 раза. При этом отклонения возрастают с увеличением доли связующего в составе композита. Механоактивация

полимерных дисперсий в режиме 1 малоэффективна, несмотря на наличие позитивных тенденций в обеспечении повышения жесткости композита в сочетании с меньшей потерей устойчивости к действию сминающих нагрузок. Повышение содержания в препаратах крупноразмерных фракций полимеров при обработке в режиме 2 препятствует проникновению связующего в структуру волокон текстильного носителя и способствует поверхностному пленкообразованию, в результате которого жесткость материала при сопоставимом содержании полимерного компонента возрастает в 1,8...2,2 раза в сравнении с результатами применения неактивированных дисперсий, а коэффициент несминаемости дополнительно ухудшается на 8...10 %, что в итоге отражается в снижении устойчивости к смятию до 2 раз относительно исходного уровня текстильной подложки.

Механоакустические воздействия в режимах 3 и 4, обеспечивающие эффект ультрадиспергирования полимерных препаратов, создают благоприятные условия для достижения целевого эффекта - повышения *упругих* свойств ПВК: возрастание показателя жесткости композита в 2 и более раз в сравнении с применением неактивированных дисперсий сопровождается минимальными потерями коэффициента несминаемости – на 2...10 % относительно значения для исходной ткани. Увеличение интенсивности роторно-пульсационной обработки (режим 4) предпочтительно как для сокращения числа проходов обрабатываемой дисперсии

и общей продолжительности операции, так и для обеспечения наилучшего сочетания упруго-деформационных свойств ПВКМ.

Результаты исследования позволяют предполагать, что широкий диапазон регулирования уровня упругости композита можно обеспечить, варьируя нанесение связующего на текстильную подложку в процессе шаблонной печати.

Таким образом, установлено, что проникновение армирующего полимерного компонента в субмикроскопические поры текстильного носителя является технологически необходимым условием организации межфазного взаимодействия в структуре композитного материала, обеспечивающего придание прокладочному материалу нужной совокупности функциональных свойств: повышения жесткости с сохранением высокой устойчивости к смятию. Микроуровень размера частиц полимерных дисперсий предопределяет поверхностное распределение армирующего полимера с проникновением в межволоконные пространства, что способствует образованию жесткой, но, по-видимому, хрупкой пленки, разрушающейся при наложении тестовой сминающей нагрузки. Эффективным методом предварительного ультрадиспергирования армирующих полимерных дисперсий является применение циклических роторно-пульсационных воздействий с паузами охлаждения обрабатываемой системы до комнатной температуры.

Литература

1. Арбузова А.А. Новая технология получения полимерно-армированных композиционных материалов // Сборник научных статей материалы международной научно-практической конференции «Новые решения в области упрочняющих технологий: взгляд молодых специалистов». Юго-Западный государственный университет. 2016. С. 140 – 143.
2. Арбузова А.А. Прогнозирование свойств армирующего полимерно-волоконного композиционного материала для получения формоустойчивого швейного изделия методами компьютерного моделирования // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX). 2015. Т. 1. № 1-1 (1). С. 113 – 117.
3. Горелова А.Е., Корнилова Н.Л., Комарова А.А. Новый способ учета формовочных свойств материалов при определении параметров выгачек на выпуклость груди и лопаток // Швейная промышленность. 2008. № 1. С. 57 – 58.
4. Арбузова А.А. Повышение формоустойчивости полочки мужского пиджака с применением композиционных материалов. Дисс... канд.тех.наук / Иван. гос. текстил. акад. (ИГТА). Иваново, 2010.
5. Комарова А.А., Корнилова Н.Л., Жаров А.И. Модификация ассортимента прокладочных материалов // Швейная промышленность. 2009. № 4. С. 39 – 40.
6. Комарова А.А., Веселов В.В. Использование современных химических препаратов для формоустойчивой обработки швейных изделий // Изв. вузов. Технология текстильной промышленности. 2009. № 1. С. 89 – 91.
7. Кокшаров С.А., Корнилова Н.Л., Арбузова А.А., Караваева М.Б. Разработка полимерно-волоконных прокладочных материалов для швейных изделий: определение роли дисперсионного состояния армирующего полимера // Механика и технологии. 2012. № 2. С. 86.

References

1. Arbuzova A.A. Novaya tekhnologiya polucheniya polimerno-armirovannykh kompozitsionnykh materialov // Sbornik nauchnykh statej materialy mezhdunarodnoj nauchno-prakticheskoy konferencii «Novye resheniya v oblasti uprochnyayushchih tekhnologij: vzglyad molodykh specialistov». YUgo-Zapadnyj gosudarstvennyj universitet. 2016. S. 140 – 143.
2. Arbuzova A.A. Prognozirovaniye svojstv armiruyushchego polimerno-voloknistogo kompozitsionnogo materiala dlya polucheniya formoustojchivogo shvejnogo izdeliya metodami komp'yuternogo modelirovaniya // Fizika voloknistykh materialov: struktura, svojstva, naukoemkie tekhnologii i materialy (SMARTEX). 2015. T. 1. № 1-1 (1). S. 113 – 117.
3. Gorelova A.E., Kornilova N.L., Komarova A.A. Novyj sposob ucheta formovochnykh svojstv materialov pri opredelenii parametrov vytachek na vypuklost' grudi i lopatok // SHvejnaya pro-myshlennost'. 2008. № 1. S. 57 – 58.
4. Arbuzova A.A. Povysheniye formoustojchivosti polochki muzhskogo pidzhaka s primeneniem kompozitsionnykh materialov. Diss... kand.tekh.nauk / Ivan. gos. tekstil. akad. (IGTA). Ivanovo, 2010.
5. Komarova A.A., Kornilova N.L., ZHarov A.I. Modifikatsiya assortimenta prokladochnykh materialov // SHvejnaya promyshlennost'. 2009. № 4. S. 39 – 40.
6. Komarova A.A., Veselov V.V. Ispol'zovaniye sovremennykh himicheskikh preparatov dlya formoustojchivoj obrabotki shvejnykh izdelij // Izv. vuzov. Tekhnologiya tekstil'noj promyshlennosti. 2009. № 1. S. 89 – 91.
7. Koksharov S.A., Kornilova N.L., Arbuzova A.A., Karavaeva M.B. Razrabotka polimerno-voloknistykh prokladochnykh materialov dlya shvejnykh izdelij: opredeleniye roli dispersionnogo sostoyaniya armiruyushchego polimera // Mekhanika i tekhnologii. 2012. № 2. S. 86.

*Arbuzova A.A., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Votyakov M.A., Military Student,*

*Ivanovo Fire and Rescue Academy of the State Fire Service of the Ministry of the Russian Federation for Civil
Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters*

ESTIMATION OF THE INFLUENCE OF THE STATE OF THE REINFORCING POLYMER IN THE STRUCTURE OF POLYMERIC FIBER MATERIAL USING MATHEMATICAL PREDICTION METHODS

Abstract: the most difficult technological problem in the production of garments is the creation of the required complex geometric shape and ensuring its safety during operation. It is promising to carry out developments aimed at justifying methods for increasing the elastic-deformation properties of a garment package by forming three-dimensional self-organizing structures of a reinforced polymer-fiber composite (PFC) in the main material or a duplicating web. PFC is formed when a polymeric binder penetrates, as which polyacrylate, polyurethane and other dispersions can be used, into the interporous and nanopores space of the fibrous material. At the same time, the possibility of fine adjustment of the stiffness and elasticity parameters is provided by scientifically justified selection of components and application of complementary variants of nanoengineering of the interphase layer. An experimental estimation of the dispersion state of the prospective assortment of preparations as well as the effect of the dispersion degree of the binder on the basic elastic-deformation properties of PFC samples was carried out. It is established that the penetration of the reinforcing polymer component into the submicroscopic pores of the textile carrier is a technologically necessary condition for the organization of interfacial interaction in the structure of the composite material ensuring the provision of the cushioning material with the required set of functional properties: increasing rigidity while maintaining high resistance to crushing. The microlevel of the particle size of polymer dispersions determines the surface distribution of the reinforcing polymer with penetration into the inter-fiber spaces, which contributes to the formation of a rigid but brittle film that breaks down when a test crushing load is applied. An effective method of preliminary ultradispersing of reinforcing polymer dispersions is the use of cyclic rotor-pulsation influences with pauses of cooling the treated system to room temperature.

Keywords: reinforcement, polymer, mathematical method, dispersion, interphase layer.

*Дахно А.В., директор,
Смирнов Ю.П., кандидат технических наук,
заместитель директора по науке и новой технике,
Волжский научно-технический комплекс (филиал)
Волгоградского государственного технического университета,
Машков А.В., кандидат технических наук,
старший научный сотрудник, профессор,
Московский энергетический институт (филиал)
Национального исследовательского института «МЭИ»,
Потапенко О.В., директор,
ООО «Завод Холодильного Машиностроения»*

К ОЦЕНКЕ ВЕЛИЧИНЫ ДИФФУЗИОННЫХ ПОТЕРЬ ХЛАДАГЕНТА ЧЕРЕЗ РЕЗИНОВУЮ КАМЕРУ – ОБОЛОЧКУ

Аннотация: в статье выполнен расчет времени технологически допустимого объема потерь хладагента за счет диффузионной проницаемости через стенки камер патрубков холодильных машин с заданными техническими характеристиками. Гарантированный ресурс работы патрубков составил 14,1 и 7,4 года соответственно для одной и второй машин. Проведены экспериментальные исследования влияния типа и состава наполнителей на диффузионную проницаемость резин: 61-202 на основе хлоропрена S-40 и РК-1802 на основе гидрированного каучука ZETPOL-2000, при приемлемых технологических показателях переработки и изготовления резиновых камер. Экспериментально выбрана оптимальная доля наполнения резиновой смеси – 20 % от массовых частей молотой слюдой. Для обеспечения длительной стойкости резины к воздействию хладагента в качестве базового рекомендовано использовать каучук марки ZETPOL-2000 гидрированный.

Ключевые слова: резиновая камера, хладагент, диффузионная проницаемость, коэффициент диффузии, наполнитель

В специальных типах холодильных машин используют резиноармированные патрубки с концевыми стальными ниппелями. Помимо силовых армирующих элементов в конструкцию патрубка входит внутренняя цилиндрическая резиновая камера (трубка) для герметизации хладагента (далее – диффузанта) – фреона R134a [1].

Целями настоящей работы являются:

1) расчетная оценка гарантийного срока работы резиновых камер холодильных машин рассматриваемого типа, по истечении которого, достигается технологически допустимый объем потерь хладагента за счет диффузии через стенку герметизирующей резиновой камеры (далее – камера);

2) расчетная оценка влияния толщины стенок резиновых камер на величину потерь диффузанта на основе известных решений нестационарного уравнения диффузии [2] в рамках феноменологической теории Фика [3, 4] при граничных условиях первого рода, с использованием экспериментально найденных значений коэффициента диффузии для используемых резин (прибор для измерения газопроницаемости VAC-V1). Авторы отмечают, что необходимость экспериментального определения коэффициента диффузии фреона R134a не является самостоятельной отдельной целью данной работы и продиктована отсутствием достоверных справочных данных (в то же время, например, имеются данные по коэффициентам теп-

ло- и температуропроводности материалов в теории теплопроводности [5] – математическом аналоге теории диффузии) и подтвержденных практикой методик по расчету значений коэффициентов диффузии для наполненных резин (на основе различных типов каучуков), с использованием диффузионных свойств каучуков и наполнителей и количественного состава;

3) экспериментальная оценка влияния состава резин на диффузионную проницаемость путем экспериментального подбора рецепта смеси с использованием различных типов каучуков для изготовления камер и с использованием специальных наполнителей, снижающих диффузионную проницаемость [3, 4];

4) разработка технических решений по снижению величины потерь диффузанта.

Одним из слабых мест работы конструкции патрубка является граница резиновой камеры и стального концевого ниппеля. Отсутствие необходимой степени герметичности (плотности) по границе резина – металл приводит к интенсивной протечке хладагента и вызывает потерю работоспособности всей конструкции узла. Обеспечение герметичности (плотности) по границе резина металл достигается обеспечением должной степени адгезии резины к металлу, а также использованием специального устройства, обжимающего резину вокруг стального ниппеля. То есть, адгезия

должна рассматриваться как один из факторов, обеспечивающих работоспособность конструкции узла.

Целевой функцией рассматриваемой задачи является минимизация диффузионного потока через стенку камеры и границу контакта резиновой оболочки со стальным ниппелем за счет снижения коэффициента диффузии, оптимального выбора толщины оболочки и обеспечения должной адгезии резины и металла ниппеля, исключающей протекание хладагента, при следующих ограничительных условиях:

1) обеспечение химической стойкости резины камеры к воздействию хладагента за счет выбора используемых каучуков и наполнителей;

2) обеспечение технологичности переработки резиновой смеси по пластичности и клейкости при изготовлении камер;

3) выбор рецептуры резиновой смеси и разработка технологии крепления резины к стальному ниппелю, обеспечивающих долговременную герметизацию камеры по месту присоединения к ниппелю.

Следует отметить, что перечисленные условия в отдельных комбинациях имеют разнонаправленный характер влияния. Поэтому комплексное выполнение условий представляет собой задачу оптимизации, которая решается методом экспериментальной проверки.

На основе опыта эксплуатации действующих холодильных установок рассматриваемого специального типа и резиновых камер к основным характеристикам работы рассматриваемых конструкций относятся: изотермический характер диффузионного процесса, отсутствие фазовых переходов, низкая скорость процесса диффузии, отсутствие химического взаимодействия диффузанта и резины. Рассматриваемый процесс можно характеризовать как диффузию низкомолекулярного вещества – фреона в высокомолекулярном соединении – резине.

Основные современные подходы к описанию широкого класса процессов диффузии газов в полимерных системах рассмотрены (систематизированы) в работах [3, 4]. В работе [6] рассмотрена подробная классификация методов исследования процессов проницаемости, приведены основные математические подходы и методы решения как линейных, так и нелинейных (в случаях зависимости коэффициентов диффузии от давления, температуры, наличия химического взаимодействия) задач диффузии, рассматриваемых как один из специфических разделов математической физики [2]. При классификации [6] основных способов описания процессов диффузии условно могут быть выделены следующие три.

1. Термодинамическое описание, с использованием уравнения неразрывности потока массы, первого и второго законов Фика. При таком подходе решение задачи диффузии сводится к решению нестационарного уравнения диффузии в частных производных параболического типа или гиперболического типа (для быстротекущих процессов горения или взрыва), для функции концентрации диффузанта, при соответствующих начальных и граничных условиях.

2. Статистическое описание с использованием вероятностных характеристик положения частиц диффузанта в данной точке пространства в данный момент времени с использованием уравнения Фоккера-Планка [6].

3. Микроскопический подход, основанный на описании вероятностных свойств движения отдельной частицы диффузанта.

Многие из рассмотренных в работах [3, 4, 6] математических моделей достаточно сложны, требуют экспериментального определения целого ряда коэффициентов и параметров для каждого рассматриваемого полимера и типа диффузанта. По этой причине их использование в инженерной расчетной практике проблематично. В работе [7] проведен подробный анализ известных экспериментальных методов и данных по определению коэффициентов диффузии и проницаемости газов в полимерах и приведен ряд эмпирических формул для расчета значений коэффициентов диффузии и проницаемости. Наряду с прочими методами в [7] приведен и метод определения коэффициентов диффузии, положенный в основу работы прибора для измерения газопроницаемости VAC-V1 с использованием образцов резины в форме пластинок толщиной 1 мм, согласно паспорту прибора.

Исходя из основных перечисленных характеристик условий работы, рассматриваемых специальных конструкций холодильного оборудования и резиновых камер, в настоящей работе в качестве приближенной модели процесса диффузии фреона в резиновой камере, принимается феноменологическая теория, основанная на первом и втором законах Фика [3, 4], в форме нестационарного дифференциального уравнения второго порядка в частных производных относительно функции кон-

центрации диффузанта $C \left(\frac{\kappa z}{m^3} \right)$. При этом пред-

полагается, что для материала резиновой камеры, коэффициент диффузии D есть постоянная величина и, что термо- и бародиффузионными потоками можно пренебречь в сравнении с потоком массы диффузанта за счет наличия градиента концентрации. Следует отметить, что исходя из математической аналогии нестационарных уравнений

теплопроводности и диффузии (в рамках феноменологического подхода и использовании первого и второго законов Фика) многие решения уравнений диффузии тождественны по виду с решениями уравнения теплопроводности [8] при соответствующих начальных и граничных условиях первого, второго или третьего рода.

В настоящей работе расчет потерь диффузанта через стенку резиновой камеры цилиндрической формы проводится на основе решения нестационарного уравнения диффузии Фика в цилиндрической системе координат [5] в рядах Фурье по ортогональной системе функций Бесселя первого рода нулевого индекса. Также на основе полученного решения проведен анализ влияния толщины стенки камеры на объем потерь фреона и оценка значений времени достижения предельно допустимых потерь. В расчетах используется экспериментально найденное значение коэффициента диффузии D .

Резиновая камера рассматривается как полая осесимметричная цилиндрическая оболочка, с внутренним радиусом R_0 , внешним радиусом R и длиной $L \gg R$. Толщина стенки камеры принимается постоянной, что обеспечивается технологией изготовления. При расчете используется цилиндрическая система координат (r, θ, z) , ось Oz которой совпадает с осью симметрии оболочки, а начало координат – с центром тяжести, то есть $R_0 \leq r \leq R$; $0 \leq \theta \leq 2\pi$; $-L \leq z \leq L$.

Так как материал оболочки предполагается изотропным по свойству проницаемости, а длина оболочек значительно превышает внешний диаметр, то функцию концентрации можно принять не зависящей от полярного угла θ и осевой координаты z . При принятых предположениях, функцию концентрации C можно считать функцией радиальной координаты r и времени t : $C = C(r, t)$. Уравнение Фика для функции концентрации $C = C(r, t)$ в цилиндрической системе координат имеет вид [2]:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right). \quad (1)$$

Исходя из характера работы установки, принимаются следующие начальные и граничные условия для функции концентрации $C = C(r, t)$:

- в начальный момент времени $t=0$ концентрация газа в стенке камеры отсутствует:

$$C(r, 0) = 0; \quad (2)$$

- на внутренней границе камеры $r = R_0$ в течение всего времени поддерживается постоянная концентрация газа равная C_0 :

$$C(R_0, t) = C_0; \quad (3)$$

- на внешней границе камеры $r = R$ в течение всего времени концентрация принимается равной нулю:

$$C(R, t) = 0. \quad (4)$$

Физически условие (4) означает, что диффузانت рассеивается в достаточно большом пространстве вне резиновой камеры.

Используя известное решение нестационарного уравнения диффузии в рядах Фурье по функциям Бесселя первого рода нулевого индекса [6, 8], можно найти величину потерь диффузанта Q через стенку камеры длиной L в виде:

$$Q = 2\pi \cdot L \cdot \left[\frac{DC_0}{\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)} \cdot t + 2C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{k_n^2} Z_n (1 - \exp(-Dk_n^2 \cdot t)) \right], \quad (5)$$

где:

$$Z_n = \frac{J_0(k_n R_0) \cdot J_0(k_n R)}{J_0^2(k_n R_0) - J_0^2(k_n R)}; \quad (6)$$

$J_0(x)$ – функция Бесселя первого рода нулевого индекса [9], k_n – собственные числа рассматриваемой краевой задачи [6, 8], представляющие собой корни характеристического уравнения краевой задачи. Вводя обозначения: $\mu_n = k_n \cdot R_0$;

$m = \frac{R}{R_0}$, можно записать характеристическое

уравнение рассматриваемой краевой задачи в удобном для использования безразмерном виде:

$$J_0(m\mu) \cdot N_0(\mu) - J_0(\mu) \cdot N_0(m\mu) = 0, \quad (7)$$

где $N_0(x)$ – функция Неймана первого рода нулевого индекса [9]. Из уравнения (7) следует, что значения собственных чисел определяются только относительной толщиной стенки камеры

$\varepsilon = \frac{R - R_0}{R_0} = m - 1$. То есть при одной и той же

относительной толщине стенки камеры значения первых собственных чисел равны для всех типоразмеров.

При исследовании влияния толщины стенки камер на объем потерь диффузанта Q значения внутреннего радиуса поверхности камер R_0 для каждого типоразмера принимались постоянными и равными исходным заданным значениям. Величина внешнего радиуса поверхности камер R варьировалось с шагом 0,001 м для каждого типоразме-

ра таким образом, чтобы толщина стенок камер изменялась от 0,005 м до 0,01 м и конструктивно заданная толщина камер всех типоразмеров $h = R - R_0 = 0,007$ м попадала в интервал варьирования.

Из теории функций Бесселя [9] известно, что:

- корни характеристического уравнения (7) образуют возрастающую последовательность $k_1 < k_2 < k_3 < \dots$;

- все корни функций $J_0(x)$ и $N_0(x)$ изолированные и не совпадающие между собой. Из анализа уравнения (7) с использованием названных свойств функций Бесселя, можно показать, что при $R \rightarrow R_0$ (то есть с уменьшением толщины стенки камер $h = R - R_0$) значения первых корней

k_1 возрастают с порядком роста $O\left(\frac{1}{h}\right)$ ($R > R_0$).

В настоящей работе рассмотрен расчет потерь диффузанта для четырех типоразмеров резиновых камер с внутренним радиусом $R_0 = 0,025$ м, $R_0 =$

0,0325 м, $R_0 = 0,04$ м и $R_0 = 0,0625$ м и одной величиной толщины стенки 0,007 м.

Для рассматриваемых типоразмеров камер отношения $m = \frac{R}{R_0}$ соответственно равны 1,28;

1,25; 1,175; 1,112. При конструктивно заданной по условиям задачи толщине стенки камер $h = 0,007$ м, значение первого корня характеристического уравнения для всех типоразмеров равно

$k_1 = 448,4 \left(\frac{1}{m}\right)$. Так как значения величин

$\mu_1 = k_1 \cdot R_0 > 10$ для всех рассматриваемых типоразмеров, то при численном решении характеристического уравнения (7) использовались асимптотические представления функций $J_0(x)$ и $N_0(x)$ [9, 10].

Типичный характер зависимости значения первого корня k_1 от толщины стенки камеры, для типоразмера: $R_0 = 0,0625$ м и $R = 0,0695$ м, приведен на рис. 1.

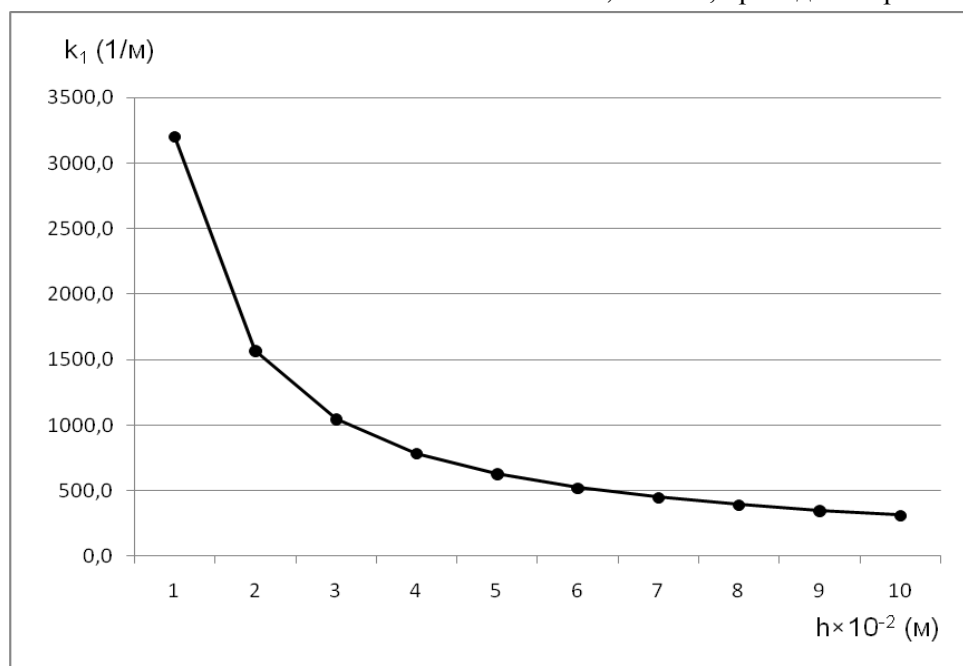


Рис. 1. Зависимость значений первого корня характеристического уравнения k_1 от толщины стенки, в пределах от $h = 0,001$ м до $h = 0,01$ м с шагом 0,001 м.

В формуле для величины потерь диффузанта Q через стенку камеры (5) первое слагаемое представляет собой объем потерь в установившемся режиме для больших значений времени, второе слагаемое описывает объем потерь на начальном этапе процесса при малых значениях времени.

Так как для малых толщин стенки камер первый корень характеристического уравнения имеет

большое значение $k_1 = 448,4 \left(\frac{1}{m}\right)$, то, например,

при $D = 1 \cdot 10^{-12} \frac{M^2}{c}$ величина первого члена ряда

$$\left(\frac{1}{k_1^2} \cdot Z_n \cdot e^{-D \cdot k_1^2 \cdot t}\right) < 0,001 \text{ уже при } t > 172800 \text{ секунд}$$

(двое суток). Отсюда можно сделать вывод, что

для малых толщин стенок камеры в формуле (5) для определения потока диффузанта суммой ряда в правой части можно пренебречь, начиная с первого слагаемого, в сравнении с величиной стационарного потока – первое слагаемое в правой части формулы (5). Используя одно из приведенных в работе [6] соотношений, полученное при решении уравнения Фика для цилиндрического капилляра, можно найти время запаздывания τ . Для рассматриваемого в качестве примера типоразмера полого цилиндра: $R_0 = 0,0625$ м, $R = 0,0695$ м и значении коэффициента диффузии $D = 1 \cdot 10^{-12} \frac{м^2}{с}$, расчетное время запаздывания равно $\tau = 8,2 \cdot 10^6$ с, что соответствует 3 месяцам.

При значительной величине толщины стенки $h = (R - R_0) > 0,025$ м и $m = \frac{R}{R_0} \geq 2$ (что соответствует значению первого характеристического числа $43 \leq k_1 \leq 48$ [8]) при значениях времени $t \leq 1,55 \cdot 10^7$ динамическая составляющая потока диффузанта, представленная в формуле (5) первым членом ряда, соизмерима с величиной стационарного потока и должна учитываться в расчетах. Так как настоящий расчет проводится при малых значениях толщины стенки, значениях коэффициента диффузии $D = 1 \cdot 10^{-12} - 6 \cdot 10^{-12} \frac{м^2}{с}$ и больших значениях времени работы камер порядка 10-12 лет, то объем потерь диффузанта определялся по стационарной составляющей в формуле (4):

$$Q = 2\pi \cdot C_0 L \cdot \frac{D}{\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)} \cdot t. \quad (8)$$

Одной из основных проблем расчета диффузионных потерь фреона через поверхность оболочек является определение значений коэффициента диффузии для используемых резин. На основе анализа многочисленных источников установлено [2] влияние различных наполнителей, вводимых в рецептуру резин, на величину коэффициента диффузии. Эффективность действия наполнителей определяется их природой и соотношением массовых частей (количеством). При этом более эффективными наполнителями, по сравнению с техническими углеродами, каолином, оксидом кремния и тальком являются чешуйчатый графит, томфлон, алюминиевая пудра и молотая слюда.

В процессе экспериментов по исследованию резин, наполненных чешуйчатым графитом, томфлоном, алюминиевой пудрой и молотой слюдой, снижающими коэффициенты проницаемости и диффузии фреона, выявилось ухудшение технологичности переработки резиновых смесей при введении в резины более 20 % массовых частей наполнителей. Отмечены повышенная жесткость смесей, сильный разогрев при каландровании и снижение клейкости, что вызывало затруднения изготовления камеры патрубка при опрессовке её на хвостовиках стальных ниппелей. Именно надежность адгезионной прочности крепления резиновой камеры к стальному ниппелю и монолитность стенки камеры способствует сохранению герметичности узла и длительности эксплуатации патрубка.

Поэтому для определения влияния наполнителей на прочность крепления резин к стали были проведены исследования по ГОСТ 209-75 на стандартных образцах из стали 20 и резин с различной долей наполнителей в их составе. Результаты представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Резина шифр лабораторный 61-202 на основе хлоропрена S-40

| Наименование показателей | Резина без наполнителей, указанных в таблице | Наполнитель в % на 100 % массовых частей резины базовой | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------|-----|-------------------|-----|-----|-------------------|------|------|---------------|------|------|
| | | Томфлон | | | Графит чешуйчатый | | | Алюминиевая пудра | | | Слюда молотая | | |
| | | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 12,4 | 10,9 | 10,3 | 9,3 | 10,2 | 9,7 | 9,6 | 10,6 | 11,0 | 10,5 | 11,3 | 11,6 | 11,1 |
| Прочность связи с металлом при отрыве, МПа | 6,8 | 6,0 | 6,5 | 5,5 | 7,5 | 7,8 | 8,0 | 6,5 | 6,2 | 6,9 | 6,0 | 5,8 | 6,0 |

Таблица 2

Резина шифр лабораторный РК-1802 на основе гидрированного каучука ZETPOL-2000

| Наименование показателей | Резина без наполнителей, указанных в таблице | Наполнитель в % на 100 % массовых частей резины базовой | | | | | | | | | | | |
|--|--|---|------|------|-------------------|------|------|-------------------|------|------|---------------|------|------|
| | | Томфлон | | | Графит чешуйчатый | | | Алюминиевая пудра | | | Слюда молотая | | |
| | базовая | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 | 10 | 20 | 30 |
| Условная прочность при растяжении, МПа | 15,7 | 14,2 | 13,9 | 11,8 | 14,8 | 15,2 | 13,6 | 17,3 | 15,5 | 15,1 | 15,4 | 17,0 | 14,5 |
| Прочность связи с металлом при отрыве, МПа | 7,5 | 6,7 | 6,8 | 6,8 | 8,1 | 8,5 | 8,4 | 6,9 | 7,8 | 7,5 | 7,0 | 8,2 | 8,0 |

Из приведенных в таблицах 1 и 2 данных следует, что введение в резины графита чешуйчатого, алюминиевой пудры и молотой слюды практически не снижает адгезионной прочности крепления к стали, условная прочность при растяжении резины 61-202 с указанными наполнителями и, в том числе томфлоном, незначительно снижается. Обращает на себя внимание сохранение высоких показателей прочности крепления резины РК-1802 с 20 % наполнением молотой слюдой, где её значения достигают 8,2 МПа. Установлено, что введение графита чешуйчатого массой 20 и 30 % в резины 61-202 и РК-1802 повышает твердость резин на 7-9 усл. ед. Шор А. При наполнении базовой резины 61-202 на основе хлоропрена S-40 томфлоном 20 % массовых частей время подвулканизации при 120 °С составило 10÷12 мин., что гарантирует успешную дальнейшую её переработку. Резина РК-1802 на основе гидрированного каучука ZETPOL-2000 с указанными в таблице 2 наполнителями имеет время подвулканизации при 120 °С не менее 20 минут при высокой когезионной прочности резиновых смесей, что позволяет ее каландровать с высоким качеством с требуемыми малыми по толщине калибрами полотна для изготовления камеры.

Дальнейшие исследования резин на газопроницаемость и определение коэффициента диффузии проводили для резины на основе каучука марки ZETPOL-2000 гидрированный при наполнении слюдой 20 % массовых частей, а также для резины на основе хлоропрена S-40 при наполнении томфлоном 20 % массовых частей. При этом следует отметить, что агрессивостойкость данных резин в среде фреона в контейнере замкнутого объема при заданной рабочей температуре 60 °С в течение 12 и 24 суток практически не снижается, то есть коэффициенты изменения показателей прочности при разрыве, относительного удлинения и твердо-

сти на стандартных образцах находились после испытаний в пределах $\pm 2 \div 3$ %. Причем при загрузке контейнера при 20 °С начальная концентрация сухого насыщенного пара хладагента составляет 7,96 кг/м³ [11].

Минимизация объема утечек хладагента через стенки резиновых камер патрубков в течение длительного времени при заданной геометрии резиновых камер может быть достигнута путем снижения величины коэффициента диффузии D .

По известным литературным данным [1, 2, 5] значения коэффициента диффузии для наполненных полимеров колеблется в пределах

$$1 \cdot 10^{-11} \div 3 \cdot 10^{-12} \frac{M^2}{c}$$

и зависят как от состава резины, так и от вида диффундирующего газа. Экспериментальные измерения коэффициента диффузии проводились на резиновых образцах с использованием прибора для измерения газопроницаемости VAC-V1, позволяющего получать коэффициенты диффузии, растворимости и проницаемости на базе программного обеспечения для проведения расчетов. Прибор соответствует требованиям стандартов ISO 2556, ASTM В 1434, ГОСТ 23553 с диапазоном измерений $1 \cdot 10^{-9} \div 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^3 / \text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot 0,1 \text{ МПа}$ и разрешающей способностью при измерении вакуума 0,1 Па. Порядок величин коэффициента газопроницаемости – Е-11. Размер испытуемого образца: диаметр 97 мм, рабочая площадь 38,48 см², толщина $1,0^{+0,1}$ мм.

Экспериментальные показатели коэффициентов диффузии базовых резин 61-202 и РК-1802 и данных резин с наполнителями соответственно томфлоном и молотой слюдой представлены в табл. 3.

Таблица 3

Экспериментальные показатели коэффициентов диффузии базовых резин 61-202 и РК-1802 и данных резин с наполнителями

| Резина без наполнителей (базовая), шифр лабораторный | Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с} \times 10^{-11}$ | Резина шифр лабораторный (базовая) + наполнитель | Наполнитель в % на 100 % масс частей резины (базовой) | Коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с} \times 10^{-11}$ |
|--|---|--|---|---|
| 61-202 | 80 | 61-202 + томфлон | 20 | 18 |
| | 69 | | | 26 |
| | 73 | | | 40 |
| РК-1802 | 60 | РК-1802 + слюда молотая | 20 | 39 |
| | 67 | | | 35 |
| | 54 | | | 15 |

Для базовых резин, марки 61-202 и РК-1802, используемых в эксперименте на основе каучуков хлоропрена S-40 и ZETPOL-2000 гидрированный (без наполнения томфлоном или молотой слюдой соответственно), коэффициент диффузии составил

$$60 \cdot 10^{-11} \div 80 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}},$$

а для данных резин с наполнением томфлоном или молотой слюдой 20 % массовых частей от базовых резин экспериментально установлен диапазон изменений коэффициента диффузии фреона R134a в пределах

$$15 \cdot 10^{-11} \div 40 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}},$$

что согласуется с данными работы [2], в которой показано, что при использовании в резинах пластинчатых минеральных наполнителей достигается эффект снижения коэффициента диффузии газа и проницаемости в 4-6 раз.

При экспериментальной отработке рецептуры резины стремились минимизировать значения коэффициента диффузии, обеспечивая приемлемую технологичность переработки смеси в части пластичности и клейкости и заданную прочность крепления резины к ниппелю. Для изготовления резиновых камер патрубков была определена и использована резина марки РК-1802.

В качестве первого примера с использованием формулы (7) рассмотрен оценочный расчет времени технологически допустимых потерь хладагента в схеме рабочего компрессора с суммарной площадью резиновых камер $S = 0,3 \text{ м}^2$ (камеры из резины РК-1802), толщиной $h = 0,007 \text{ м}$. Начальная концентрация фреона принимается равной $C_0 = 7,96 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$ при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Значение коэффициента диффузии принято максимальным из найденного диапазона

$$D = 40 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}},$$

что обеспечивает с запасом расчетное значение гарантированного срока службы патрубков. Допустимые массовые потери хладагента фреона R134a для рабочего компрессора первого типа приняты равными $\Delta Q = 60 \text{ кг}$. При данных параметрах потери 60 кг хладагента за счет диффузии через стенки камер патрубков по времени составит оценочно 14,1 года.

Во втором примере рассмотрена схема рабочего компрессора с суммарной площадью резиновых камер $S = 0,38 \text{ м}^2$, толщиной $h = 0,007 \text{ м}$. Концентрация фреона и значение коэффициента диффузии приняты такими же, как и в первом приме-

$$\text{ре: } C_0 = 7,96 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}, \quad D = 40 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

Допустимые массовые потери хладагента фреона R134a для второго типа рабочего компрессора приняты равными $\Delta Q = 40 \text{ кг}$. При данных параметрах потери 40 кг хладагента за счет диффузии через стенки камер патрубков по времени составит оценочно 7,4 года.

Проведенные экспериментальные исследования влияния типа и состава наполнителей на диффузионную проницаемость резин при приемлемых технологических показателях переработки и изготовления резиновых камер, а также полученные в результате анализа аналитических решений уравнения диффузии [2, 6] в части оценки времени достижения технологически допустимой потери хладагента через стенки резиновых камер, позволяют сделать следующие выводы и принять практические и технические решения:

1. Для обеспечения длительной стойкости резины к воздействию хладагента в качестве базового следует использовать каучук марки ZETPOL-2000 гидрированный.

2. На основе проведенных исследований резин, экспериментально выбрана оптимальная доля наполнения в 20 % от массовых частей резиновой смеси молотой слюдой и получены экспериментальные значения коэффициента диффузии в пре-

$$\text{делах } D = 15 \cdot 10^{-11} \div 40 \cdot 10^{-11} \frac{\text{м}^2}{\text{с}}.$$

3. В целях компенсации снижения уровня адгезионной прочности крепления резины к металлу ниппеля за счет введения в состав резины специального наполнителя – молотой слюды, предложено техническое решение об использовании армирующего усиливающего каркаса в форме обжимного бандажа в виде навивки металлической про-

волоки снаружи камеры в области контакта камеры с ниппелем.

4. Проведенный расчет времени потерь хладагента за счет диффузионной проницаемости через стенки камер патрубков холодильных машин с заданными техническими характеристиками показал, что гарантированный ресурс работы патрубков составил 14,1 и 7,4 года соответственно для одной и второй машин. Причем в расчетах приняты максимальные значения коэффициентов диффузии, что обеспечивает с запасом гарантированные сроки межремонтного цикла работы холодильных машин.

Литература

1. Томановская В.Ф., Колотова Б.Е. Фреоны. Свойства и применение. Л.: Химия, 1970. 182 с.
2. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математической физики. М.: Наука, 1966. 724 с.
3. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
4. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 270 с.
5. Теоретические основы теплотехники. Теплотехнический эксперимент. Справочник / под общ. ред. Григорьева В.А. и Зорина В.М. Т. 2. М.: Энергоатомиздат, 1988. 560 с.
6. Бекман И.Н. Математика диффузии: Учебное пособие. М.: Изд. «ОнтоПринт», 2016. 400 с.
7. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
8. Лыков А.В. Теория теплопроводности. М.: Изд. «Высшая школа», 1967. 600 с.
9. Ватсон Г.Н. Теория Бесселевых функций. М.: Изд. «Иностранная литература», 1949. 800 с.
10. Справочник по математике. Г. Корн, Т. Корн. М.: Наука. 1974. 832 с.
11. Богданов С.Н., Бурцев С.И. и др. Холодильная техника кондиционирования воздуха. Свойства веществ. Справочник / под ред. С.Н. Богданова. 4-е издание. перераб. и доп. СПб.: СПбГАХИТ, 1999. 320 с.

References

1. Tomanovskaya V.F., Kolotova B.E. Freony. Svoystva i primeneniye. L.: Himiya, 1970. 182 s.
2. Tihonov A.N., Samarskiy A.A. Uravneniya matematicheskoy fiziki. M.: Nauka, 1966. 724 s.
3. Chalyh A.E. Diffuziya v polimernyh sistemah. M.: Himiya, 1987. 312 s.
4. Rejtlinger S.A. Pronicaemost' polimernyh materialov. M.: Himiya, 1974. 270 s.
5. Teoreticheskie osnovy teplotekhniki. Teplotekhnicheskij ehksperiment. Spravochnik / pod obshch. red. Gri-gor'eva V.A. i Zorina V.M. T. 2. M.: ENergoatomizdat, 1988. 560 s.
6. Bekman I.N. Matematika diffuzii: Uchebnoe posobie. M.: Izd. «OntoPrint», 2016. 400 s.
7. Malkin A.YA., Chalyh A.E. Diffuziya i vyazkost' polimerov. Metody izmereniya. M.: Himiya, 1979. 304 s.
8. Lykov A.V. Teoriya teploprovodnosti. M.: Izd. «Vysshaya shkola», 1967. 600 s.
9. Watson G.N. Teoriya Besselevykh funkciy. M.: Izd. «Inostrannaya literatura», 1949. 800 s.
10. Spravochnik po matematike. G. Korn, T. Korn. M.: Nauka. 1974. 832 s.
11. Bogdanov S.N., Burcev S.I. i dr. Holodil'naya tekhnika kondicionirovaniya vozduha. Svoystva veshchestv. Spravochnik / pod red. S.N. Bogdanova. 4-e izdanie. pererab. i dop. SPB.: SPBGAKHPT, 1999. 320 s.

*Dakhno A.V., Director
Smirnov Yu.P., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Deputy Director for Science and New Technology,
Volzhsky Scientific and Technical Complex (branch)
Volograd State Technical University,
Mashkov A.V., Candidate of Engineering Sciences (Ph.D.),
Senior Research Officer, Professor,
Moscow Energy Institute (branch)
National Research University "Moscow Power Engineering Institute",
Potapenko O.V., Director,
LLC "Plant of Refrigerating Mechanical Engineering"*

**TO AN ASSESSMENT OF SIZE OF DIFFUSIVE LOSSES OF COOLANT THROUGH A RUBBER
CAMERA – COVER**

Abstract: in the article the calculation of time of technologically admissible volume of losses of coolant due to diffusive permeability through walls of cameras of branch pipes of refrigerators with the given technical characteristics is executed. The guaranteed resource of work of branch pipes was 14,1 and 7,4 years respectively for one and second machines. Experimental researches of influence of type and structure of fillers on diffusive permeability are carried out on rubbers: 61-202 on the basis of a chloroprene of S-40 and RK-1802 on the basis of the hydrogenated ZETPOL-2000 rubber, at the acceptable technological indicators of processing and production of rubber cameras. The optimum share of filling of rubber mix is experimentally chosen – 20% of mass parts as ground mica. For ensuring long resistance of rubber to influence of coolant as basic it is recommended to use ZETPOL-2000 brand rubber hydrogenated.

Keywords: rubber camera, coolant, diffusive permeability, diffusion coefficient, excipient

ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

*Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, профессор РАЕ,
Астраханский государственный университет,
Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИОННОГО ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНОГО ВЕЩЕСТВА В ПРИСУТСТВИИ ОРГАНИЧЕСКОГО РЕАГЕНТА

Аннотация: в статье описана характеристика класса поверхностно-активных веществ и применение веществ в нефтехимической промышленности. Рассмотрена классификация анионных поверхностно-активных веществ. Представлены основные структурные элементы строения веществ рассматриваемого класса. Приведена краткая характеристика наиболее часто используемых методов анализа анионных поверхностно-активных веществ. Описаны преимущества применения для определения анионных поверхностно-активных веществ фотометрического, экстракционно-фотометрического и спектрофотометрического методов анализа с применением трифенилметановых красителей. В ходе исследования содержание анионного поверхностно-активного вещества (сульфанола) в растворе контролировали спектрофотометрическим методом с использованием индикаторной реакции с малахитовым зеленым. Использование рассматриваемого метода для изучения сорбционных процессов в системе поверхностно-активное вещество – обосновывается тем, что поверхностно-активные вещества способны образовывать с органическими реагентами комплексные соединения (ионные ассоциаты), обладающие характерными полосами поглощения.

Представлены результаты фотометрического определения анионного поверхностно-активного вещества (сульфанола) с применением органического реагента – малахитового зеленого. Описано влияние кислотности среды на процесс адсорбции компонента в водных растворах. Приведен градуировочный график для определения концентрации компонента.

В ходе исследований определены основные термодинамические параметры процесса адсорбции сульфанола на активном угле, такие как изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS) сорбции. Полученные результаты исследований могут быть использованы для количественного определения компонента и моделирования механизмов адсорбции.

Рассчитаны основные характеристики кинетики сорбции поверхностно-активного вещества (сульфанола) на активном угле. Приведены изотермы кинетики сорбции. Описана возможность очистки от вышеописанного компонента с применением рассматриваемого сорбента.

Ключевые слова: сорбция, активные угли, сульфанол, очистка

Крупные химические, нефтехимические, приборостроительные и другие предприятия промышленности в ходе работы образуют сточные воды, которые после очистки поступают в водные объекты. Со сточной водой в водоемы часто попадают поверхностно-активные вещества (ПАВ), тяжелые металлы, нефтепродукты, которые являются высокотоксичными веществами кумулятивного и канцерогенного характера, поэтому они должны подвергаться процессу очистки. В нефтепромышленной практике временем первоначального внедрения поверхностно-активных веществ началом применения ПАВ считаются 50-е годы 20 века. Существует множество различных ПАВ, применяющихся для повышения нефтедачи. Их применение определяется высокой поверхностной активностью веществ, структурой их адсорбционных слоев и объемными свойствами растворов, что позволяет использовать их в качестве диспергаторов при измельчении твердых тел, бурении

твердых пород, для улучшения смазочного действия, понижения трения и износа, интенсивности нефтеотдачи пластов и т.д.

Анионные поверхностно-активные вещества (АПАВ) – это дифильные органические соединения, которые, диссоциируя в воде, образуют анион с длинным углеводородным радикалом – носителем поверхностной активности; катион при этом не является поверхностно-активным. К числу основных АПАВ относятся:

- мыла (RCOONa , RCOOK);
- алкилсульфаты и алкилфосфаты (ROSO_3Me , ROPO_3Me);
- алкиларилсульфонаты (чаще всего алкилбензолсульфонаты $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$);
- алкилсульфосукцинаты;
- алкилэтоксисульфаты и алкилэтоксифосфаты.

Анионные ПАВ (АПАВ) используют как смачиватели, детергенты, пенообразователи. Они яв-

ляются главными мицеллообразующими поверхностно-активными веществами с наибольшим объемом производства и ассортиментом. Наиболее активно проявляют свои свойства в щелочных средах, хотя могут использоваться и в кислых, например, при обработке металлов кислотами для снятия окисной пленки.

Полярная группа может содержаться не только в конце углеводородной цепи. Кроме того, в молекуле могут быть и другие полярные группы, которые увеличивают дифильность молекулы. К таким группам относят карбамидную – CONH_2 , сульфамидную – OSO_2NH_2 , простую эфирную – C-O-C и сложноэфирную связь $-\text{COO}-$.

Наибольшее распространение среди анионных ПАВ получили соединения, включающие от 10 до 20 атомов углерода в алифатической цепи. Если в алифатической цепи в качестве заместителя содержится бензольное кольцо, то минимальное число атомов углерода снижается до 8-14.

Анионные ПАВ составляют более 60% всех производимых ПАВ для СМС. Наибольшее применение нашли натриевые, калиевые, этаноламиновые и аммониевые соли алкилкарбоновых кислот. Кроме вышеперечисленных ПАВ широко применяются сульфаты глицеридов алифатических кислот, например, касторового масла и сульфопроизводные моно- и диэтаноламидов алифатических кислот. Большой интерес представляют соли полуэфиров сульфоянтарной кислоты – сульфосукцинаты. Сульфосукцинаты служат активной основой туалетных мыл, синтетических кусковых и пастообразных моющих средств, шампуней и пенных препаратов для ванн. Алкиларенсульфонаты представляют собой соли сульфокислот алкилароматических соединений. В составах СМС применяют алкилбензолсульфонаты натрия – сульфонолы. Доля сульфонолов в общем производстве СМС до недавнего времени составляла около 80%.

Это говорит о необходимости контроля за их содержанием в различных объектах, поэтому разработка новых и усовершенствование уже известных методов определения поверхностно-активных веществ остается одной из задач современной химии. Определение ПАВ после выделения их из пробы проводят методами спектрофотометрии по образованию комплексов с соответствующими красителями, УФ-спектроскопии, флуориметрии, полярографии и некоторыми другими. Все применяемые методы отличаются по чувствительности, точности, селективности определения.

Содержание анионных ПАВ обычно определяется двухфазным титрованием с использованием в качестве титранта хлорида бензотониума. При таком титровании анионные ПАВ взаимодействуют

с катионным ПАВ с образованием ионной пары. В результате образования ионной пары образуется незаряженное соединение, которое можно экстрагировать с помощью неполярного растворителя (как правило, это четыреххлористый углерод, хлороформ или метилхлорид). Контроль данной реакции ведется с использованием растворимых в воде катионных красителей, обычно метиленового синего, либо смеси анионных и катионных красителей, таких как дисульфидный синий и димидиумный синий. Иногда используются и другие красители (нейтральный красный, бенгальский розовый, бромкрезоловый голубой и тимолфталеин). При использовании этого метода возникает новая проблема – содержание анионного ПАВ, может не совпадать со значениями, полученными в случае двухфазного титрования.

В последнее время широко используются спектральные методы анализа анионных ПАВ. ИК-спектроскопия была признана эффективной для исследования анионных ПАВ в общем, и алкилбензолсульфонатов в частности. В этом методе анализа используются химические реакции, сопровождающиеся изменением цвета раствора, в котором определяется концентрация анализируемого элемента. Так как существует зависимость между интенсивностью окраски раствора (оптической плотностью) и содержанием в этом растворе окрашенного вещества, то при массовых фотокolorиметрических анализах для определения концентрации испытуемого раствора предварительно строят так называемый калибровочный график. Для этого используют серию эталонных растворов различной концентрации. Имея такую кривую, при определении концентрации исследуемого раствора достаточно измерить с помощью фотокolorиметра его оптическую плотность и по калибровочной кривой найти величину концентрации, соответствующую найденной оптической плотности.

Однако, несмотря на низкую чувствительность по сравнению с вышеописанными методами, для определения поверхностно-активных веществ наиболее часто применяются фотометрический, экстракционно-фотометрический и спектрофотометрический методы. Заметное число публикаций посвящено определению содержания анионных ПАВ посредством образования окрашенных соединений. Ассоциаты с АПАВ, растворимые в органических растворителях, образуют многие трифенилметановые красители, такие, как метиловый зеленый, кристаллический фиолетовый, бриллиантовый зеленый, основной фуксин родамин Ж и другие [1-6].

В связи с чем, разработка принципиально новых методов как идентификации, так и количественного веществ в объектах окружающей среды

является весьма актуальным вопросом. Одним из эффективных методов удаления поверхностно-активных веществ из вод различного происхождения является сорбция. О применении этих методов и идет речь в данной работе [7-9].

Сульфанол – сульфонол, смесь натриевых солей алкилбензолсульфонокислот – это поверхностно-активное вещество с общей формулой $C_nH_{2n+1}-C_6H_4-SO_2ONa$ (рис. 1).

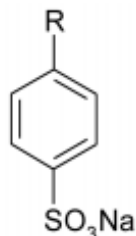


Рис. 1. Структурная формула сульфанола

Количество ПАВ (сульфанола) в растворе контролировали спектрофотометрическим методом с использованием индикаторной реакции с малахитовым зеленым. Использование рассматриваемого метода для изучения сорбционных процессов в системе поверхностно-активное вещество – обосновывается тем, что поверхностно-активные вещества способны образовывать с органическими реагентами (индикаторами) в присутствии комплексные соединения (ионные ассоциаты), обла-

дающие характерными полосами светопоглощения.

Малахитовый зеленый (синонимы: бензоилгрюн, малахитгрюн) – синтетический трифенилметановый краситель, который относится к кислотно-основным индикаторам: в водной среде при pH 0.1-2,0 переход окраски от желтой к зеленовато-голубой, при pH 11,6-13,6 от зеленовато-голубой к бесцветной; в неводной – к голубой (рис. 2).

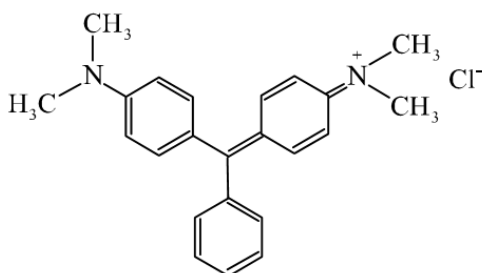


Рис. 2. Структурная формула малахитового зеленого

Применяется как реагент для экстракционно-фотометрического определения металлов, сульфитов, как реактив в микробиологии [10].

Экспериментальная часть

Реагенты и аппаратура. Модельные растворы, приготовленные на дистиллированной воде с использованием химически чистых реактивов; поверхностно-активное вещество – сульфанол (сульфонол) ($C = 1 \cdot 10^{-3} M$); малахитовый зеленый ($C = 1 \cdot 10^{-3} M$), х.ч.; сорбент (активный уголь марки БАУ); буферные растворы от 1 до 10; фотоэлектроколориметр ПЭ5400В; центрифуга; оборудование лабораторное – нагреватели, встряхиватели, посуда мерная и керамическая, дистиллированная вода.

Определение сульфанола в присутствии реагента малахитового зеленого спектрофотомет-

рическим методом. Для разработки методики определения анионного поверхностно-активного вещества использовали трифенилметановый краситель – малахитовый зеленый. В предварительных испытаниях были исследованы спектры поглощения раствора малахитового зеленого и двойной системы «малахитовый зеленый – сульфанол». В ходе исследований, основываясь на литературных данных [10] был получен спектр реагента малахитового зеленого, на основании которого и определены величины оптимальной длины волны. Для изучения оптимальной длины волны двойной системы «сульфанол – малахитовый зеленый» были приготовлены растворы вышеописанной системы. Результаты, полученные в ходе исследования, приведены на рис. 3.

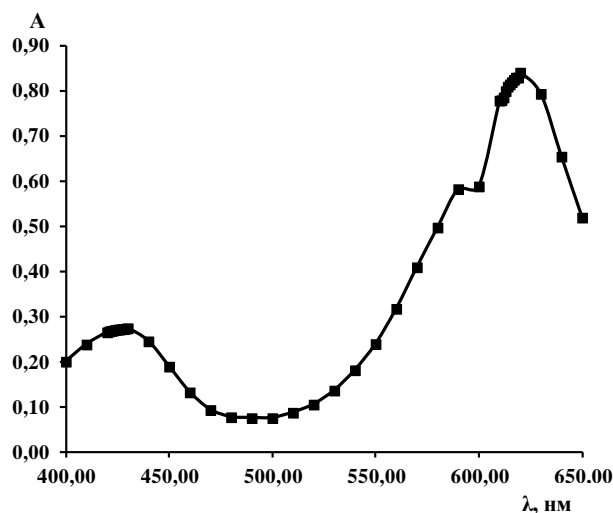


Рис. 3. Спектр поглощения водного раствора сульфанола в присутствии малахитового зеленого ($C=1 \cdot 10^{-4}$ М, $pH=5$, $l=0,5$ см)

Длины волн, которые бы соответствовали бы максимальному значению оптической плотности, составили $\lambda_1=430$ нм и $\lambda_2=620$ нм, что говорит об образовании достаточно устойчивой двойной системы.

Влияние pH на адсорбцию сульфанола

1. В серию из 10 пробирок (10 см^3) вносят по 1 см^3 раствора сульфанола и малахитового зеленого с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М в соотношении 1:1 и доводят объемы растворов до 10 см^3 буферными растворами с pH от 1 до 10. Измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda=620$ нм в кювете на $0,5$ см относительно воды.

2. В серию из 10 пробирок (10 см^3) вносят по 1 см^3 раствора сульфанола с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М и доводят объемы растворов до 10 см^3 буферными растворами с pH от 1 до 10 и добавляют по $0,1$ г активного угля БАУ в каждую пробирку. Полученные растворы перемешивают 3 минуты и центрифугируют, затем растворы декантируют и вносят необходимое количество реагента и измеряют оптическую плотность растворов при $\lambda=620$ нм в кювете на $0,5$ см относительно воды.

Результаты полученных исследований влияния pH на адсорбцию сульфанола на активном угле БАУ приведены на рис. 4.

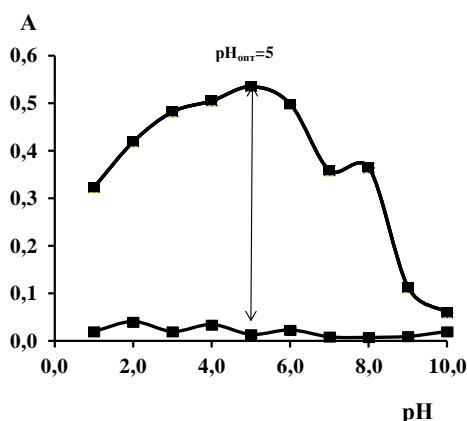


Рис. 4. Влияние pH раствора на адсорбцию сульфанола на активном угле БАУ ($\lambda_1=620$ нм): -◆- до сорбции; -■- после сорбции

В связи с полученными результатами, все исследования проводились при значении $pH=5$ и $\lambda=620$ нм.

Построение градуировочного графика. В серию из 10 пробирок вводили возрастающие количества реагента – раствора анионного поверхностно-активного вещества (сульфанола) с концентрацией

равной $C=1 \cdot 10^{-3}$ М, к содержимому растворов добавляли по 1 см^3 раствора органического реагента малахитового зеленого с концентрацией $C=1 \cdot 10^{-3}$ М и довели объем полученных растворов буферным раствором $pH=5$ до объема 10 см^3 . В ходе дальнейших исследований проводили измерение оптических плотностей растворов при

длине волны 620 нм кюветой толщиной 0,5 см относительно воды. На основании полученных дан-

ных проводили построение градуировочного графика, приведенного на рис. 5 [11, 12].

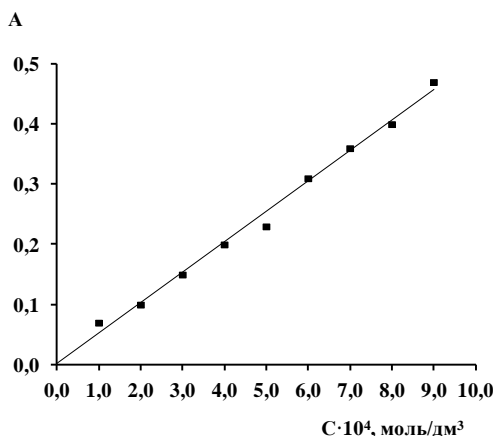


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации сульфанола ($C=1 \cdot 10^{-4}$ М, $pH=5$, $l=0,5$ см)

Изучение адсорбции сульфанола на активном угле БАУ. В серию пробирок вводили возрастающее количество раствора определяемого компонента с концентрацией равной $C=1 \cdot 10^{-3}$ М. Объемы полученных растворов доводили до 10 см³ буферным раствором ($pH=5$). В образованные системы вводили 0,1 г активного угля, встряхивали около 10 мин. Полученные растворы отстаива-

ли и центрифугировали при 3000 об./мин. Отделяли жидкую фазу в отдельную серию пробирок, в которые вносили по 1 см³ раствора малахитового зеленого с концентрацией $C=1 \cdot 10^{-3}$ М. Далее производили определение оптических плотностей растворов при $\lambda=620$ нм в кювете на 0,5 см относительно воды (рис. 6) [11, 12].

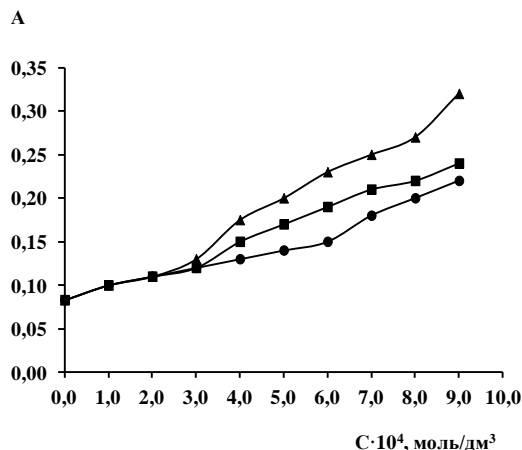


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от концентрации сульфанола после сорбции на активном угле БАУ при: Δ - 277 К; \square - 298 К; \circ - 313 К

На основании градуировочного графика проводили определение равновесных концентраций вещества. В ходе дальнейших исследований производили построение изотерм адсорбции в координатах «сорбция (Γ) – равновесная концентрация [c]». Величину адсорбции (Γ) определяли согласно выражению (1):

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - c) \cdot V \cdot M}{1000 \cdot m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата, моль/дм³; V – объем исследуемого раствора, см³; [C] – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм³; M – молярная (или атомная) масса сорбата, г/моль; m – масса сорбента, г.

Рассчитанные на основе полученных данных изотермы процесса сорбции для рассматриваемого компонента на активном угле БАУ представлены на рис. 7.

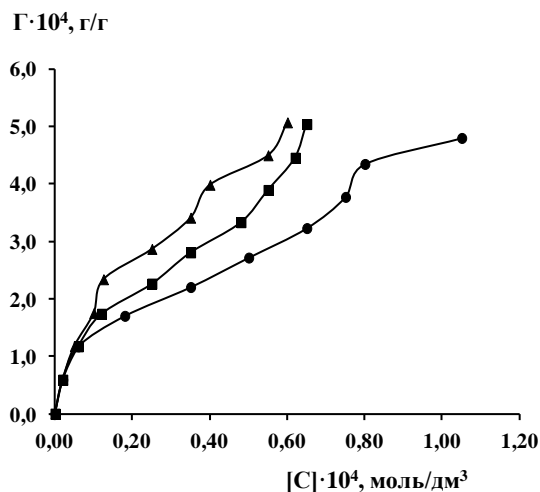


Рис. 7. Влияние температуры на адсорбцию сульфанола из водных растворов активным углем БАУ: Δ- 277 К; □- 298 К; ○- 313 К

Полученные данные были представлены в форме изотерм Ленгмюра, на основании которых были определены величины константы процесса

сорбции (K) и величины предельной сорбции (Γ_{∞}) при трех температурах (рис. 8).

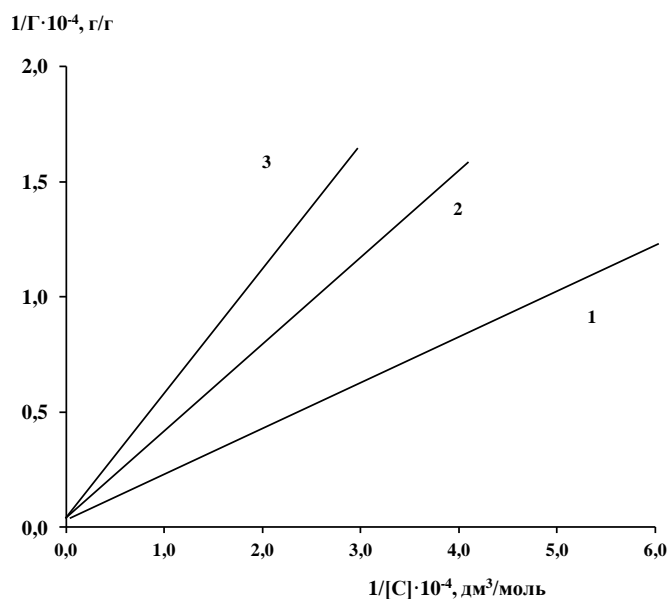


Рис. 8. Изотермы сорбции по Ленгмюру в прямолинейной форме для сульфанола (активный уголь БАУ): 1 – 277 К; 2 – 298 К; 3 – 313 К

Базируясь на полученные величины были исследованы значения энтальпии (ΔH) и изобарно-изотермического потенциала (ΔG), а также изменения энтропии (ΔS) процесса (2-4):

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_i}{K_k}}{T_i - T_k}, \tag{2}$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i, \tag{3}$$

$$\Delta S_i = \frac{\Delta H - \Delta G_i}{T_i}. \tag{4}$$

Результаты проведенных исследований приведены в табл. 1.

Таблица 1

**Основные характеристики сорбции сульфанола на активном угле БАУ
(n=6, P=0,95, t_p=2,57)**

| Определяемая характеристика | Температура, К | Сорбент |
|--|----------------------------|----------------|
| | | Акт. уголь БАУ |
| Константы сорбции · 10 ⁻² | 277 | 6,00±0,60 |
| | 298 | 6,45±0,60 |
| | 313 | 6,65±0,60 |
| -ΔG, кДж/моль | 277 | 14,54±1,40 |
| | 298 | 15,45±1,50 |
| | 313 | 16,87±1,70 |
| -ΔH, кДж/моль | В пределах от 277 до 313 К | 2,74±0,20 |
| ΔS, Дж·моль/К | 277 | 42,58±4,00 |
| | 298 | 43,94±4,00 |
| | 313 | 45,10±4,00 |
| Емкость сорбента (Γ _∞), мг/г | 277 | 40,00±4,00 |
| | 298 | 47,60±4,50 |
| | 313 | 50,00±5,00 |

Изучение кинетики сорбции сульфанола на активном угле БАУ. В колбу на 500 см³ вносили определенное количество раствора анионного поверхностно-активного вещества с концентрацией 1·10⁻³ М, доводили объем раствора до 500 см³ буферным раствором (рН=5). В рассматриваемую систему вводили 2 г активного угля, включали секундомер и перемешивали смесь. Исследуемые системы изучали при трех температурах. Через промежутки времени отбирали пробы раствора,

фильтровали с применением стеклянного фильтр до 10 мин [11, 12]. В полученные осветленные растворы вводили 1 см³ раствора органического реагента с концентрацией C=1·10⁻³ М и определяли значение оптических плотностей растворов при λ=620 нм в кювете толщиной 0,5 см относительно воды. Согласно полученным значениям оптической плотности проводили построение изотерм кинетики сорбции в координатах «оптическая плотность (A) – время (τ)», приведенных на рис. 9.

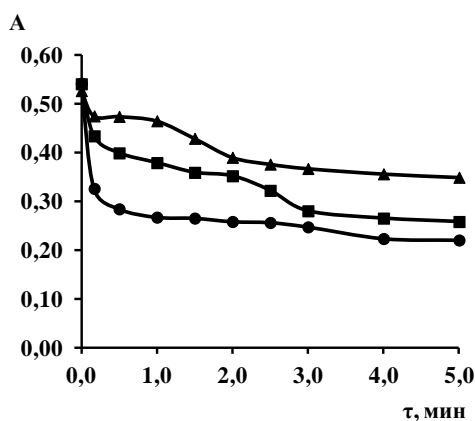


Рис. 9. Изотермы кинетики сорбции сульфанола активным углем БАУ: Δ-277 К; □-298; ○-313 К

Основываясь на результаты проведенных исследований были определены величины констант кинетики сорбции, $S^{\#}$ и $E_{акт}$ анионного поверхностно-активного вещества на активном угле БАУ при трех температурах:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_t} \quad (5)$$

где A_0 – исходная оптическая плотность раствора; A_t – оптическая плотность раствора в момент времени τ ; τ – время, с.

Согласно графикам Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » были определены величины энергии активации ($E_{акт}$), а также с использованием уравнения Эйринга изменение энтропии образования сорбционных комплексов ($\Delta S^{\#}$):

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\#}{R}, \quad (6)$$

где в уравнении (6) PZ_0 – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса, $\Delta S^\#$ – изменение энтропии активации формирования активирован-

ного комплекса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Полученные результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2

Термодинамические характеристики кинетики сорбции сульфанола на активном угле БАУ (n=6, P=0,95, t_p=2,57)

| Определяемая характеристика | Температура, К | Сорбент |
|--|----------------------------|--------------------|
| | | Активный уголь БАУ |
| Константы скоростей $K \cdot 10^{-2} \text{ c}^{-1}$ при температурах, К | 277 | 1,54±0,10 |
| | 298 | 3,88±0,40 |
| | 313 | 7,54±0,70 |
| $E_{\text{акт}}$, кДж/моль | В пределах от 277 до 313 К | 2,81±0,20 |
| $-\Delta S^\#$, Дж/моль·К | 277 | 1,93±0,18 |
| | 298 | 1,94±0,19 |
| | 313 | 1,98±0,20 |

Описывая результаты исследований необходимо отметить, что для всех приведенных сорбционных процессов характерно наличие достаточно крутых начальных участков изотерм кинетики сорбции. При этом процесс адсорбции протекает достаточно быстро, и оканчивается в течение пяти минут. Это говорит о том, что сорбат практически полностью сорбируется на рассматриваемом сорбенте.

Способ очистки воды от сульфанола с применением активного угля БАУ. В ходе исследований была изучена возможность протекания процесса очистки воды от сульфанола активным углем БАУ. Рассматриваемый компонент в качестве

загрязнителя вводили в систему и определяли опытным путем величины эффективности процесса очистки согласно следующему выражению [11, 12]:

$$\Xi = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

где Ξ – эффективность процесса очистки, %; C_0 – исходная концентрация компонента, моль/дм³; C – остаточная концентрация компонента, моль/дм³.

В ходе исследований получены следующие результаты, приведенные в табл. 3.

Таблица 3

Эффективность процесса очистки воды от сульфанола с применением активного угля марки БАУ (n=6, P=0,95, t=2,57)

| Сорбент | Исходная концентрация $\cdot 10^4$, моль/дм ³ | Концентрация после сорбции $\cdot 10^4$, моль/дм ³ | | | Эффективность очистки, % | | |
|----------------|---|--|------|------|--------------------------|-------|-------|
| | | Температура, К | | | 277 | 298 | 313 |
| | | 277 | 298 | 313 | | | |
| Акт. уголь БАУ | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 | 0,00 |
| | 1,00 | 0,02 | 0,02 | 0,02 | 98,00 | 98,00 | 98,00 |
| | 2,00 | 0,06 | 0,06 | 0,05 | 97,00 | 97,00 | 97,50 |
| | 3,00 | 0,18 | 0,12 | 0,10 | 94,00 | 96,00 | 96,67 |
| | 4,00 | 0,35 | 0,25 | 0,13 | 91,25 | 93,75 | 96,88 |
| | 5,00 | 0,50 | 0,35 | 0,25 | 90,00 | 93,00 | 95,00 |
| | 6,00 | 0,65 | 0,48 | 0,35 | 89,17 | 92,00 | 94,17 |
| | 7,00 | 0,75 | 0,55 | 0,40 | 89,29 | 92,14 | 94,29 |
| | 8,00 | 0,80 | 0,62 | 0,55 | 90,00 | 92,25 | 93,13 |
| | 9,00 | 1,05 | 0,65 | 0,60 | 88,33 | 92,78 | 93,33 |

Исходя из полученных значений, можно сделать следующий вывод о том, что рассматриваемый сорбент (активный уголь марки БАУ) можно применять в процессе сорбционной очистки от анионных поверхностно-активных веществ, таких как сульфанола. Основываясь на данных таблицы 3 можно сделать вывод о том, что рассматриваемый сорбент эффективно поглощает анионные поверхностно-активные вещества из водных растворов со степенью очистки до 98%.

Анализ результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция сульфанола на

активном угле БАУ из водных растворов происходит достаточно активно. Полученные результаты позволяют считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбентов по отношению к поверхностно-активному веществу достаточно высока. Это позволит не только фотометрическим способом определять наличие компонента в растворе, но и моделировать процесс адсорбции на сорбентах различных типов.

Литература

1. Перов П.А. Тематический обзор. Аналитический контроль за содержанием поверхностно-активных веществ и сопутствующих компонентов в производственных и сточных водах. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1990. 67 с.
2. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 252 с.
3. Проблемы очистки сточных вод, содержащих высокие концентрации анионных ПАВ /Л.И. Гущина, А.С. Грищенко, И.Л. Евлахова и др. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1991. 39 с.
4. Дрозд А.В., Климов Б.Г. Одновременное экстракционно-фотометрическое определение анионных ПАВ с родамином 6Ж // Журн. аналит. химии. 1998. Т. 53. № 8. С. 811 – 814.
5. Чернова Р.К., Ястребова Н.Н., Панкратов А.Н. Новый реагент для экстракционно-фотометрического определения анионных поверхностно-активных веществ // Зав. лабор. 1994. Т. 60. № 8. С. 4 – 6.
6. Сорбционная очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением брусита. Бобылева Светлана Анатольевна: Дисс... канд. техн. наук. Новосибирск. 2005. 156 с.
7. Шачнева Е.Ю. Поверхностно-активные вещества в объектах окружающей среды. Синтез, строение, свойства и применение. Германия: Издательство «Lambert. Academic Publishing». Пер. 2014. 93 с.
8. Шачнева Е.Ю. Поверхностно-активные вещества в объектах окружающей среды. Основные свойства и области применения. Германия: Издательство «Lambert. Academic Publishing». Пер. 2014. 73 с.
9. Шачнева Е.Ю. Поверхностно-активные вещества и флокулянты в объектах окружающей среды. Методы концентрирования и определения. Учебное пособие. Германия: Издательство «Palmarium Academic Publishing». Пер. 2013. 97 с.
10. Перевозчиков Н.Б., Азиатцева Ю.А. Количественное определение поверхностно-активных веществ различной природы в водных растворах // Вестник Удмуртского университета. 2010. Вып. 2. С. 54 – 66.
11. Шачнева Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: Дисс... канд. хим. наук: 02.00.04. Махачкала. 2011. 139 с.
12. Шачнева Е.Ю. Способ фотометрического определения сульфанола с органическим реагентом // «Актуальные вопросы охраны окружающей среды и обеспечение экологической безопасности промышленных регионов»: Мат-лы Межд. научн. конф. Кемерово. КемТИПП. 2017. С. 255 – 260.

References

1. Perov P.A. Tematicheskij obzor. Analiticheskij kontrol' za sodержaniem poverhnostno-aktivnyh veshchestv i soputstvuyushchih komponentov v proizvodstvennyh i stochnyh vodah. M.: CNIITEHNeftekhim. 1990. 67 s.
2. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. Poverhnostno-aktivnye veshchestva. M.: Nauka. 1991. 252 s.
3. Problemy ochistki stochnyh vod, sodержashchih vysokie koncentracii anionnyh PAV /L.I. Gushchina, A.S. Grishchenko, I.L. Evlahova i dr. M.: CNIITEHNeftekhim. 1991. 39 s.
4. Drozd A.V., Klimov B.G. Odnovremennoe ehkstrakcionno-fotometrisheskoe opredelenie anionnyh PAV s rodaminom 6ZH // ZHurn. analit. himii. 1998. T. 53. № 8. S. 811 – 814.
5. Chernova R.K., Yastrebova N.N., Pankratov A.N. Novyj reagent dlya ehkstrakcionno-fotometrisheskogo opredeleniya anionnyh poverhnostno-aktivnyh veshchestv // Zav. labor. 1994. T. 60. № 8. S. 4 – 6.
6. Sorbcionnaya ochistka stochnyh vod ot ionov tyazhelyh metallov s primeneniem brusita. Bobileva Svetlana Anatol'evna: Diss... kand. tekhn. nauk. Novosibirsk. 2005. 156 s.
7. Shachneva E.YU. Poverhnostno-aktivnye veshchestva v ob"ektah okruzhayushchej sredy. Sintez, stroenie, svoystva i primenenie. Germaniya: Izdatel'stvo «Lambert. Academic Publishing». Per. 2014. 93 s.

8. SHachneva E.YU. Poverhnostno-aktivnye veshchestva v ob"ektah okruzhayushchej sredy. Osnovnye svoystva i oblasti primeneniya. Germaniya: Izdatel'stvo «Lambert. Academic Publishing». Per. 2014. 73 s.
9. SHachneva E.YU. Poverhnostno-aktivnye veshchestva i flokulyanty v ob"ektah okruzhayushchej sredy. Metody koncentrirovaniya i opredeleniya. Uchebnoe posobie. Germaniya: Izdatel'stvo «Palmarium Academic Publishing». Per. 2013. 97 s.
10. Perevozchikov N.B., Aziatceva YU.A. Kolichestvennoe opredelenie poverhnostno-aktivnyh veshchestv razlichnoj prirody v vodnyh rastvorah // Vestnik Udmurtskogo universiteta. 2010. Vyp. 2. S. 54 – 66.
11. SHachneva E.YU. Fiziko-himiya adsorbicii flokulyantov i sinteticheskikh poverhnostno-aktivnyh veshchestv na sorbente SV-1-A: Diss... kand. him. nauk: 02.00.04. Mahachkala. 2011. 139 s.
12. SHachneva E.YU. Sposob fotometricheskogo opredeleniya sul'fanola s organicheskim reagentom // «Aktual'nye voprosy ohrany okruzhayushchej sredy i obespechenie ehkologicheskoy bezopasnosti promyshlennyh regionov»: Mat-ly Mezhd. nauchn. konf. Kemerovo. KemTIPP. 2017. S. 255 – 260.

*Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Professor of RANS,
Astrakhan State University,
Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Southern Russian State Polytechnical University*

SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF ANIONIC SURFACTANTS IN THE PRESENCE OF ORGANIC REAGENT

Abstract: the article describes the characteristics of a class of surfactants and the use of substances in the petrochemical industry. The classification of anionic surfactants is considered. The main structural elements of the structure of substances of the considered class are presented. A brief description of the most commonly used methods for the analysis of anionic surfactants is given. Advantages of using photometric, extraction-photometric and spectrophotometric methods for the determination of anionic surfactants using triphenylmethane dyes are described. In the course of the study, the content of the anionic surfactant (sulfonol) in the solution was monitored spectrophotometrically using the indicator reaction with malachite green. The use of the method in question to study sorption processes in a surfactant system is justified by the fact that surfactants are able to form complex compounds (ionic associates) with organic reagents with characteristic light absorption bands.

The results of a photometric determination of an anionic surfactant (sulfonol) using an organic reagent, malachite green, are presented. The effect of the acidity of the environment on the process of adsorption of a component in aqueous solutions is described. A calibration graph for determining the concentration of the component is given.

The main thermodynamic parameters of sulfon adsorption on activated carbon, such as enthalpy (ΔH), isobaric-isothermal potential (ΔG) and entropy (ΔS) sorption were determined during the research. The obtained research results can be used for quantitative determination of the component and modeling of adsorption mechanisms.

The main characteristics of the sorption kinetics of a surfactant (sulfonol) on active coal are calculated. Isotherms of sorption kinetics are given. The possibility of purification from the above-described component using the sorbent under consideration is described.

Keywords: sorption, active carbons, sulfonol, purification

*Винокуров В.А., доктор химических наук, профессор,
Канцеров П.Н., аспирант,
Российский государственный университет нефти и газа
(национальный исследовательский университет) имени И.М. Губкина*

ПРИМЕНЕНИЕ НАНОЖИДКОСТЕЙ В ХОЛОДИЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ

Аннотация: потребление электроэнергии холодильной техникой составляет около 20% от общего потребления энергии. Способы повышения КПД холодильных установок – одна из самых актуальных задач в свете общего курса на экономию электроэнергии в мире. КПД холодильных машин напрямую зависит от эффективности теплообмена в системе. Кроме очевидных путей по улучшению конструкции самого холодильного контура, существует ряд альтернативных решений, позволяющих улучшить энергоэффективность теплообменных процессов. Среди таких – добавление в контур наночастиц оксидов металлов, обладающих высоким коэффициентом теплоотдачи. В статье изложен обзор литературы по применению наночастиц в системах охлаждения, в которых описываются достижения энергоэффективности от 9,6% до 28% в зависимости от материала наночастиц и их концентрации. Так же была изготовлена экспериментальная холодильная установка, где использовались наночастицы оксида меди в концентрации 1%. Данная установка показала снижение потребления электроэнергии на 18%, а также лучшую динамику понижения температуры.

Ключевые слова: наножидкость, холодильные системы, фреоны, теплообмен, нанотехнологии, экономия электроэнергии, энергоэффективность

Введение

Холодильная техника потребляет около 20% всей вырабатываемой в мире электроэнергии (Кулешов, 2014). Очевидно, что разработка способов повышения КПД холодильной техники является весьма актуальной задачей, так как результатом будет являться существенная экономия электричества. КПД напрямую зависит от эффективности теплообменных процессов в системе. Большинство современных способов повышения КПД холодильных машин подразумевает изменение конструктивных особенностей холодильного контура, от простого изменения формы теплообменников на более эффективную, до изменения самого цикла холодильной машины. Вместе с тем, существуют способы повышения энергоэффективности без дорогостоящего внесения конструктивных изменений холодильного контура или его замены. Одним из наиболее перспективных путей повышения энергоэффективности холодильной техники является использование наножидкостей в теплообменных процессах.

Одним из первых экспериментов можно назвать работу 2011г Shengshan Bi из State Key Laboratory of Multiphase Flow in Power Engineering, Xi'an Jiaotong University [1]. Проводились эксперименты по добавлению частиц TiO_2 в холодильный контур, работающий на изобутане. Эксперименты показали, что наночастицы не оказывают отрицательного влияния на работу холодильной машины и показывали 9,6% уменьшение энергопотребления в сравнении с чистым изобутаном, при концентрации в 0,05% по объему. В итоге отмечено уменьшение потребления энергии на

5,94% для 0,1% концентрации оксида титана и 9,6% для 0,5% концентрации того же материала. Кроме того, в штатном режиме работы холодильника компрессор с наночастицами работал на 44,6% меньше времени. В том же 2011г N. Subramani и M. J. Prakash из Department of Mechanical Engineering, TKM College of Engineering, Kollam, Kerala, INDIA [2] так же проводили исследования в области переноса тепла в холодильной технике. Во фреоне R134A были растворены сначала минеральное масло 3GS для низкотемпературных систем, а затем наночастицы оксида алюминия Al_2O_3 . Полученные результаты показали более высокую эффективность заморозки и на 25% меньшее потребление энергии в сравнении с чистым хладагентом. Одним из новейших исследований в данной области является работа, изданная в 2016 году M.E. Haque и R.A. Bakar из Faculty of Mechanical Engineering, Universiti Malaysia Pahang [3]. В данной работе рассматривается повышение производительности бытового холодильника с добавлением в рабочий контур наночастиц, растворенных в компрессорном (минеральном) масле. Исследовались частицы Al_2O_3 и TiO_2 в объемных концентрациях 0,05% и 0,1%. Наночастицы не оказали вредоносного влияния на работу холодильного устройства. Отмечено уменьшение электропотребления на 19% и 22% в случае 0,05% и 0,1% концентраций для оксида алюминия и 15% и 28% в случае 0,05% и 0,1% концентраций для оксида титана.

Таким образом, многочисленными экспериментами обосновано существенное снижение потребляемой энергии в двухфазных холодильных сис-

темах при использовании наночастиц. Так же отсутствуют публикации об отрицательном влиянии на сам холодильный контур, его составляющие, либо на теплообменные процессы в нем.

Эксперимент

В два идентичных контура, представляющих из себя тепловые насосы (аналог холодильной машины), был заправлен хладагент и компрессорное масло. Один из компрессоров был заправлен маслом с растворенными в нем наночастицами оксида меди в концентрации 1% (контур А), другой был

контрольным (контур Б). Суть эксперимента была в использовании конструкции теплового насоса для перекачки тепла. В емкость с испарителем был налит антифриз, в емкость с конденсатором - проточная холодная вода. В емкости были помещены термометры, измеряющие температуру жидкости, компрессоры были подключены к сети через ваттметры, для замеров расхода мощности. В ходе эксперимента снимались показания термометров и ваттметров.



Рис.1. Внешний вид установки.

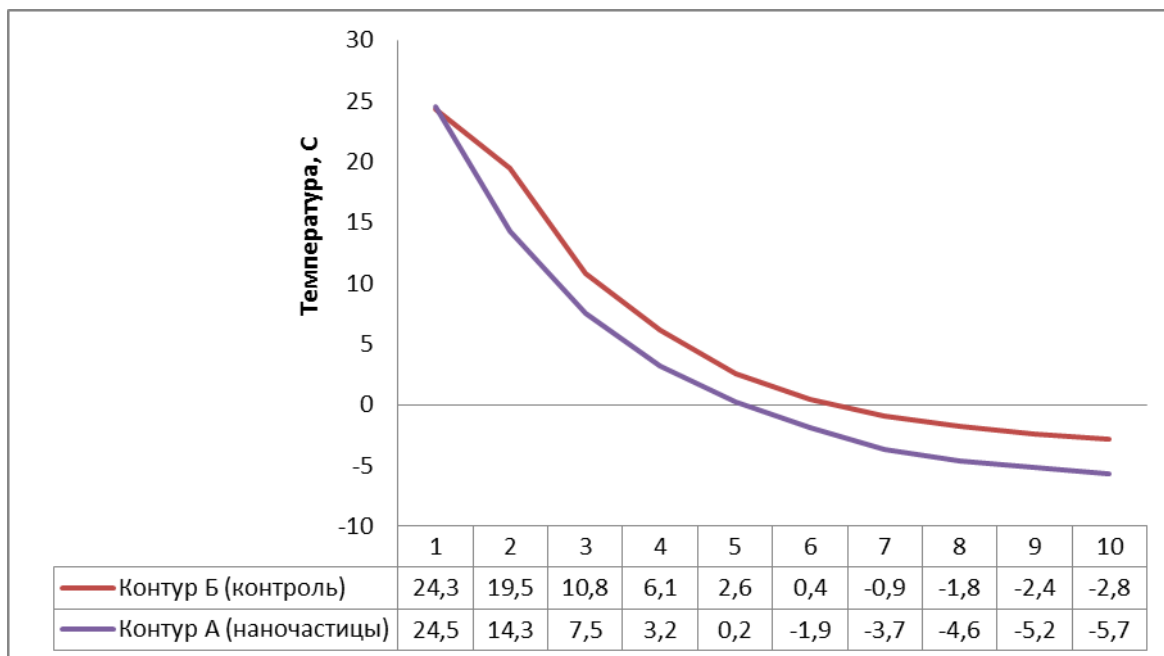


Рис.2. График зависимости температуры, С от времени, мин.

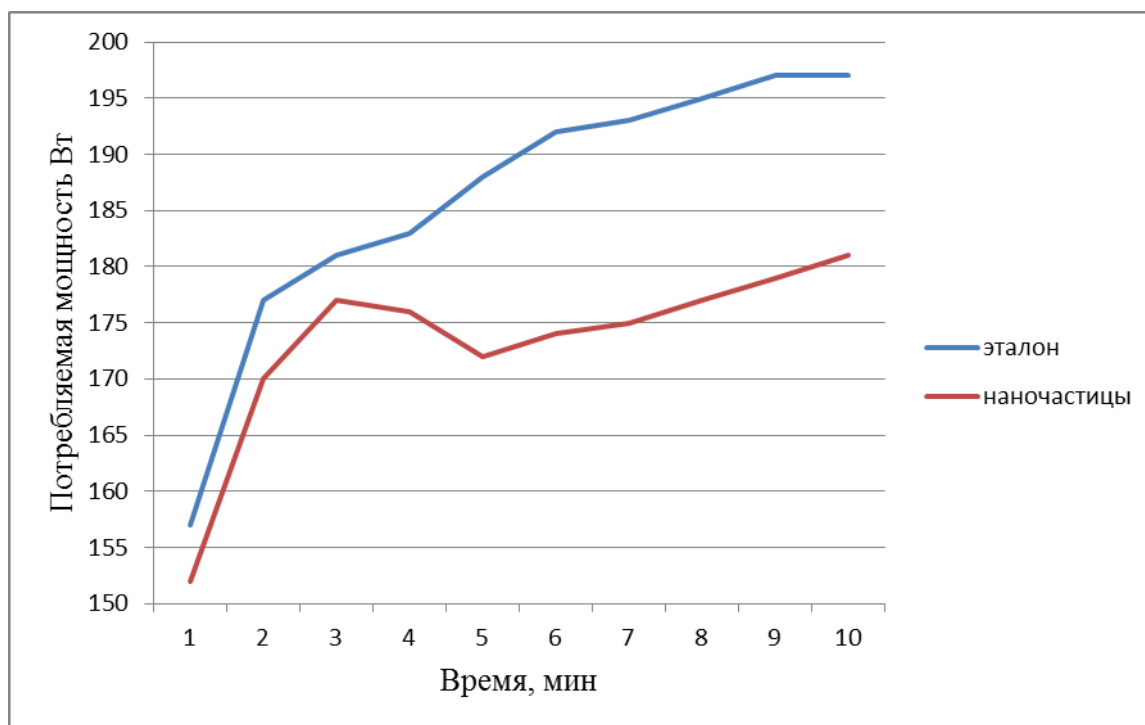


Рис.3. График зависимости потребления энергии W от времени, мин.

Эксперимент длился 10 минут, в процессе эксперимента компрессор нагревал жидкость в конденсаторе и охлаждал - в испарителе. В ходе эксперимента контур с наночастицами показал лучшую динамику снижения температуры в зависимости от времени. Кроме того, компрессор с наночастицами показал на 5-7% меньшее потребление мощности в Квт*ч. В итоге по результатам эксперимента было выявлено увеличение энергоэффективности холодильной установки на 18%.

Заключение

По результатам обзора работ было выяснено, что наибольший эффект повышения энергоэффективности дают оксиды металлов. В дальнейшем

была создана установка, представляющая из себя тепловой насос, и выполняющая функции холодильной установки. В качестве рабочего тела использовался фреон R134a с наночастицами меди. Был проведен эксперимент по измерению энергоэффективности.

Данный эксперимент демонстрирует, что добавление в холодильный контур наночастиц оксида меди способствует росту энергоэффективности в среднем на 18%. Кроме того, меньшее потребление мощности компрессором может говорить о лучшем смазывании его движущихся частей, что может увеличить срок их работы.

Литература

1. Sheng-shan Bi, Lin Shi, Li-li Zhang Application of nanoparticles in domestic refrigerators // Applied Thermal Engineering. 2008. Vol. 28. P. 1834 – 1843.
2. Subramani N., Prakash M. J. Experimental studies on a vapour compression system using nanorefrigerants // International Journal of Engineering, Science and Technology. 2011, Vol. 3. № 9. P. 95 – 102.
3. Haque M.E., Bakar R.A. Performance of a domestic refrigerator using nanoparticles-based polyolester oil lubricant // Journal of Mechanical Engineering and Sciences. 2016. Vol. 10. № 1. P. 1778 – 1791.

References

1. Sheng-shan Bi, Lin Shi, Li-li Zhang Application of nanoparticles in domestic refrigerators // Applied Thermal Engineering. 2008. Vol. 28. P. 1834 – 1843.
2. Subramani N., Prakash M. J. Experimental studies on a vapour compression system using nanorefrigerants // International Journal of Engineering, Science and Technology. 2011, Vol. 3. № 9. P. 95 – 102.
3. Haque M.E., Bakar R.A. Performance of a domestic refrigerator using nanoparticles-based polyolester oil lubricant // Journal of Mechanical Engineering and Sciences. 2016. Vol. 10. № 1. P. 1778 – 1791.

*Vinokourov V.A., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
Kantserev P.N., Postgraduate,
Gubkin Russian State University of Oil and Gas (National Research University)*

APPLICATION OF NANOFLUIDS IN REFRIGERATING ENGINEERING

Abstract: electricity consumption by refrigeration equipment is about 20% of the total energy consumption. Ways to improve the efficiency of refrigeration units is one of the most urgent tasks in the light of the general policy of energy saving in the world. The efficiency coefficient of refrigeration machines depends on the efficiency of heat exchange in the system. In addition to the obvious ways to improve the design of the refrigeration circuit itself, there are a number of alternative solutions to improve the energy efficiency of heat exchange processes. Among them there is the addition of metal oxide nanoparticles to the circuit, which have a high heat transfer coefficient. The article presents a review of the literature on the use of nanoparticles in cooling systems, which describes the energy efficiency from 9.6% to 28% depending on the material of nanoparticles and their concentration. Also, an experimental refrigeration unit was manufactured, where copper oxide nanoparticles in a concentration of 1% were used. This installation showed a decrease in electricity consumption by 18%, as well as a better dynamics of temperature decrease.

Keywords: nanofluids, refrigeration systems, freon, heat transfer, nanotechnology, energy saving, energy efficiency

*Хентов В.Я., доктор химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет,
Шачнева Е.Ю., кандидат химических наук, профессор РАЕ,
Астраханский государственный университет,
Семченко В.В., кандидат химических наук, профессор,
Южно-Российский государственный политехнический университет*

О СВЯЗИ ЛИКВАЦИИ С ТЕМПЕРАТУРОЙ ДЕБАЯ

Аннотация: в статье описано понятие ликвации. В рамках исследования дано определение описываемого понятия. Приведены виды ликвации (зональная и дендритная). Установлено, что ряд параметров, характеризующих процесс ликвации, связаны с характеристической температурой Дебая химического элемента. Рассмотрена взаимосвязь значений эффективного атомного радиуса, интенсивности, а также коэффициента ликвации от температуры Дебая. Описана роль значений параметра максимального переохлаждения от температуры Дебая. Рассмотрена зависимость содержания элементов в междендритных объемах от температуры Дебая. Приведена зависимость химического состава локальных областей от температуры Дебая. Аналогичная тенденция наблюдалась и с значениями вязкости расплавленного металла. Коэффициенты корреляции всегда превышали значение 0,9.

Необходимо отметить, что процесс ликвации неблагоприятно влияет на свойства стали. Это может отражаться на значениях ударной вязкости поперечных образцов. Рассмотренные зависимости параметров процесса могут быть полезны для описания процессов устранения неоднородности сталей. Все это позволит не только улучшить ее свойства, но и более подробно описать процесс устранения химической неоднородности стали. Кроме этого это позволит рассмотреть процесс плавления с изменением объема. Повышенный интерес вызывает содержание элементов в осях дендритов в исходном литом состоянии. Было выяснено, что распределение элементов в осях дендритов в междендритных микрообъемах в структуре штампованной стали не зависит от способа закалки. Для рассмотренной зависимости рассчитаны значения коэффициента корреляции. Приведены основные условия процесса закалки, а также значения содержания элементов в процентах.

Ключевые слова: температура Дебая элемента, эффективный атомный радиус, интенсивность ликвации, коэффициент ликвации, максимальное переохлаждение, содержание элементов в междендритных объемах, изменение объема, температура рекристаллизации, содержание элементов в осях дендритов, химического состава локальных областей, вязкость расплавленного металла

Производство изделий из металла для различных отраслей промышленности является очень важным для машиностроения. Все изделия изготавливаются из стальных слитков достаточно большой массы. В работе приведены результаты исследования связи ликвации с температурой Дебая.

Ликвация – это свойство неоднородность сплава по химическому составу, структуре, образующаяся при его кристаллизации. Процесс ликвации определяется тем, что сплавы металлов, в отличие от чистых металлов, могут кристаллизоваться в определенном интервале температур. При этом образующиеся кристаллы будут отличаться друг от друга по химическому составу. Необходимо отметить следующую закономерность: чем шире температурный интервал кристаллизации сплава, тем сильнее развивается ликвация. Ее наличие нежелательно, так как оно способствует ухудшению свойства получаемого.

В литературе выделяют различные типы процесса ликвации. Первый тип – это

внутрикристаллическая (дендритная) ликвация – это ликвация, которая проявляется в объеме отдельных зерен. Второй тип – это зональная ликвация, наблюдаемая во всем объеме отливки сплава, а также ликвацию по удельному весу.

Внутрикристаллическая (дендритная) ликвация – это процесс ликвации, который обнаруживается в зернах кристаллических фаз переменного состава. При этом механизм кристаллизации может быть как диффузионным, так и избирательным. Изменение составов жидкой и твердой фаз осуществляется за счет диффузионных процессов. При очень медленном охлаждении дендритная ликвация не наблюдается. Это можно объяснить достаточно полным протеканием диффузионных процессов. Сплав, для которого характерен данный тип ликвации, имеет низкую величину пластичности и стойкости против коррозии. Необходимо отметить, что этот тип ликвации будет проявляться тем сильнее, чем больше различаются химические составы жидкой и

твердой фаз. При этом величина степени развития внутрикристаллической ликвации зависит от скорости охлаждения. Следует отметить следующую зависимость: чем быстрее охлаждается сплав, тем более активно в нем проявляется дендритная ликвация. Для уменьшения внутрикристаллической ликвации сплавы в виде слитков или отливок подвергают диффузионному отжигу (гомогенизации). Металлы нагревают до возможно высокой температуры, чтобы только не допустить оплавления, и выдерживают длительное время. При этом в неоднородных по химическому составу зернах твердого раствора дополнительно развиваются процессы диффузии, в результате чего выравнивается их химический состав.

Зональная ликвация – это тип ликвации, характерный для при поперечном сечении слитка. Чаще всего этот тип ликвации проявляется в том случае, когда наружные слои слитка металла по сравнению с центральной зоной обогащены компонентом, повышающим температуру кристаллизации сплава. Этот тип зональной ликвации называется прямой. Ее наличие можно объяснить естественным ходом кристаллизации слитка в изложнице. При этом вначале происходит формирование наружных слоев, а затем внутренних. В сравнении с вышеописанным типом ликвации, обратный тип ликвации, в которой наружные слои слитка обогащены

компонентом, понижающим температуру кристаллизации сплава, встречается гораздо реже. Оба рассматриваемых типа процесса ликвации не уничтожаются ни диффузионным отжигом, ни горячей пластической деформацией. Для торможения процесса применяют специальные меры по созданию нужной формы слитка и условий их охлаждения.

Третий тип ликвации – это ликвация по удельному весу или ликвация по высоте отливки. Рассматриваемый тип процесса **проявляется в том, что средний химический состав верха отливки отличается от низа отливки. Это может быть описано отличием структуры верхних и нижних частей. Этот тип процесса наиболее характерен для цветных сплавов. Он развит сильнее, чем медленнее процесс охлаждения сплава.**

Поэтому в рамках данного исследования, на основании вышесказанного весьма интересно рассмотреть, как различные параметры, связанные с ликвацией, тесно связаны с такой важной интегральной характеристикой твердого тела, как температура Дебая.

Например, значения эффективного атомного радиуса, растворенного в решетке компонента r_3 , для Ga, Ge, As, Nb, Mo, Cd и In [1, с. 87] оказались связанными с температурой Дебая химического элемента [2, с. 229] (рис. 1).

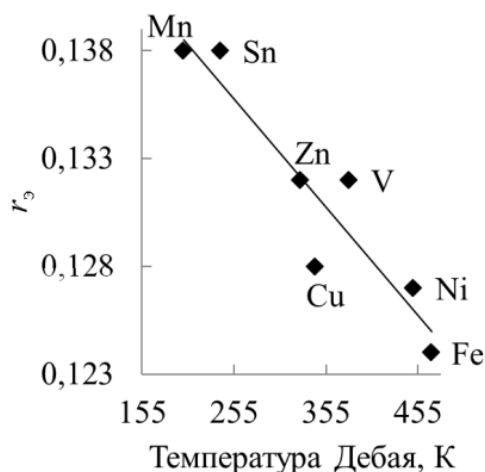


Рис. 1. Зависимость значений эффективного атомного радиуса r_3 от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,934

Такое важное понятие как интенсивность ликвации [2, с. 175], также тесно связано с температурой Дебая (рис. 2).

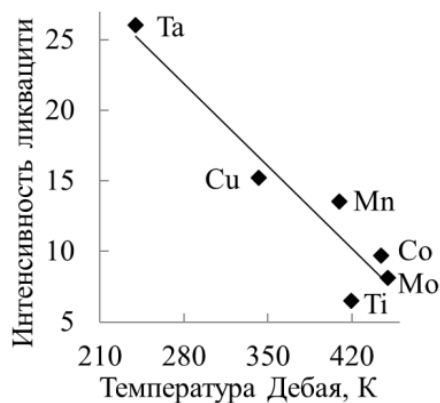


Рис. 2. Зависимость интенсивности ликвации от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,949

Оценка дендритной ликвации в слитках электрошлакового переплава диаметром 100 мм для стали 05X16H4Д2Б [3, с. 160] в функции температуры Дебая носит линейный характер.

Для элементов Cr, Si, Cu, и Ni также прослеживается линейная зависимость коэффициента ликвации [3, с. 160] в функции температуры Дебая Θ .

Коэффициент ликвации = $-0,3704 + 0,0024\Theta$. Коэффициент корреляции 0,82.

Для Cr, Si, Cu и Ni (те же образцы) проявляется линейная связь коэффициента ликвации [3, с. 160] с температурой Дебая.

Интересно отметить связь максимального переохлаждения ΔT , полученного методом малых капель [4, с. 28] с температурой Дебая (рис. 3).

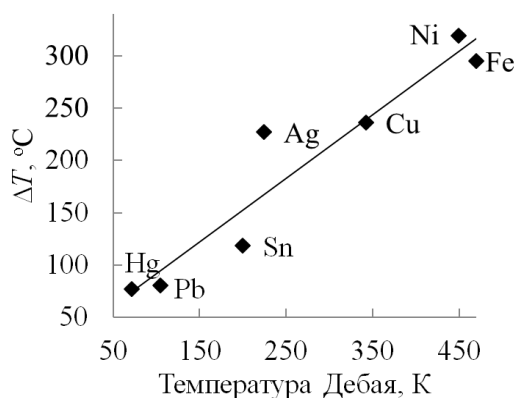


Рис. 3. Зависимость максимального переохлаждения ΔT от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,953

Следует отметить, что содержание элементов в структуре стали 3X2M2 в исходном литом состоянии в междендритных объемах [1, с. 197] также связано с температурой Дебая (рис. 4).

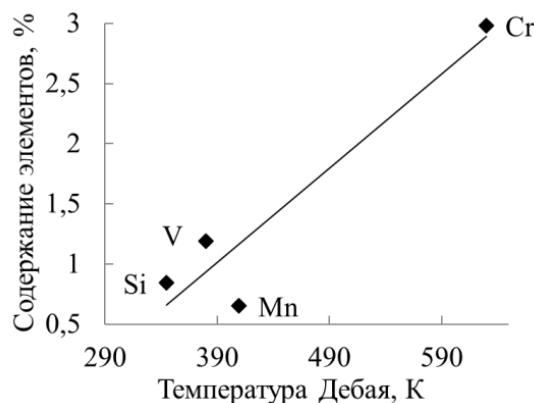


Рис. 4. Зависимость содержания элементов в междендритных объемах (%) от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,944

Температурные режимы обработки металлов также связаны с температурой Дебая. Например,

температура рекристаллизации [5, с. 86] для Mo, Ti, Cu и Sn зависит от температуры Дебая (рис. 5).

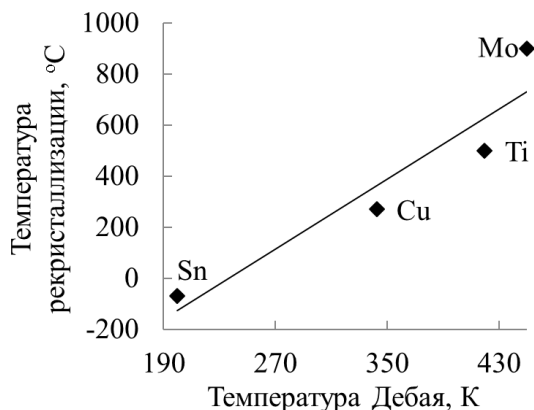


Рис. 5. Зависимость температуры рекристаллизации от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,941

Процесс плавления связан с изменением объема ΔV (экспериментально найденные значения) [1, с. 10]. Повышенный интерес вызывает содержание элементов в осях дендритов в исходном литом со-

стоянии [1, с. 197]. Распределение элементов в осях дендритов в междендритных микрообъемах в структуре штампованной стали 3Х2М2Ф не зависит от способа закалки (табл. 1) [1, с. 197].

Таблица 1

Влияние способа закалки на распределение элементов (С) в междендритных микрообъемах, коэффициент корреляции R

| Содержание элементов С (%) | R | Условия закалки |
|------------------------------|-------|--|
| $C = -2,3118 + 0,0074\Theta$ | 0,994 | Исходное литое состояние |
| $C = -2,0785 + 0,0078\Theta$ | 0,881 | Закалка в охлажденной воде 1150°C в течении 10 часов |
| $C = -2,0785 + 0,0078\Theta$ | 0,880 | Закалка в охлажденной воде 1150°C в течении 10 часов; отпуск 700°C, 2 часа |

Изменение химического состава локальных областей, которые выделяются в стали 26Х1МФА в процессе нагревания до температуры 810°C, опре-

деленные с помощью микрорентгеноспектрального анализа [6, с. 58] в функции температуры Дебая демонстрирует рис. 6.

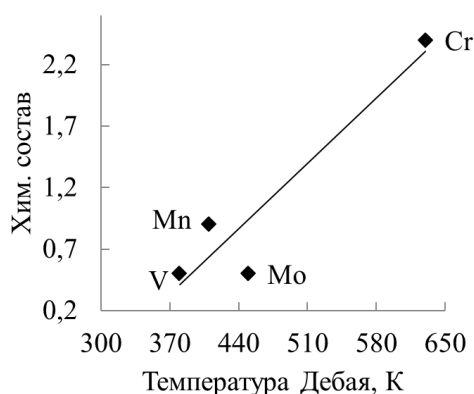


Рис. 6. Зависимость химического состава локальных областей от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,941

Процесс ликвации в значительной степени определяется вязкостью расплавленного металла [1,

с. 10], которая в свою очередь связана с температурой Дебая (рис. 7).

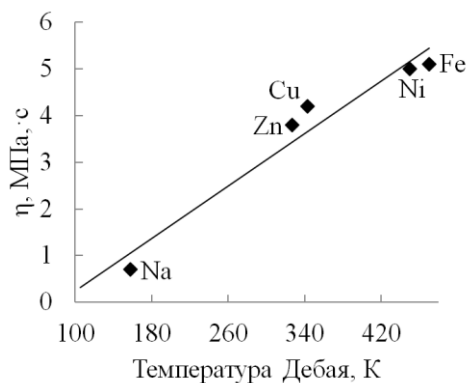


Рис. 7. Зависимость вязкости расплавленного металла η от температуры Дебая. Коэффициент корреляции 0,972

Таким образом, процесс ливкации непосредственно связан с температурой Дебая металлического элемента.

Литература

1. Ершов Г.С. Позняк Л.Ф. Микронеоднородность металлов и сплавов. М.: Metallurgiya, 1985. 214 с.
2. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. М.: Наука, 1978. 791 с.
3. Левков Л. Я. Теоретические предпосылки и практические методы управления физико-химическими и теплофизическими процессами при электрошлаковом переплаве, определяющие качество ответственных изделий. Дисс... докт. техн. наук. Москва, 2015.
4. Вайнгард У. Введение в физику кристаллизации металлов. Пер с англ. О.В. Абрамова, под ред. Я.С. Уманского. М.: Мир, 1967. 170 с.
5. Солнцев Ю.П., Пряхин Е.И. Материаловедение: Учебник дл вузов. Изд 4-е, перераб. и доп. СПб: Химиздат, 2007. 784 с.
6. Мусихин С.А. Влияние химической неоднородности среднеуглеродистых низколигированных сталей на формирование структуры и комплекса свойств при термическом воздействии. Дисс...канд. техн. наук. Екатеринбург, 2015.

References

1. Ershov G.S. Poznyak L.F. Mikroneodnorodnost' metallov i splavov. M.: Metallurgiya, 1985. 214 s.
2. Kittel' CH. Vvedenie v fiziku tverdogo tela. M.: Nauka, 1978. 791 s.
3. Levkov L. YA. Teoreticheskie predposylki i prakticheskie metody upravleniya fiziko-himicheskimi i teplofizicheskimi processami pri ehlektroshlakovom pereplave, opredelyayushchie kachestvo otvetstvennyh izdelij. Diss... dokt. tekhn. nauk. Moskva, 2015.
4. Vajngard U. Vvedenie v fiziku kristallizacii metallov. Per s angl. O.V. Abramova, pod red. YA.S. Umansko-go. M.: Mir, 1967. 170 s.
5. Solncev YU.P., Pryahin E.I. Materialovedenie: Uchebnik dl vuzov. Izd 4-e, pererab. i dop. SPb: Himizdat, 2007. 784 s.
6. Musihin S.A. Vliyanie himicheskoy neodnorodnosti sredneuglerodistykh nizkoligirovannyh stalej na formirovanie struktury i kompleksa svojstv pri termicheskom vozdejstvii. Diss...kand. tekhn. nauk. Ekaterinenburg, 2015.

*Khentov V.Ya., Doctor of Chemical Sciences (Advanced Doctor), Professor,
South-Russian State Polytechnical University,
Shachneva E.Yu., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Professor of RANS,
Astrakhan State University,
Semchenko V.V., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Professor,
South-Russian State Polytechnical University*

ABOUT CONNECTION OF LIQUACTION WITH THE DEBYE TEMPERATURE

Abstract: the article describes the concept of liquation. Within the framework of the research, the definition of the concept described is given. The types of liquation (zonal and dendritic) are given. It is established that a number of parameters characterizing the segregation process are related to the characteristic Debye temperature of a chemical element. The interrelation between the values of the effective atomic radius, intensity, and also the liquation coefficient from the Debye temperature is considered. The role of the values of the maximum supercooling parameter on the Debye temperature is described. The dependence of the content of elements in interdendritic volumes on the Debye temperature is considered. The dependence of the chemical composition of local regions on the Debye temperature is given. A similar trend was observed with the values of the viscosity of the molten metal. The correlation coefficients always exceeded 0.9.

It should be noted that the liquation process adversely affects the steel properties. This can affect the values of the toughness of transverse specimens. The considered dependences of the process parameters can be useful for describing the processes of eliminating the heterogeneity of steels. All this will not only improve its properties, but also describe in more detail the process of eliminating the chemical heterogeneity of steel. In addition, this will allow us considering the melting process with a change in volume. Increased interest causes the content of elements in the axes of the dendrites in the initial cast state. It was found that the distribution of elements in the axes of dendrites in interdendritic microvolumes in the structure of the pressed steel does not depend on the quenching method. For the dependence considered, the values of the correlation coefficient are calculated. The main conditions of the quenching process as well as the content of the elements in percent are given.

Keywords: the element Debye temperature, the effective atomic radius, the intensity of liquation, liquation coefficient, the maximum hypothermia, the content of elements in interdendritic volumes, change volume, recrystallization temperature, the content of elements in the axes of dendrites, the chemical composition of local areas, the viscosity of the molten metal