кретной вибрационной мельницы следует проводить численным методом.
Если в качестве координат движения принять сферические координаты $(t, \ddot{}, \bar{})$, то получаем задачу на экстремум функционала

$$J = \frac{\mu R^2 m}{4\pi} \int_0^{\frac{\mu}{2\pi}} \left(\ddot{}^2 + \bar{}^2 \sin^2 \ddot{} \right) dt$$

с граничными условиями

$$\ddot{}(0) = \ddot{}_0, \bar{}(0) = \bar{}_0; \ddot{}(\tfrac{\mu}{2\pi}) = \ddot{}_{10}, \bar{}(\tfrac{\mu}{2\pi}) = \bar{}_{10}.$$

Уравнения Эйлера-Лагранжа имеют вид

$$\begin{cases} \bar{}(t) = \dfrac{t^2}{2} - \dfrac{\bar{}_0 \mu^2 + 2\pi^2}{2\pi\mu} t + \bar{}_0 \\ \dddot{}(t) - t^2 \sin 2\ddot{} = 0 \end{cases}$$

Отметим, что закон движения мелющего тела по поверхности барабана $\ddot{}(t)$ определяется по осцилляционной теореме [4] и имеет бесчисленное множество нулей, амплитуды колебаний убывают, хотя не обязательно стремятся к нулю.

Задача 3.

При работе вибрационной машины, как в любой упругой системе, происходит рассеяние энергии в окружающую среду, материале, как упругом элементе, в узлах сочленения деталей, при взаимодействии мелющих тел и обрабатываемого материала. Для описания этих сил [3] используют характеристики, представляющие зависимость диссипативной силы от скорости движения: вязкое сопротивление - $c_1\dot{x}$; при больших виброскоростях - $c_2\dot{x}^2 sign\dot{x}$; характеристики типа сухого трения $c_3 sign\dot{x}$. Тогда энергия диссипативных сил за один период может быть представлена в виде

$$¤(t) = c_1\dot{x} + c_2\dot{x}^2 sign\dot{x} + c_3 sign\dot{x}$$

В этом случае поставленная задача приводит к исследованию на минимум функционала следующего вида (с учетом замечания к случаю 1, составляющие сил диссипации вдоль оси z малы)

$$J = \frac{\mu}{2\pi} \int_0^{\frac{\mu}{2\pi}} \left(\tfrac{1}{2} m(\dot{x}^2 + \dot{y}^2) - k_1 x^2 - k_2 y^2 - c_1\dot{x} - c_2\dot{x}^2 sign\dot{x} - c_3 sign \right) dt$$

В этом случае кроме граничных условий следует рассматривать также уравнения связей, следовательно, получаем задачу исследования функционала на условный минимум.

В заключение отметим, что в решенных задачах 1, 2 в найденные оптимальные законы движения мелющих тел входят частотные и амплитудные характеристики вибрационных мельниц, следовательно, при эксплуатации вибрационных мельниц значения последних должны выбираться из условия принадлежности найденным стационарным кривым. Решение полученных дифференциальных уравнений Эйлера-Лагранжа для каждой конкретной вибрационной мельницы проводится численным методом в системе Mathcad [5, 6].

Список литературы: 1. *П.Ф.Овчинников* "Дифференциальные и интегральные уравнения кинетики измельчения" Межвузовский сборник трудов. Процессы в зернистых средах. Иваново. 1989 г. С. 3 - 8. **2.** *А. Коша* "Вариационное исчисление", М., Высшая школа.1983 г. 274 с. **3.** Вибрации в технике. М., Машиностроение. 1978 г.1, 2 т. 352 с. **4.** *Э. Камке.* Справочник по обыкновенным дифференциальным уравнениям. М., Наука. 1976 г. 576 с. **5.** *Д. Кирьянов* Mathcad 2001.Санкт-Петербург «БХВ- Петербург» 2002. 354 с. **6.** *Голоскоков Д.П.* Уравнения математической физики. Решение задач в системе Maple. Питер. 2004, 538 с.

Поступила в редколлегию 16.09.06.

УДК 54.44.677.042.62

Д.Н. ДЕЙНЕКА, аспирант, ***Г.И. ГРИНЬ***, докт. техн. наук,
П.А. КОЗУБ, канд. техн. наук, ***А.А. ЛАВРЕНКО***, канд. техн. наук,
Л.Н. БОНДАРЕНКО, НТУ «ХПИ», (г. Харьков)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ОКСИДА КАЛЬЦИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АДСОРБЕНТА

Розглянуто вплив вмісту оксиду кальцію на фізико-хімічні властивості адсорбенту. Досліджено вплив зміни концентрації 3 $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O$ в адсорбенті на його міцність та вологостійкість. Установлено, що при збільшені концентрації 3 $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O$ в системі CaO – $CaCl_2$ термостійкість адсорбенту зменшується. Доказана недоцільність використання адсорбенту на основі системи CaO – $CaCl_2$ для уловлювання платини у виробництві азотної кислоти.

Influence of the contents oxides calcium on physical and chemical properties adsorbent is considered. Influence of change of concentration 3 $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O$ in adsorbent on its durability and moistureproofness is investigated. It is established, that at increase in concentration $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ in system CaO - $CaCl_2$ thermostability adsorbent decreases. Inexpediency of use adsorbent is proved on the basis of system CaO - $CaCl_2$ for catching platinum in manufacture of nitric acid.

Постановка задачи.

Основной задачей, решаемой при разработке технологии производства различных видов сорбентов, является выбор оптимального состава, который бы позволил получить адсорбент с высокой степенью улавливания и требуемыми физико-химическими свойствами.

Так, для уменьшения потерь металлов платиновой группы в производстве неконцентрированной азотной кислоты предлагается использовать адсорбент на основе оксидов щелочно-земельных металлов (CaO и MgO) с использованием водного раствора хлорида кальция [1, 2].

В более ранних работах [2] для приготовления адсорбента в качестве исходного сырья использовали доломит. Основное внимание уделялось повышению прочности и степени улавливания адсорбента за счет введения различных добавок, способствующих повышению его пористости. Однако, из-за использования исходного сырья с определенным соотношением оксидов кальция и магния, в работах [2, 3] отсутствуют какие-либо данные по влиянию их различного соотношения на степень улавливания, а также на физико-химические свойства адсорбента. Поэтому в данной работе ставилась задача по изучению влияния различного содержания оксида кальция на физико-химические свойства адсорбента.

Адсорбент представляет собой сложную трехкомпонентную систему $CaO:MgO:CaCl_2$, физико-химические свойства которой определяются как каждым из компонентов по отдельности, так и их совместным присутствием при различных соотношениях. Изучение влияние каждого из компонентов на физико-химические свойства адсорбента является одним из основных этапов исследований при выборе оптимального состава.

Для более детального изучения влияния содержания каждого из компонентов, а также их совместного присутствия в массе, на физико-химические свойства адсорбента, система $CaO : MgO : CaCl_2$ была разбита на две более простые системы: $CaO : CaCl_2$ и $MgO : CaCl_2$, одна из которых и рассматривается в данной работе.

Обсуждение результатов.

Для проведения исследований были приготовлены образцы с различным содержанием в массе свободного гидроксида кальция и тригидрооксихлорида кальция, образующегося по реакции:

$$CaCl_2 + 3\ Ca(OH)_2 + 12\ H_2O = 3\ Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O. \qquad (1)$$

Оксид кальция является основным компонентом, входящим в состав адсорбента, который участвует в химической сорбции металлов платиновой группы [2]. В работе [4] говорится о том, что оксид кальция обладает в шесть раз лучшей сорбционной способностью по отношению к платине, чем оксид магния, что также согласуется с результатами, полученными при проведении термодинамического расчета.

С другой стороны, оксид кальция играет основную роль в образовании прочностной структуры адсорбента, благодаря своей гигроскопичности [5] может оказывать существенное влияние как на устойчивость адсорбента на воздухе, так и на его степень усадки при прокаливании. Поэтому изучение влияния содержания оксида кальция в адсорбенте на его физико-химические свойства является одной из основных задач при определении оптимального состава массы.

Известно, что при приготовлении адсорбента наряду с реакцией образования тригидрооксихлорида кальция интенсивно протекает реакция перехода оксида кальция в гидроксид со значительным выделением тепла (Q=1160 кДж/кг) [6]:

$$CaO + H_2O = Ca(OH)_2; \qquad (2)$$

Протекание данной реакции с одной стороны оказывает негативное влияние на прочность адсорбента, т.к. образуется соединение, не обладающее прочностными характеристиками [7], а с другой – повышается влагоустойчивость адсорбента, за счет мгновенного протекания реакции 2 и связывания оксида кальция в более устойчивое соединение.

В работе было установлено, что основной причиной повышения массы образцов адсорбента на воздухе после прокаливания, а с течением времени и снижения прочности, является повышение содержания в массе гидроксида кальция. Так при приготовлении массы образуется тригидроксихлорид кальция (реакция 1), который при последующем нагревании разлагается на оксид и хлорид кальция. Далее после остывания происходит образование уже гидрооксихлорида кальция. Суммарную же реакцию перехода тригидрооксихлорида кальция в гидрооксихлорид можно представить в виде следующего уравнения:

$$3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O = Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot H_2O + 2Ca(OH)_2 + 11H_2O. \qquad (3)$$

Как видно из реакции (3), на каждую молекулу хлорида кальция происходит высвобождение двух молекул гидроксида и, как следствие, в адсорбенте повышается содержание свободного гидроксида кальция с последующим ухудшением его физико-химических свойств. Было установлено, что чем выше концентрация тригидрооксихлорида кальция в приготовленном и прокаленном адсорбенте, тем меньше в нем содержание свободного оксида кальция (см. рис. 1) и тем выше его прочность (см. рис. 2).

Следует заметить, что прочность прокаленных образцов измерялась непосредственно после их прокаливания и остывания до комнатной температуры, когда содержание гидроксида кальция в массе было минимальным, поэтому их прочность выше прочности непрокаленных образцов. А само повышение прочности прокаленных образцов объясняется уплотнением структуры адсорбента за счет его усадки при термообработке.

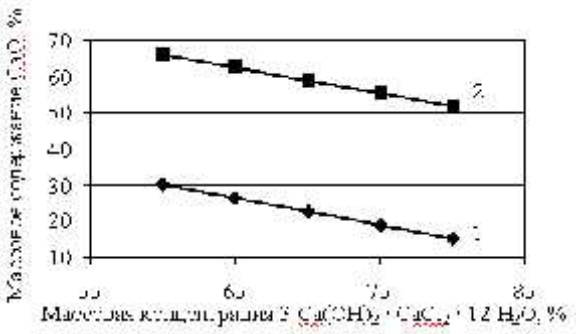

Рис. 1. Зависимость содержания свободного оксида кальция от концентрации тригидрооксихлорида кальция:
1 – непрокаленный; 2 – прокаленный

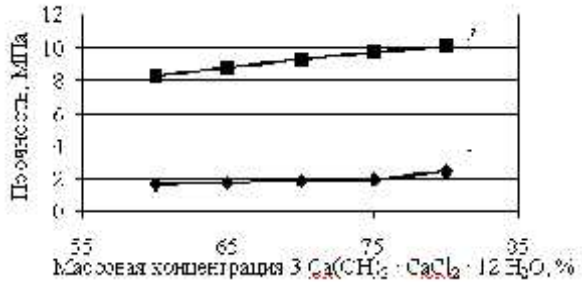

Рис. 2. Зависимость изменения прочности адсорбента от концентрации тригидрооксихлорида кальция:
1 - непрокаленный; 2 – прокаленный

С другой стороны повышение концентрации тригидрооксихлорида кальция в адсорбенте приводит к снижению другого не менее важного свойства – влагоустойчивости (см. рис. 3, 4).

Как видно из рис. 3 и 4, с повышением содержания $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ наблюдается повышение массы образцов на воздухе с

течением времени, причем характер зависимости для каждого состава различен, так если для концентрации 60 % через 14 дней соответствует массовый прирост в весе 32 %, то для 80 % - 55 % (см. рис. 4). Большой угол касательной кривой соответствует процессу карбонизации гидроксида кальция с одновременным растворением тригидрооксихлорида кальция.

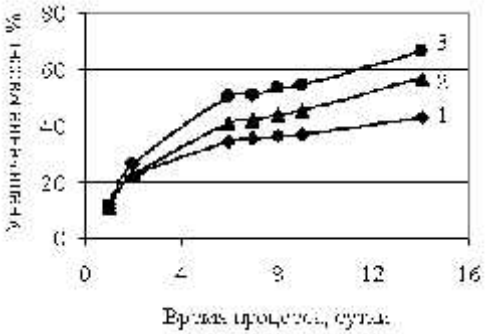

Рис. 3. Зависимость изменения массы образцов от времени нахождения на воздухе при массовых концентрациях 3 $Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O$ (%):
1- 60; 2 – 70; 3 - 80

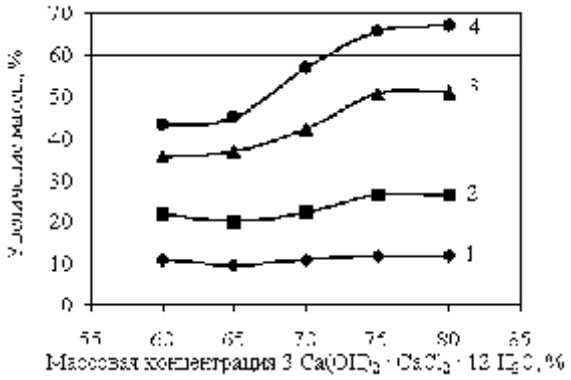

Рис. 4. Зависимость изменения влагоемкости от концентрации тригидроксихлорида кальция в системе CaO : $CaCl_2$:
1 – сутки; 2 – 2 суток; 3 – 7 суток; 4 – 14 суток

Также представляло интерес исследование процесса изменения массы образцов до и после термообработки (см. рис. 5).

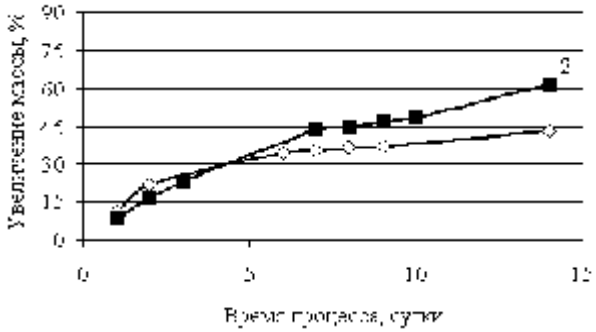

Рис. 5. Зависимость изменения массы образцов от степени их термообработки для соотношения $CaO : 3\ Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12\ H_2O = 2 : 3$:
1 - непрокаленный; 2 – прокаленный

Как видно из рис. 5, первые трое суток непрокаленная масса набирает больший вес по сравнению с прокаленной. Это объясняется тем, что в массе после термообработки начинает образовываться гидроксид кальция, который постепенно замедляет процесс гидратации, как было замечено выше, в то время как в непрокаленной - уже интенсивно идет процесс карбонизации. Далее, по истечении 5 суток наблюдается обратная зависимость, за счет интенсивного протекания реакции образования карбоната кальция теперь уже в прокаленных образцах. Также следует заметить, что разница в росте массы прокаленных и непрокаленных образцах уменьшается с увеличением концентрации тригидроксихлорида кальция с 18 % до 7 % (см. рис. 5). Данный факт объясняется большим высвобождением оксида кальция после термообработки, и, как следствие, образованием большего количества карбоната кальция по окончанию эксперимента.

Также в ходе работы было установлено, что образцы, приготовленные из оксида и хлорида кальция, обладают плохой термостойкостью. При повышении температуры выше 1000 К они сильно оседают и спекаются, за счет чего происходит уменьшение внешней поверхности, что, в свою очередь приводит к уменьшению степени улавливания [2].

Выводы. Таким образом, использование адсорбента на основе системы $CaO : CaCl_2$ не целесообразно, т.к. она характеризуется высокой гигроскопичностью, незначительной прочностью свежеприготовленного адсорбента, большой степенью усадки и низкой термостойкостью. Также в работе было установлено, что, чем выше концентрация тригидрооксихлорида кальция, тем быстрее протекает схватывание и твердение и тем выше конечная прочность и меньше влагоустойчивость. С другой стороны, было установлено, что при концентрациях $3Ca(OH)_2 \cdot CaCl_2 \cdot 12H_2O$ выше 65 – 75 % в результате прокаливания адсорбента происходит плавление хлорида кальция с последующим его испарением на поверхности гранулы, что приводит к спеканию и оплавлению образцов за счет чего уменьшается удельная поверхность и, как следствие, снижается степень улавливания.

Список литературы: 1. *Дейнека Д.Н., Гринь Г.И., Лавренко А.А., Козуб П.А.* Термодинамическое обоснование возможности использования щелочно-земельных металлов для улавливания платины // Вестник Национального технического университета «Харьковского политехнического института». Сборник научных трудов. Тематический выпуск: Химия, химические технологии и экология. – Харьков: НТУ «ХПИ». 2006. № 12. С. 73 - 76. **2.** *Лавренко А.А.* Уменьшение потерь платинового катализатора в производстве азотной кислоты: Дис…канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1985. – 183 с. **3.** *Кутовая О.В.* Поглотительные массы для улавливания платиноидов при окислении аммиака: Дис…канд. Техн. наук: 05.17.01. – Харьков, 1993. – 110 с. **4.** *Sikora H., Blasiak E.* Wplyw zanieczyszczen tlenku wapniowego na zbolnosc wychwytywania platyny przy produkcji kwasu azotowego. Przem. Chem. 1967. S. 32-33. **5.** *Бабушкин А.С.* Термодинамика силикатов. - М.: Стройиздат. 1986. 408с. **6.** *Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г.* Методы физико-химического анализа вяжущих веществ. - М.: Высш. школа. 1981. 335 с. **7.** *Пащенко А.А., Сербин В.П., Старческая Е.А.* Вяжущие материалы. К.: Вища школа, 1985. 440 с.

Поступила в редколлегию 10.09.06

УДК 544.6533

А.С. ШЕПЕЛЕНКО, ***Н.Д. САХНЕНКО***, докт. техн. наук, НТУ “ХПИ”

ЭЛЕКТРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

Розглянуто спосіб виготовлення катодів з аніон-радикальної солі тетраціанохінодіметану, осадженої на металеві підкладки, та електрокаталітичне відновлення карбон діоксиду на таких електродах. Показано вплив природи підкладки та допування активного шару заміщеними фталоціанінами на його адгезію та селективність відновлення CO_2 на модифікованих електродах.

The manufacturing of metal electrodes modified by TCNQ anion-radical salt was proposed and electrocatalytic reduction of carbon dioxide at such cathodes was considered. The influence of a substrate nature and an active layer doping by the substituted phthalocyanines on adhesion and CO_2 reduction selectivity were shown.

Введение. Развитие многих областей народного хозяйства сопровождается существенным увеличением антропогенных выбросов диоксида углерода, что, в конечном счете, может привести к глобальному потеплению климата планеты. Согласно общепринятой точке зрения, средняя температура на планете поднимется на 1,5 - 4,5 градуса при удвоении количества углекислого газа в атмосфере [1]. Однако она не учитывает существенный фактор – выделение углекислого газа из естественных экосистем, например из почвы, кото-