



Михаил Демьянович Борисюк

*Генеральный конструктор по созданию бронетанковой техники
и артиллерийских систем Украины,
член-корреспондент Национальной Академии наук Украины,
Герой Украины, генерал-лейтенант*

Научно-техническая деятельность Генерального конструктора – пример для наследования

Борисюк Михаил Демьянович родился 21.11.1934 года в селе Харлеевка Корсаковского района Орловской области в семье колхозника. В 1949 году закончил 7 классов, а в 1953 году – Задонский техникум механизации и электрификации сельского хозяйства.

В этом же году он поступил в Саратовское танко-техническое училище, где последовательно прошел путь от курсанта, начальника контрольно-технического пункта до заместителя командира танковой роты по технической части, и вот уже более 56 лет связан с бронетехникой и сухопутными войсками.

С сентября 1956 года по август 1959 года Михаил Демьянович служил заместителем командира роты и батальона по технической части в 9 танковой дивизии 1-ой Гвардейской танковой армии, после чего он был откомандирован в Москву, где стал слушателем инженерно-танкового факультета Военной ордена Ленина Академии бронетанковых войск (АБТВ). После окончания с отличием АБТВ по специальности «Электродинамика и автоматика танков» в 1964 г. Борисюк М.Д. был направлен в военное представительство №751 Челябинского ПО «Завод электромашина» и прошел путь от младшего военного представителя, до заместителя старшего военного представителя. Позднее Борисюк М.Д. вспоминал, что 10 лет в военном представительстве как нельзя лучше подготовили его к должности главного конструктора.

К тому времени завод создал, освоил и серийно производил более чем 30 наименований новейших танковых систем, блоков и другого электрооборудования и автоматики, в том числе: автоматику заряжания, быстродействующую систему пожаротушения, систему коллективной защиты и др. для танков Т-64 и Т-64А, боевой машины пехоты БМП-1 и других образцов бронетанковой техники.

В сентябре 1974 г. инженер-майор Борисюк М.Д. был назначен начальником и главным конструктором только что созданного СКБ «Ротор». Как вспоминает в своей книге «Танки, электрооборудование, коллеги» Б.Н. Гомберг, в то время заместитель главного конструктора этого СКБ: «...Большая заслуга руководителя СКБ Борисюка М.Д. и всего руководящего состава предприятия в том, что с первого дня существования СКБ поддерживалась и поощрялась творческая инициатива, и были организованы серьезные и объемные работы по созданию научно-технических заделов по всем темам, закрепленным за СКБ».

В это время были разработаны и запущены в серийное производство на предприятиях Советского Союза танки Т-64Б, Т-72А, Б; Т-80Б; Т-80У, УД; БМП-2, БМП-3, САУ «МСТА» и другие образцы БТТ, а коллектив СКБ «Ротор», возглавляемый главным конструктором Борисюком М.Д. обеспечивал бронетанковое первенство страны современным оборудованием. Для БМП-3 была спроектирована новая аппаратура механизма заряжания – система 6ЭЦ088, которая имела целый ряд дополнительных функций, она стала базовой для разработки подобных устройств. В середине 1980-х для самоходной гаубицы «МСТА-С» была разработана система 6ЭЦ19, которая синтезировала в себе все самые лучшие к этому времени наработки по аппаратуре механизмов заряжания БТ объектов.

Перспективным направлением оказались первые разработки системы электрооборудования «правого места» – для командира экипажа. Система была дублирующей и позволяла командиру в необходимый момент взять управление танком и огнем на се-

бя. В дальнейшем она стала базой для обеспечения основного режима работы – «HUNTER - KILLER» в современной системе управления огнем.

В концепции любого танка и боевых бронированных машин всегда имела важное значение их защищенность. Комплексная защищенность создавалась в несколько этапов.

На первом этапе были созданы быстродействующая автоматическая система пожаротушения и взрывоподавления и система коллективной защиты.

Эти защитные системы, разработанные под руководством главного конструктора СКБ «Ротор» Борисюка М.Д. сегодня установлены на основных танках Советского Союза, России и Украины, а также на боевых машинах пехоты – БМП-1, БМП-2, БМП-3.

На втором этапе создавались сложные радиотехнические и оптикоэлектронные системы. Перспективной и уникальной для своего времени была научно-исследовательская работа «Дождь» – это была одна из первых систем активной защиты. Решающим фактором в этой системе является быстродействие, которое можно было обеспечить лишь используя самую новую элементную базу.

Значительно опередила западные разработки и по оригинальности идеи, и по конструкторскому воплощению защитная система оптико-электронного подавления «Штора». Именно эта система стала первым серийным изделием на микропроцессорной основе.

В 1976 году Борисюк М.Д. защитил в АБТВ диссертационную работу и ему была присвоена ученая степень кандидата технических наук по специальности: «Вооружение и военная техника».

В 1984 году Борисюку М.Д. присвоено воинское звание генерал-майор.

В апреле 1990 года он был назначен Генеральным конструктором по бронетанкостроению и возглавил «Харьковское конструкторское бюро по машиностроению имени А.А. Морозова».

С этого момента Борисюк М.Д. организовал и возглавил работы по созданию танков Т-80УД, Т-84, БМ «Оплот» и другой бронетехники. Во многом благодаря его усилиям в 1992-1999 годах в Украине была создана область танкостроения с замкнутым циклом производства бронетанковых комплектов систем и узлов.

Ни на минуту не прекращается творческая, научная деятельность Борисюка М.Д., в 1993 году он защитил диссертацию на соискание ученой степени доктора технических наук.

За значительный вклад в развитие Украинского танкостроения Борисюку М.Д. в 1997 году было присвоено воинское звание генерал-лейтенант.

Под руководством и непосредственным участием Борисюка М.Д. осуществлен прорыв Украинского танкостроения на Мировом рынке вооружения, в результате чего был заключен контракт на поставку в Исламскую Республику Пакистан 320 танков Т-80УД, 285 комплектов моторно-трансмиссионного отделения для танка «Аль-Халид», компонентов СУО и МТО, комплексных динамических тренажеров в целый ряд зарубежных государств. Украина стала одним из мировых лидеров танкостроения.

Под руководством Борисюка М.Д. созданы современный украинский танк БМ «Оплот» и бронированная ремонтно-эвакуационная машина «Атлет» на его базе с тактико-техническими характеристиками на уровне лучших зарубежных аналогов. Танк БМ «Оплот» и БРЭМ «Атлет» успешно прошли испытания и приняты на вооружение Вооруженных Сил Украины.



Используя наработки по созданию танка БМ «Оплот», в КП ХКБМ в течение 2002–2004 лет была завершена разработка документации, изготовлен опытный образец и успешно проведены Государственные испытания танка БМ «Булат», наиболее массового танка Вооруженных Сил Украины. В 2004 году танк БМ «Булат» был принят на вооружение Вооруженных Сил Украины.



Параллельно с разработкой и усовершенствованием танков в КП ХКБМ проведены работы по комплексной модернизации танков типа Т-54, Т-55, Т-62, Т-64, Т-72, которые широко представлены в мировом танковом парке, разработаны опытные образцы модернизированных бронетранспортеров БТР-50, БТР-60, БТР-70, БТР-80 и другой легкобронированной техники. Полученный опыт позволил разработать украинский бронетранспортер БТР-3, многоцелевые колесные транспортные средства повышенной проходимости двойного назначения «Дозор Б».



Под руководством Борисюка М.Д., как базовая модель семейства колесных машин высокой проходимости создан бронетранспортер БТР-4. Его шасси может служить средством подвижности для систем и оборудования боевого и специального назначения (МВД, внутренние войска, МЧС).

Направлением, которое получило новое качественное развитие, стало изготовление современных средств обучения личного состава в войсках.



В КП ХКБМ разработаны и изготовлены комплексные динамические тренажеры, которые обеспечивают не только полную имитацию рабочих мест операторов, условия движения, поиска и уничтожения противника в боевой обстановке, но и адекватные, субъективные ощущения экипажа.

Не остались без внимания Генерального конструктора и нужды народного хозяйства. Под руководством Борисюка М.Д. разработаны изделия гражданского назначения, включая оборудование для металлургической, угольной и сахарной промышленности, оборудование для хранения радиоактивных отходов, специализированные транспортные средства, тракторы, бульдозеры.

Борисюк М.Д. является председателем Совета Концерна «Бронетехника Украины», который включает 54 предприятия области, а также членом Совета Генеральных конструкторов по созданию техники для потребностей обороны и безопасности и членом Специализированного Совета по защите диссертаций при НТУ «Харьковский политехнический институт». Он избран членом-корреспондентом Национальной Академии наук Украины, по отделению «Механика».

Он является автором 170 научных работ, в том числе ряда монографий по фундаментальным разработкам по проблемам танкостроения.

Научная школа танкостроителей Украины Михаила Демьяновича насчитывает свыше 12 докторов и кандидатов наук, среди которых Бусяк Ю.М. – главный конструктор КП ХКБМ, д.т.н., с.н.с., Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники, Магерамов Л.К.-А. – главный конструктор КП ХКБМ, к.т.н., с.н.с., Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники, Вакуленко В.В. – глав-

ний конструктор КП ХКБМ, к.т.н., Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники, Веретенников А.И. – главный конструктор КП ХКБМ, к.т.н., Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники, Глебов В.В. – зам. главного конструктора КП ХКБМ, к.т.н., Лауреат государственной премии Украины в области науки и техники, и другие. Борисюком М.Д. разработан комплексный подход к оценке уровня технического совершенствования образцов бронированной техники и вооружения, получила развитие теория концептуального проектирования, введены методы экспертной оценки, развиты и обобщены теоретические и экспериментальные исследования благодаря чему определены конкретные пути и перспективные направления дальнейшего развития бронетанкостроения Украины.

Научная деятельность Борисюка М.Д. отмечена государственными премиями в области науки и техники: Ленинской премией – за разработку новейших направлений управления системами бронетанковой техники (1990 г.), государственными премиями Украины за создание сварно-катанной башни танка (1995 г.), за разработку комплексных тренажеров экипажей танка (2004 г.).

За значительный трудовой вклад, научные достижения и создание БТТ Борисюк М.Д. награжден государственными наградами: орденом Трудового Красного Знамени (1976 г.), орденом Октябрьской Революции (1986 г.), орденом “За заслуги” III степени (1997 г.), званием “Заслуженный машиностроитель Украины” (1995г.), Герой Украины с вручением ордена Державы (2000 г.), орденом Богдана Хмельницкого III степени (2009 г.).

Материал подготовил Шигин Я.В.

УДК 620.9: 657.471

Братуга Э.Г., Харлампиди Д.Х.*, Шерстюк А.В.

**ОБОБЩЕННЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ДЛЯ АНАЛИЗА ЭФФЕКТИВНОСТИ
ЦИКЛОВ ПАРОКОМПРЕССИОННЫХ ХОЛОДИЛЬНЫХ
И ТЕПЛОНАСОСНЫХ УСТАНОВОК**

*Национальный технический университет «ХПИ»,
* ИПМаш НАН Украины*

Постановка задачи и актуальность проблемы

Анализ эффективности термодинамических циклов холодильных (ХУ) и теплонасосных установок (ТНУ) проводится с целью поиска рабочего вещества, способного обеспечить требуемые параметры работы установки при заданных внешних условиях, а также для выбора соответствующей технологической схемы.

При выборе рабочего вещества, кроме аспектов экологической безопасности, которым в последнее время уделяется достаточно большое внимание [1], определяющее значение, в конечном счете, имеют теплофизические свойства, от которых непосредственно зависят энергетические и технико-экономические показатели.

Традиционно рабочие вещества сравнивают по уровню теоретической эффективности при работе установки по стандартному циклу. Такое сопоставление не совсем корректно. По мнению Г. Лоренцена [2] для повышения эффективности важнее приспособить цикл к свойствам рабочего вещества, чем требовать, чтобы хладагент соответствовал неким стандартным условиям работы установки.

В работе [3] А.В. Быковым предложена система термодинамических комплексов для оценки перспективности применения хладагентов и выбора соответствующей конфигурации термодинамического цикла, структуры технологической схемы ХУ и ТНУ. Так, к примеру, вид цикла в основном зависит от соотношения относительных теплоемкостей насыщенной жидкости $\bar{c}'_p = c'_p / r_0$ и перегретого пара $\bar{c}_p = c_p / r_0$. При малых значениях \bar{c}_p по сравнению с \bar{c}'_p целесообразно использовать циклы с промежуточным охлаждением сжимаемого пара жидким хладагентом, а также регенеративные циклы. При больших значениях \bar{c}'_p повышается эффективность циклов с многократным дросселированием хладагента. При анализе конструктивных характеристик ХУ и ТНУ основными факторами являются молекулярная масса, уровень давления пара, критическая температура.

Цель исследования

Следует отметить, что использование термодинамических комплексов для прогнозирования и анализа характеристик ХУ и ТНУ требует от проектировщика достаточно большого опыта и интуиции. Полученные зависимости не обладают наглядностью, поскольку только косвенно отражают влияние теплофизических характеристик хладагента на энергетическую эффективность и конструктивные параметры установки.

Для предпроектного анализа ХУ и ТНУ важно иметь обобщенную зависимость, которая комплексно учитывала бы влияние теплофизических свойств хладагента, тем-

пературные границы цикла и потери давления по тракту циркуляции хладагента на энергетическую эффективность. Наличие такой зависимости на этапе предпроектного анализа позволит проводить направленный поиск рабочих веществ для заданных температурных границ цикла и заданного уровня гидравлических потерь по тракту одноступенчатой ХУ или ТНУ, при этом комплексно оценивая ее энергетическую эффективность.

Попытка представить коэффициент преобразования ТНУ в виде функции от критерия Клаузиуса, характеризующего теплофизические свойства хладагента и величину потерь давления в испарителе, конденсаторе и во всасывающей линии предпринята нами в работе [4].

$$\mu = 2,78 \cdot Kl_K^{0,302} \cdot \Delta P_{и}^{-0,025} \cdot \Delta P_K^{0,001} \cdot \Delta P_{вс}^{-0,055}, \quad (1)$$

где $Kl_K = \frac{r_k}{c'_p (T_k - T_0)}$ – критерий Клаузиуса; r_k – удельная теплота фазового перехода при температуре конденсации T_k ; c'_p – удельная теплоемкость жидкости при T_k ; T_0 – температура испарения, К; $\Delta P_{и}$ – величина потерь давления в испарителе, кПа; ΔP_K – падение давления в конденсаторе, кПа; $\Delta P_{вс}$ – гидравлическое сопротивление линии всасывания, кПа;

Зависимость (1) получена по результатам однофакторного численного эксперимента и справедлива для ряда неазеотропных смесей R407C, R404A, R410A, применяемых в ТНУ.

Чтобы прогнозировать эффективность ХУ и ТНУ в реальных условиях эксплуатации, данных однофакторного эксперимента явно недостаточно. Следует учитывать взаимное влияние факторов. Для этой цели необходимо воспользоваться методами теории планирования эксперимента [5].

Основное содержание

При формировании обобщенной зависимости на основе результатов многофакторного активного эксперимента имеет смысл число Клаузиуса относить не к разности температур конденсации и испарения, как это представлено в формуле (1), а к критической температуре хладагента $T_{кр}$. Это позволит отдельно оценить степень влияния теплофизических свойств рабочего вещества и температур испарения и конденсации на показатель энергетической эффективности. В случае ХУ таким показателем является холодильный коэффициент ϵ , в случае с ТНУ – это коэффициент преобразования μ . Зависимость модифицированного критерия Клаузиуса Kl^* от температуры представлена на рис. 1.

Отсутствие определяющих термодинамических критериев, имеющих постоянное конкретное числовое значение и обобщающих теплофизические свойства рабочего вещества, требует при формировании такой зависимости введения упрощающих допущений. Так, помимо критерия Kl^* , на термодинамическую эффективность цикла оказывает влияние критерий $L = c_p''/c_p'$, характеризующий относительный наклон пограничных кривых, который вычисляется как отношение теплоемкостей насыщенного пара c_p'' и жидкости c_p' . Критерий L фактически показывает результативность применения регенерации в цикле. Поскольку оба эти критерия, являются зависимыми от c_p' и оценить

степень влияния каждого в отдельности на эффективность невозможно, далее в качестве основного критерия, характеризующего теплофизические свойства рабочего вещества, будет использован критерий Kl^* . К числу независимых факторов также отнесем T_0 , $\Delta P_{и}$, $\Delta P_{к}$, $\Delta P_{вс}$.

На основании метода планирования эксперимента Бокса-Бенкена [5] составлена матрица, включающая 49 отдельных опытов. Для учета неизобарности процессов испарения и конденсации в цикле использовалась методика, описанная нами ранее в работах [6–8]. Для расчета индикаторного КПД поршневых компрессоров использовались рекомендации работы [9]. Величины потерь давления по тракту хладагента назначались с учетом реальных значений потерь давления, имеющих место при эксплуатации холодильных машин и тепловых насосов [10,11]. Теплофизические свойства хладагентов определялись при помощи базы данных REFPROP, Cool Pack, Solkane.

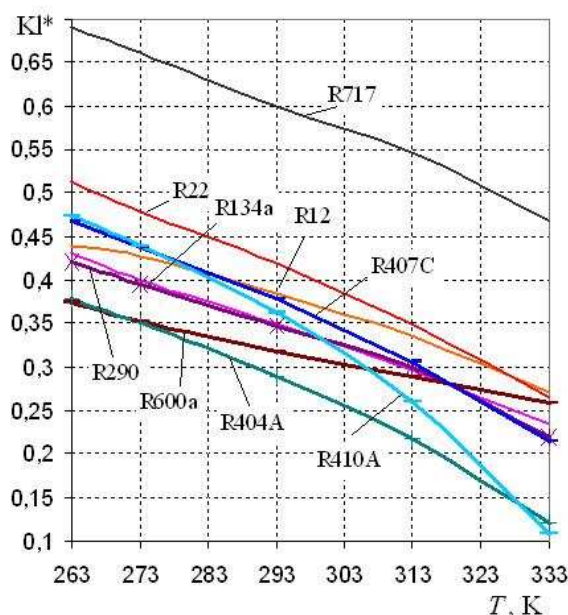


Рисунок 1 – Зависимость критерия Клаузиуса Kl^* от температуры для различных хладагентов

Ниже приведены обобщенные зависимости для определения коэффициента преобразования ТНУ

$$\mu = 7,3128 + 1,6636 \cdot Kl^* - 0,0683 \cdot T_k + 0,0807 \cdot T_0 - 0,0025 \cdot \Delta P_{и} - 0,0004 \cdot \Delta P_{к} - 0,0071 \cdot \Delta P_{вс} \quad (2)$$

и холодильного коэффициента

$$\varepsilon = 6,3129 + 1,6636 \cdot Kl^* - 0,0683 \cdot T_k + 0,0807 \cdot T_0 - 0,0025 \cdot \Delta P_{и} - 0,0004 \cdot \Delta P_{к} - 0,0071 \cdot \Delta P_{вс} \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) справедливы в следующем диапазоне изменения факторов: критерий Клаузиуса $Kl^* = 0,271 \div 0,596$; потери давления в испарителе $\Delta P_{\text{и}} = 20 \div 60$ кПа; падение давления в конденсаторе $\Delta P_{\text{к}} = 10 \div 40$ кПа; гидравлическое сопротивление линии всасывания $\Delta P_{\text{вс}} = 20 \div 50$ кПа; $T_{\text{к}} = 30 \div 65$ °C; $T_0 = -30 \div 10$ °C.

Как видно, уравнения (2) и (3) отличаются только первым коэффициентом, что естественно, поскольку $\mu = \epsilon + 1$, однако степень влияния факторов на μ и ϵ имеет некоторые отличия.

В табл. 1 приведена оценка степени влияния варьируемых факторов на ϵ и μ соответственно, полученная с помощью функций влияния [3, 12]. Функция влияния $\partial z / \partial j$ оценивает на сколько изменится функция z при известном изменении какого-либо из параметров j . Знак минус указывает на обратную пропорциональность z и j , а знак плюс – прямую. Как видно из табл. 1, степень влияния гидравлических сопротивлений в конденсаторе на холодильный коэффициент значительно больше, чем на коэффициент преобразования. Это можно объяснить тем, что теплота конденсации $r_{\text{к}}$ в результате неизобарного процесса увеличивается намного больше, чем возрастает мощность компрессора, затрачиваемая на преодоление гидравлического сопротивления конденсатора. Так, для R134a увеличение $\Delta P_{\text{к}}$ от 0 до 60 кПа приводит к росту $r_{\text{к}}$ на 1,35%, в то время как мощность, затрачиваемая на сжатие, возрастает на 0,33%. При этом дополнительно затрачиваемая мощность только увеличивает тепловую нагрузку конденсатора при постоянной холодопроизводительности.

Таблица 1 – Анализ влияния факторов на ϵ и μ

Фактор	Степень влияния на ϵ	Степень влияния на μ
Kl^*	0,1291	0,1301
$T_{\text{к}}$	-0,5529	-0,5516
T_0	0,7514	0,7508
$\Delta P_{\text{и}}$	-0,0214	-0,020
$\Delta P_{\text{к}}$	-0,0014	-0,0008
$\Delta P_{\text{вс}}$	-0,0476	-0,0467

Как видно из табл. 1, гидравлические сопротивления в элементах трубной обвязки одноступенчатой схемы ХУ и ТНУ оказывают, хотя и меньшее, чем другие факторы влияние на энергетическую эффективность, в тоже время пренебрегать их влиянием нельзя. В связи с этим представилось целесообразным провести анализ чувствительности коэффициента преобразования ТНУ к влиянию гидравлических потерь по тракту циркуляции хладагента. Применительно к холодильным установкам такой анализ нами проведен в работе [7].

Для этого введем показатель чувствительности μ'/μ , представляющий собой отношение значения коэффициента преобразования μ' , вычисленное с учетом влияния гидравлических сопротивлений, к значению μ без учета таковых. Обобщенное уравнение для анализа показателя μ'/μ от указанных выше факторов и соответствующего диапазона их изменений имеет следующий вид

$$\frac{\mu'}{\mu} = 0,9853 - 0,0624 \cdot KI^* + 0,0012 \cdot T_k + 0,0016 \cdot T_0 - \\ - 0,0006 \cdot \Delta P_u - 7,2 \cdot 10^{-5} \cdot \Delta P_k - 0,002 \cdot \Delta P_{вс}.$$

В табл. 2 приведена оценка степени влияния варьируемых факторов на показатель μ'/μ .

Таблица 2 – Анализ влияния факторов на μ'/μ

Фактор	Степень влияния
KI^*	-0,1331
T_k	0,3809
T_u	0,5133
ΔP_u	-0,1873
ΔP_k	0,0023
$\Delta P_{вс}$	-0,4520

В современных конструкциях ХУ и ряда ТНУ осуществляется перегрев паров хладагента перед сжатием в компрессоре. Применение в схеме ХУ или ТНУ регенеративного теплообменника (РТ) продиктовано двумя факторами. Первый фактор – это обеспечение сухого хода компрессора и возврата масла из испарителя. Второй связан с тем, что при использовании некоторых хладагентов имеет место повышение энергетической эффективности ХУ и ТНУ. Известно [3], что охлаждение жидкости перед регулирующим вентилем за счет перегрева пара приводит к снижению потерь от необратимости в процессе дросселирования. Кроме того, величина перегрева оказывает непосредственное влияние на коэффициент подачи λ , являющийся показателем конструктивного совершенства компрессора. С увеличением перегрева λ растет, при этом тем значительнее, чем ниже T_0 [13].

На результативность перегрева оказывают влияние теплофизические свойства хладагента, уровень температурных границ цикла, гидравлические сопротивления по тракту РТ, а также его эффективность. При этом под эффективностью РТ понимается [15, 16]

$$\eta_{РТ} = \frac{T_{ВЫХ}^{пар} - T_{ВХ}^{пар}}{T_{ВХ}^{ж} - T_{ВХ}^{пар}} \cdot 100\% ,$$

где $T_{ВХ}^{пар}$, $T_{ВЫХ}^{пар}$ – температура пара на входе и выходе из РТ; $T_{ВХ}^{ж}$ – температура жидкости на входе в РТ.

Известно [14], что с ростом перегрева пара в РТ для большинства хладагентов и при соответствующих режимах работы ХУ плотность пара на всасывании в компрессор может уменьшаться. При этом уменьшается массовый расход хладагента, возрастают потери давления пара в РТ, что при заданном компрессоре приводит к увеличению удельной работы сжатия из-за снижения давления при всасывании. Таким образом, принятие решения об эффективности применения регенерации требует анализа большого числа факторов. Если влияние перегрева на коэффициент подачи можно оценить

только по результатам натурального эксперимента, то для оценки влияния перегрева на холодильный коэффициент целесообразно использовать многовариантный расчет параметров термодинамического цикла.

С целью проведения обобщенного анализа зависимости холодильного коэффициента регенеративного цикла от основных определяющих факторов в настоящей работе численно исследованы термодинамические режимы работы ХУ, содержащей РТ.

На рис. 2 приведены зависимости величины $\epsilon_{рт}/\epsilon$, представляющей отношение холодильного коэффициента регенеративного цикла к холодильному коэффициенту простого одноступенчатого цикла, от эффективности $\eta_{рт}$ при различных значениях KI^* . Зависимости получены для различных температурных границ цикла при постоянных значениях величины перегрева в испарителе $\Delta T_{пер}'' = 5 \text{ }^\circ\text{C}$, величины переохлаждения в конденсаторе $\Delta T_{по} = 2 \text{ }^\circ\text{C}$. Величина потерь давления во всасывающей линии $\Delta P_{вс}$ эквивалентна заданному снижению температуры испарения на $0,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

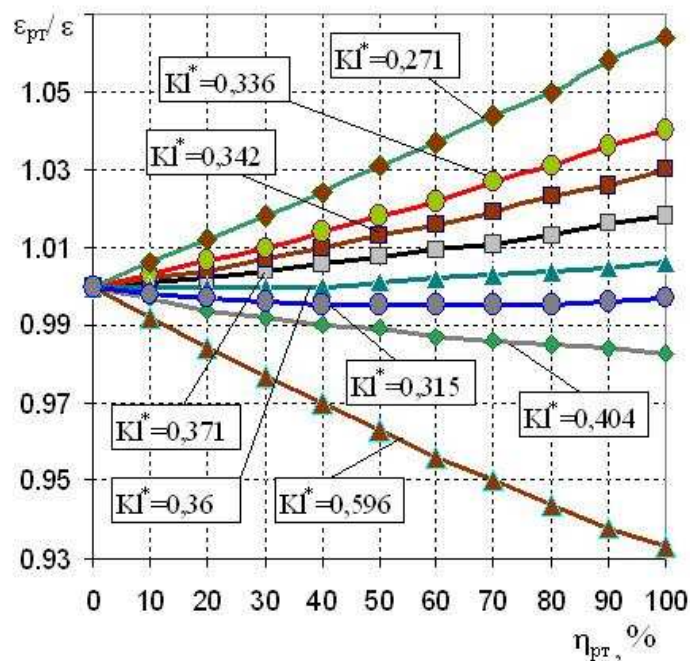


Рисунок 2 – Зависимость показателя $\epsilon_{рт}/\epsilon$ от $\eta_{рт}$ для различных значений Клаузиуса при $T_0 = -10^\circ\text{C}$; $T_k = 35 \text{ }^\circ\text{C}$

Зависимости, аналогичные показанным на рис. 2, были получены (во втором варианте) при $T_0 = 0^\circ\text{C}$; $T_k = 45 \text{ }^\circ\text{C}$ и при $T_0 = 10 \text{ }^\circ\text{C}$; $T_k = 55 \text{ }^\circ\text{C}$ (в третьем варианте).

Анализ полученных зависимостей показал, что при снижении KI^* величина $\epsilon_{рт}/\epsilon$, характеризующая результативность перегрева, возрастает. Для хладагентов с малыми значениями KI^* при сохранении постоянной разности между температурой испарения и конденсации в цикле ($T_k - T_0 = 45 \text{ }^\circ\text{C}$) и одновременном увеличении T_0 и T_k величина $\epsilon_{рт}/\epsilon$ возрастает. В целом характер изменения $\epsilon_{рт}/\epsilon$ от KI^* при постоянном значении $\eta_{рт}$ носит монотонный характер. Исключение составляет хладагент R410A ($KI^* = 0,315$), являющийся неazeотропной смесью.

Для детального анализа влияния теплофизических свойств на эффективность применения регенерации на рис. 3 приведены расчетные диаграммы относительной величины изменения холодильного коэффициента цикла с РТ $\Delta\epsilon$ от KI^* . Зависимости получены при постоянной величине $\eta_{PT} = 50\%$ и различных температурных границах цикла. Как видно из рис. 3, при увеличении температур испарения и конденсации имеет место неодинаковый характер изменения $\Delta\epsilon$ для хладагента R410A ($KI^* = 0,315$). Для этого хладагента, по всей вероятности, определяющее значение на эффективность регенерации оказывает критерий $L = c_p''/c_p'$, который при обобщении результатов не учитывался.

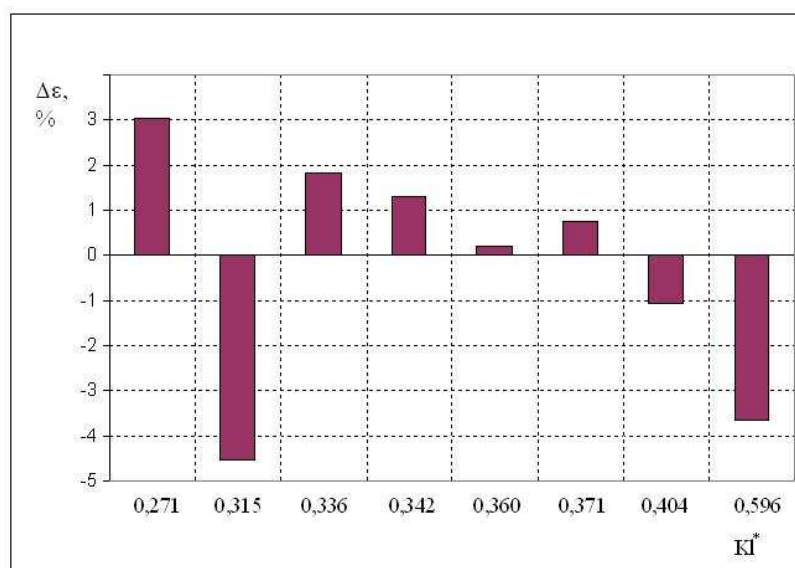


Рисунок 3 – Зависимость $\Delta\epsilon$ от KI^* при $T_0 = -10^\circ\text{C}$; $T_k = 35^\circ\text{C}$

Данные, аналогичные представленным на рис. 3, были получены и для варианта $T_0 = 0^\circ\text{C}$; $T_k = 45^\circ\text{C}$ и для варианта когда $T_0 = 10^\circ\text{C}$; $T_k = 55^\circ\text{C}$.

Выводы

1. По результатам численных исследований не установлено существование оптимальной величины перегрева, соответствующей максимальному значению коэффициента преобразования ТНУ. Максимальные значения μ_{max} , полученные в работе [17], при варьировании величины перегрева пара, а также температуры испарения при сохранении постоянными температурных границ цикла в данном случае следует объяснить приближением температуры конденсации к критической температуре, что, как известно, приводит к уменьшению теплоты парообразования и снижению эффективности.

2. Рост величины потерь давления по тракту паровой линии РТ приводит к незначительному увеличению переохлаждения жидкости и, тем самым, снижению температуры хладагента перед регулирующим вентилем. Однако, с другой стороны, оно же вызывает более значительный рост температуры в конце процесса сжатия.

3. Полученные обобщенные зависимости позволяют комплексно оценить влияние теплофизических свойств рабочих веществ и режимных параметров на энергетическую эффективность ХУ и ТНУ, дают возможность выявить области предпочтительно-

го использования перспективных рабочих веществ и для заданных теплофизических характеристик рабочего вещества сформировать соответствующие рациональные геометрические характеристики теплообменных аппаратов и трубной обвязки установки.

Литература

1. Желєзний В.П. Вибір сервісних холодоагентів / В.П.Желєзний, Н.П. Биковець, О.Я. Хлієва, А.Б. Суходольська, Д.М. Султангулов // Холод.– 2004.– №5.– С. 8–14.
2. Лоренцен Г. Холод, энергия и окружающая среда//Холодильная техника. – 1991.– №5.– С. 3–6.
3. Быков А.В. Холодильные машины и тепловые насосы / А.Б. Быков, И.М. Калнинь, А.С. Крузе. – М.: Агропромиздат. – 1988.–287 с.
4. Харлампи́ди Д.Х. Обобщенная зависимость для расчета коэффициента преобразования теплового насоса // Восточно-европейский журнал передовых технологий.– 2007.– №5/4(29).– С. 70–72.
5. Джонсон Н. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке: Методы планирования эксперимента / Н. Джонсон, Ф. Лион. – М.: Мир.– 1981.– 520 с.
6. Братута Э.Г. Влияние неизобарности процессов конденсации и испарения на энергетические показатели холодильных машин и тепловых насосов / Э.Г. Братута, Д.Х. Харлампи́ди, Шерстюк В. Г //Восточно-европейский журнал передовых технологий.– 2006.– №3/3(21).– С. 91–93.
7. Братута Э.Г., Харлампи́ди Д.Х, Шерстюк В.Г. Влияние гидравлических сопротивлений на энергетическую эффективность цикла холодильной машины в зависимости от сложности ее технологической схемы /Э.Г. Братута, Д.Х. Харлампи́ди, В.Г. Шерстюк // Труды Одесского политехнического университета.– 2007.– № 1(27).– С. 98–104.
8. Харлампи́ди Д.Х. Влияние структурной сложности технологической схемы на термодинамическое совершенство теплонасосных установок // Технические газы. – №3.– 2009.– С. 45–52.
9. Cicenkov R. Work Characteristics of Reeciprocating Compressor for Refrigeration System Developed With Computer Simulation/ R. Cicenkov, V. Cicenkov // International Congress of Refrigeration, Beijing (China).– 2007.– P. 1–8.
10. Зеликовский И.Х. Малые холодильные машины / И.Х. Зеликовский Л.Г. Каплан / Справочник. – 3 е изд. перараб. и доп. – М.: Агропромиздат, 1989.– 672 с.
11. Нимич Г.В. Современные системы вентиляции и кондиционирования воздуха/ Г.В. Нимич, В.А. Михайлов, Е.С. Бондарь – К.: Аванпост Прим, 2003.– 626 с.
12. Калнинь И.М. Критерии эффективности холодильных систем // Холодильная техника.– №5.– 1978.– С. 6–12.
13. Везиришвили О.Ш. Характеристики парокompрессионных холодильных машин в режиме теплонасосных установок // Холодильная техника.– 1984.– №8.– С. 7–9.
14. Калнинь И.М. Энергетическая эффективность одноступенчатой компрессорной системы/ И.М. Калнинь, А.А. Лебедев, С.Л. Серова // Прогрессивные методы исследования и проектирования холодильного и компрессорного оборудования. Тематический сборник трудов ВНИИхолодмаш.– 1988.– С. 3–8.

15. Domanski P.A. Evaluation of suction-line/liquid-line heat exchanger in the refrigeration cycle / P.A. Domanski, D.A. Didion // International Journal of Refrigeration.– 1994.– Vol. 17.– № 7. – P. 487–493.
16. Klein S.A. Refrigeration System Performance using Liquid-Suction Heat Exchangers/ S.A. Klein, D.T. Reindal, K. Brownell//International Journal of Refrigeration. – 2000.– Vol. 23.– № 8.– P. 588–596.
17. Чайченец Н.С. Способы повышения эффективности теплонасосных сушильных установок // Холодильная техника.– 1987.– №7.–С. 15–20.

Bibliography (transliterated)

1. Zheleznij V.P. Vibir servisnih holodoagentiv V.P.Zheleznij, N.P. Bikovec', O.Ja. Hlieva, A.B. Suhodol's'ka, D.M. Sultangulov Holod.- 2004.- #5.- p. 8–14.
2. Lorencen G. Holod, jenergija i okružhajushhaja sreda Holodil'naja tehnika. - 1991.- #5.- p. 3–6.
3. Bykov A.V. Holodil'nye mashiny i teplovyje nasosy A.B. Bykov, I.M. Kalnin', A.S. Kruze. – M.: Agropromizdat. – 1988.-287 p.
4. Harlampidi D.H. Obobshhennaja zavisimost' dlja rascheta kojefficienta preobrazovaniya teplovogo nasosa Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij.- 2007.- #5 4(29).- p. 70-72.
5. Dzhonson N. Statistika i planirovanie jeksperimenta v tehnike i nauke: Metody planirovaniya jeksperimenta N. Dzhonson, F. Lion. – M.: Mir.- 1981.- 520 p.
6. Bratuta Je.G. Vlijanie neizobarnosti processov kondensacii i isparenija na jenergeticheskie pokazateli holodil'nyh mashin i teplovyh nasosov Je.G. Bratuta, D.H. Harlampidi, Sherstjuk V. G Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnolo-gij.- 2006.- #3/3(21).- p. 91-93.
7. Bratuta Je.G., Harlampidi D.H, Sherstjuk V.G. Vlijanie gidravlicheskih soprotivlenij na jenergeticheskiju jeffektivnost' cikla holodil'noj mashiny v zavisimosti ot slozhnosti ee tehnologicheskoy shemy Je.G. Bratuta, D.H. Harlampidi, V.G. Sherstjuk Trudy Odesskogo politehnicheskogo universiteta.– 2007.– # 1(27).– p. 98–104.
8. Harlampidi D.H. Vlijanie strukturnoj slozhnosti tehnologicheskoy shemy na termodinamicheskoe sovershenstvo teplonasosnyh ustanovok Tehnicheskie gazy. - #3.- 2009.- p. 45–52.
9. Cicenkov R. Work Characteristics of Reeciprocating Compressor for Refrigeration System Developed With Computer Simulation R. Cicenkov, V. Cicenkov International Congress of Refrigeration, Beijing (China).- 2007.- P. 1-8.
10. Zelikovskij I.H. Malye holodil'nye mashiny I.H. Zelikovskij L.G. Kaplan Spravochnik. – 3 e izd. perarab. i dop. – M.: Agropromizdat, 1989.– 672 p.
11. Nimich G.V. Sovremennye sistemy ventiljacii i kondicionirovaniya vozduha G.V. Nimich, V.A. Mihajlov, E.S. Bondar' – K.: Avanpost Prim, 2003.– 626 p.
12. Kalnin' I.M. Kriterii jeffektivnosti holodil'nyh sistem Holodil'naja tehnika.- #5.- 1978.– p. 6–12.
13. Vezirishvili O.Sh. Harakteristiki parokompressionnyh holodil'nyh mashin v rezhime teplonasosnyh ustanovok Holodil'naja tehnika.- 1984.- #8.- p. 7-9.

14. Kalnin' I.M. Jenergeticheskaja jeffektivnost' odnostupenchatoj kompressornoj sistemy I.M. Kalnin', A.A. Lebedev, S.L. Serova Progressivnye metody issledovanija i proektirovanija holodil'nogo i kompressornogo oborudovanija. Tematicheskij sbornik trudov VNIHholodmash.- 1988.- p. 3–8.

15. Domanski P.A. Evaluation of suction-line liquid-line heat exchanger in the refrigeration cycle P.A. Domanski, D.A. Didion International Journal of Refrigeration.- 1994.- Vol. 17.- # 7. - P. 487–493.

16. Klein S.A. Refrigeration System Performance using Liquid-Suction Heat Exchangers S.A. Klein, D.T. Reindal, K. Brownell International Journal of Refrigeration. - 2000.- Vol. 23.- # 8.- P. 588–596.

17. Chajchenec N.S. Sposoby povyshenija jeffektivnosti teplonasosnyh sushil'nyh ustanovok Holodil'naja tehnika.- 1987.- #7.-p. 15–20.

УДК 620.9: 657.471

Братуга Е.Г., Харлампіди Д.Х., Щерстюк О.В

**УЗАГАЛЬНЕНІ ЗАЛЕЖНОСТІ ДЛЯ АНАЛІЗУ ЕФЕКТИВНОСТІ ЦИКЛІВ
ПАРОКОМПРЕСІЙНИХ ХОЛОДИЛЬНИХ ТА ТЕПЛОАСОСНИХ
УСТАНОВОК**

Отримано узагальнені залежності, що дозволяють комплексно оцінювати вплив теплофізичних властивостей та режимних параметрів на енергетичну ефективність холодильних та теплоасосних установок. Виконано розрахункове дослідження впливу регенерації у циклі на енергетичну ефективність холодильної установки у широкому діапазоні температур випаровування та конденсації для різних холодоагентів.

Bratuta E.G., Kharlampidi D.Kh., Sherstyuk A.V.

**A GENERALIZED PERFORMANCES FOR ANALYSIS OF EFFECTIVENESS
OF A VAPOUR COMPRESSION REFRIGERATION PLANTS AND HEAT PUMP
INSTALLATIONS**

A generalized performances for complex estimate of the influence of thermalphysics properties of working fluids on the energy effectiveness of refrigeration plants and heat pump installations have been found. The calculation investigation of the influence of suction-line/liquid-line heat exchanger in the refrigeration cycle on the energy effectiveness of refrigeration plant and in the wide range of change of the evaporation and condenser temperatures for different refrigerants have been taken into account.

УДК 66.065.2

Гринь Г.І., Козуб П.А., Синицька Г.М., Жердева С.Ю.

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВИЛУЧЕННЯ ЦІННИХ КОМПОНЕНТІВ З ВІДПРАЦЬОВАНИХ РОЗЧИНІВ ВИРОБНИЦТВА СИНТЕТИЧНИХ АЛМАЗІВ

Вступ. Світовий рівень розвитку промисловості та екологічна ситуація в Україні вимагає від розробників хімічної технології якомога повного використання регентів та зменшення негативного впливу на довкілля. Тому на сьогоднішній день основний напрямок ресурсозбереження полягає у поверненні в технологічний цикл цінних компонентів або в отриманні додаткових товарних продуктів.

Однією з технологій, що потребує впровадження заходів ресурсозбереження є виробництво синтетичних алмазів. У технологічному циклі синтезу алмазів утворюються 300 м³ стічних вод на рік, які вміщують 60 г/л сполук мангану, ніколю, феруму та хрому, таким чином втрачається до 40 т на рік металів-розчинників [1]. Тому переробка та повернення їх у виробництво дозволить знизити витрати на сировину та покращити екологічний стан.

Аналітичний огляд методів вилучення сполук ніколю та мангану з розчинів при їх одночасній присутності показав, що недоліком фізичних методів є використання токсичних і вибухонебезпечних реагентів, високі енергетичні витрати на реалізацію та висока тривалість процесу [2,3]. Електрохімічні методи осадження порошків металічного нікелю і манган (IV) оксиду є недоцільними через високу вартість обладнання, яке застосовується для їх впровадження [4,5]. Недоліком сорбційних методів є довга тривалість процесу і те, що вони використовуються тільки для розведених розчинів. Метод цементації є дорогим через застосування в якості реагенту великої кількості металічного марганцю, крім того упарювання розчинів потребує високих енергетичних витрат [6]. Тому найбільш ефективним методом вилучення сполук ніколю та мангану з відпрацьованих розчинів виробництва синтетичних алмазів є хімічне осадження, оскільки він простий в реалізації та економічно обґрунтований [7, 8].

Мета досліджень. Для впровадження хімічного осадження металів – розчинників у технологічний цикл синтезу алмазів необхідно вибрати ефективний осаджувач і визначити основні технологічні параметри, які дозволять досягти повного вилучення сполук ніколю та мангану із розчинів та одержати осад з необхідними характеристиками, такими як гранулометричний склад та розмір часток.

Експериментальні дослідження. У роботі було досліджено відпрацьовані розчини, які одержані під час вилучення нікелю та марганцю з продукту синтезу нітратною кислотою і містять 45 % сполук ніколю, 54 % сполук мангану та 1 % феруму. Крім того, для досліджень було створено модельні розчини, які вміщують тільки сполуки мангану, тільки сполуки ніколю та сполуки мангану з ніколем, зі співвідношенням компонентів, що відповідає відпрацьованим розчинам. При дослідженні визначали залежність процесу осадження і якості одержаних осадів від концентрації реагентів, швидкості перемішування, температури, часу осадження.

Для визначення групи аніонів, що дозволять реалізувати процес осадження сполук ніколю та мангану, які присутні в одному і тому ж розчині, в якості осаджувачів використовували гідроксиди, карбонати, аміак. Жоден з осаджувачів не дозволив селективно осадити компоненти розчину, але було встановлено, що карбонати забезпечили найбільшу ступінь осадження обох компонентів. Тому подальші дослідження були

спрямовані на вивчення процесу спільного осадження сполук ніколю та мангану за допомогою карбонатів.

Для дослідження процесу осадження сполук металів-розчинників різними катіонами було проведено осадження карбонатами кальцію, амоній гідрогену та натрію. Одержані осадки були проаналізовані за допомогою рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА). Дані РФА осаду, одержаного осадженням CaCO_3 (табл. 1), показали, що питомий вміст Fe у суміші металів Mn, Ni, Fe без урахування решти елементів складає 30 % атом., що свідчить про неповне осадження Ni та Mn. Крім того, при використанні CaCO_3 у розчині утворюються сполуки кальцію, які необхідно видаляти з технологічного циклу, що ускладнить технологію.

Таблиця 1 – Характеристика фільтрату та осаду після взаємодії відпрацьованого розчину з осаджувачем

Осаджувач	Колір осаду	Фільтрат	Питомий вміст металів в осаді, % атом.		
			Манган	Нікол	Ферум
CaCO_3	світло-коричневий	світло-зелений	55	15	30
NH_4HCO_3	коричневий	зелений	66	30	4
Na_2CO_3	насичено-коричневий	білий	47	52,9	0,1

У процесі осадження з використанням NH_4HCO_3 також відбувається неповне вилучення сполук Ni, питомий вміст якого складає 30 % атом. (табл. 1). Крім того, NH_4HCO_3 є нестійкою речовиною, яка при підвищенні температури та при перебігу побічних реакцій може розкладатися з виділенням аміаку, тому її застосування потребує додаткових витрат на забезпечення стабільної роботи відділення.

Na_2CO_3 дає змогу максимально повно осадити сполуки мангану і ніколю, оскільки дані питомого вмісту металів у осаді найбільш повно співпадають зі складом початкових розчинів. До того ж у результаті хімічної взаємодії натрій карбонату з нітратами ніколю, мангану, феруму утворюється натрій нітрат, який можна використовувати у технологічному циклі на стадії збагачення продукту синтезу.

Таким чином, експериментально встановлено, що найефективнішим аніоном є CO_3^{2-} і катіоном Na^+ , які поєднує в собі Na_2CO_3 . Тому для подальших досліджень процесу розділення нікол (II) нітрату, манган (II) нітрату та ферум (II) нітрату було обрано досить розповсюджений і доступний натрій карбонат.

Оскільки натрій карбонат та натрій гідроген карбонат різняться значенням рН середовища, а саме у Na_2CO_3 рН =9,6, а NaHCO_3 рН =8,2, то можлива принципова різниця механізмів осадження з їх використанням, і в подальшому із натрій карбонатних солей для дослідження процесу осадження застосовували Na_2CO_3 та NaHCO_3 .

Для визначення оптимальних параметрів осадження сполук ніколю, мангану та феруму були проведені дослідження впливу концентрації реагентів, рН середовища, ОВП, перемішування і способу внесення реагентів.

Експеримент виконувався за наступною методикою: готували суспензії NaHCO_3 і Na_2CO_3 , брали зразки відпрацьованого розчину відділення вилучення металів-розчинників технології синтезу алмазів або зразки модельного розчину, суспензію і розчин приливали частками по 10 мл, в залежності від умов експерименту змінювали послідовність внесення – відпрацьований розчин до суспензії та суспензія до відпрацьованого розчину. Після кожного додавання суспензії розчин перемішували протягом 5 хв, фіксували зміну рН та ОВП.

Концентрацію зразків суспензій обирали відповідно до стехіометричного співвідношення реакцій взаємодії нікол (II) нітрату, манган (II) нітрату та ферум (II) нітрату з Na_2CO_3 та NaHCO_3 . Одержані осади та маточні розчини аналізували на вміст сполук ніколю та мангану.

Отримані залежності значення рН розчину від об'єму суспензії осаджувача та відпрацьованого розчину показали, що при внесенні відпрацьованого розчину до суспензій Na_2CO_3 і NaHCO_3 та внесенні суспензій до відпрацьованого розчину процес осадження відбувався за однією схемою – спочатку нейтралізація, а потім сам процес осадження. Нейтралізація кислих розчинів за допомогою Na_2CO_3 закінчувалась вже при додаванні 30 мл суспензії, а NaHCO_3 лише при 50 мл (крива 3,4 рис. 1) це пов'язано з тим, що значення рН Na_2CO_3 більше за рН NaHCO_3 . У випадку додавання відпрацьованого розчину до суспензій Na_2CO_3 і NaHCO_3 значення рН знижувалось повільно (крива 1,2 рис. 1) і відповідно до цього, процес осадження мав поступовий характер, на відміну від внесення суспензії до відпрацьованого розчину (крива 3,4 рис. 1).

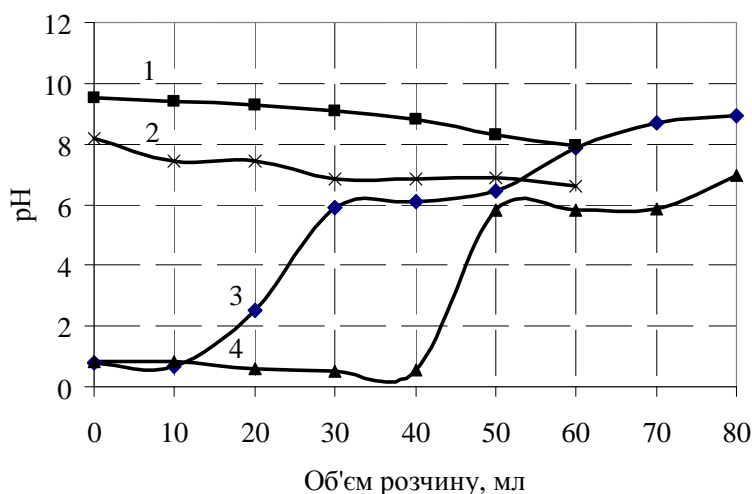


Рисунок 1 – Залежність рН розчину від об'єму суспензії осаджувача та відпрацьованого розчину і способу додавання суспензії

- 1 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії Na_2CO_3 ;
 2 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії NaHCO_3 ; 3 – внесення суспензії Na_2CO_3 до відпрацьованого розчину; 4 – внесення суспензії NaHCO_3 до відпрацьованого розчину

На підставі проведених досліджень щодо визначення залежності ступеня осадження сполук ніколю та мангану від виду осаджувача і способу додавання суспензії (табл. 2) було встановлено, що осадження з використанням NaHCO_3 при внесенні відпрацьованого розчину до суспензії є більш ефективним, тому що дозволив одержати найвищий ступінь осадження 93,14 %.

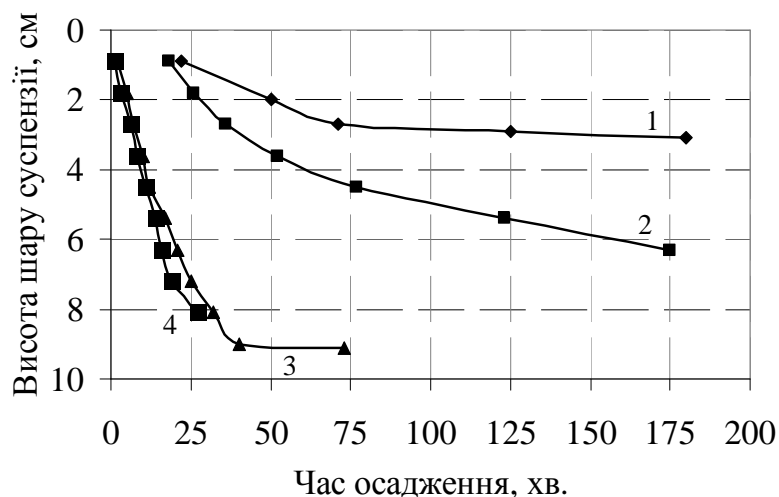


Рисунок 2 – Седиментаційні криві осадів, що отримані за різних умов
 1 – внесення суспензії Na_2CO_3 до відпрацьованого розчину; 2 – внесення суспензії NaHCO_3 до відпрацьованого розчину; 3 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії Na_2CO_3 ; 4 – внесення відпрацьованого розчину до суспензії NaHCO_3

Таблиця 2 – Залежність ступеня осадження сполук ніколю та мангану від виду осаджувача та способу внесення суспензії

Параметри	Внесення суспензії до відпрацьованого розчину		Внесення відпрацьованого розчину до суспензії	
	Na_2CO_3	NaHCO_3	Na_2CO_3	NaHCO_3
Ступінь осадження сполук ніколю та мангану, %	64,96	79,1	82,3	93,14
Розмір часток, мкм	17,05	24,23	56,35	69,25

Крім ступеню осадження сполук ніколю, мангану, феруму з відпрацьованих розчинів, важливою характеристикою для технології є розмір часток осадів, який визначає швидкість та енергоємність фільтрування.

У ході досліджень за допомогою седиментаційного аналізу було встановлено, що на швидкість осадження сполук ніколю і мангану впливає послідовність внесення осаджувача: осаджувач до відпрацьованого розчину (1, 2 криві на рис. 2) чи відпрацьований розчин до осаджувача (3, 4 криві на рис. 2).

Отримані результати показали, що внесення відпрацьованого розчину до осаджувача, дозволяє одержувати осад з розміром часток у 3 рази більшим, ніж при внесенні осаджувача до відпрацьованого розчину (табл. 2).

Для встановлення складу осаду, що утворився в результаті осадження натрій гідроген карбонатом, було проведено термічний аналіз. На підставі комплексного аналізу кривих ДТА і ТГ (рис.3), даних фізико-хімічних властивостей сполук ніколю, мангану, феруму та можливих реакцій розкладання вище вказаних сполук, було встановлено наявність NiCO_3 , MnCO_3 , NaHCO_3 . Натрій гідроген карбонат (рис. 3) починав розкладатися при температурі 373 К, нікол (II) карбонат – при 523 К, манган (II) карбонат – при 713 К.

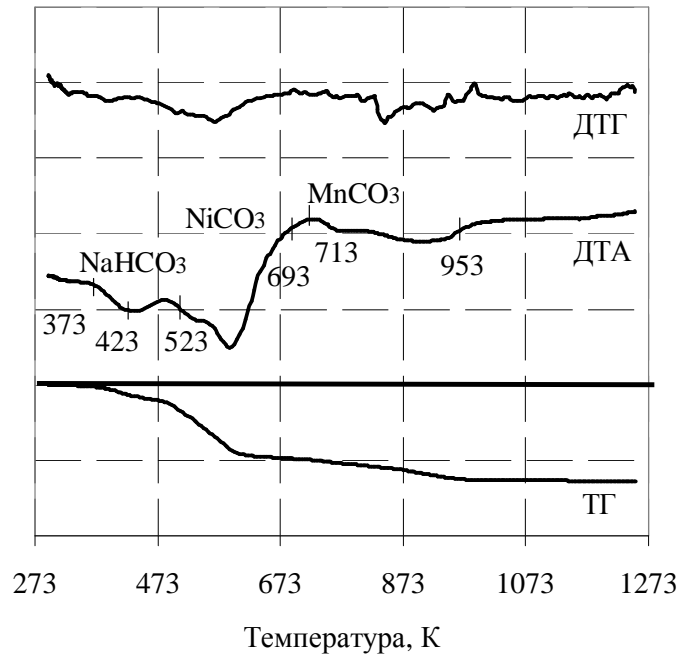


Рисунок 3 – Термічний аналіз одержано осаду

Висновки. Таким чином, на підставі проведених досліджень було встановлено, що натрій гідроген карбонат є кращим осаджувачем сполук металів – розчинників з відпрацьованого розчину виробництва синтетичних алмазів, оскільки він дає змогу одержати осади вищої якості (розмір часток ~70 мкм) та ступень осадження сполук ніколю та мангану 93 %. Було показано, що на якість отриманих осадів впливає спосіб внесення суспензії осаджувача – додавання відпрацьованого розчину до осаджувача, який дозволив підвищити ступень осадження металів на 14 % та одержати у 3 рази більші за розміром частки осаду порівняно з іншими способами.

Тому для технології вилучення сполук ніколю, мангану, феруму у виробництві синтетичних алмазів рекомендовано використовувати натрій гідроген карбонат. На основі цих даних була запропонована ресурсозберігаюча технологічна схема очистки розчинів відділення підготовки алмазного концентрату, яка дозволить повернути у виробництво синтетичних алмазів сполуки ніколю та отримати манган (II) сульфат у вигляді придатному для використання в інших галузях промисловості.

Література

1. Семенов Е.А., Ковальчук О.А., Сеницкая А.М., Гринь Г.И., Козуб П.А. Анализ основных причин загрязнения окружающей среды в производстве искусственных алмазов: сб. докладов междунар. науч.-методич. конференции [«Экология – образование, наука и промышленность»], (Белгород, 23–25 января 2002 г) / БелГТАСМ.– Белгород, 2002.– С. 211–212, III.
2. Мильнер А.А., Путивльский В.В., Запольский А.К. Переработка высококонцентрированных солянокислых сточных вод, содержащих никель и марганец // Химия и технология воды.– 1983.– Т.5, №4.– с. 343–347.
3. Способ переработки сточных вод гальванических производств: А.с. 1354623 А1 СССР, МКИ С 02 F 9/00, 1/04 / Ковзель В.М., Птухин В.А., Одинцов В.А. и др. (СССР). – № 3837217/26; Заявлено 04.01.85; Опубл. 15.12.94.
4. Громов С.Л., Золотников А.Н. Очистка сточных вод методом гальвано – коа-

гуляции // Химическая промышленность.– 1993.– №3–4. – с. 61–62.

5. Пат. 2152360 RU, МКИ С 02 F 1/62, 1/28, 1/52. Способ очистки сточных вод от ионов металлов / Сватовская Л.Б., Шершнева М.В., Панин Л.В., Тарасов А.В., Смирнов Т.В., Смирнов А.В. – № 98116012/124; Заявлено 24.08.1998; Оpubл. 10.07.2000.

6. Богатырева Г.П., Маринич М.А., Базалий Г.А. Выделение никеля из растворов после извлечения сверхтвердых материалов // Сверхтвердые материалы.– 1984.– №3.– с. 11–14.

7. Способ очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов: А.с. 1736949 СССР МКИ С 02 F 1/62 / Пшежецкий В.С., Вайнберг Ю.П., Ладыгин А.Е., Шкинёв В.М.– № 4796828/26; Заявлено 10.01.90; Оpubл. 30.05.92, Бюл. № 20.

8. Алексеев В.Н. Курс качественного химического полумикроанализа.– М.: Химия, 1970.– 472 с.

Bibliography (transliterated)

1. Semenov E.A., Koval'chuk O.A., Sinickaja A.M., Grin' G.I., Kozub P.A. Analiz osnovnyh prichin zagryaznenija okruzhajushhej sredy v proizvodstve iskusstvennyhalmazov: sb. dokladov mezhdunar. nauch.-metodich. konferencii [«Jekologija – obrazovanie, nauka i promyshlennost'»], (Belgorod, 23–25 janvarja 2002 g) BelGTASM.– Belgorod, 2002.– p. 211–212, III.

2. Mil'ner A.A., Putivl'skij V.V., Zapol'skij A.K. Pererabotka vysokokoncentrirovannyh soljanokislyh stochnyh vod, sodержashhih nikel' i marganec Himija i tehnologija vody.– 1983.– Т.5, #4.– p. 343–347.

3. Sposob pererabotki stochnyh vod gal'vanicheskikh proizvodstv: A.s. 1354623 A1 SSSR, МКИ S 02 F 9 00, 1 04 Kovzel' V.M., Ptuhin V.A., Odincov V.A. i dr. (SSSR). – # 3837217 26; Zajavleno 04.01.85; Opubl. 15.12.94.

4. Gromov S.L., Zolotnikov A.N. Ochistka stochnyh vod metodom gal'vano – koagulyacii Himicheskaja promyshlennost'.– 1993.– #3–4. – p. 61–62.

5. Pat. 2152360 RU, МКИ S 02 F 1 62, 1 28, 1 52. Sposob ochistki stochnyh vod ot ionov metallov Svatovskaja L.B., Shershneva M.V., Panin L.V., Tarasov A.V., Smirnov T.V., Smirnov A.V. – # 98116012 124; Zajavleno 24.08.1998; Opubl. 10.07.2000.

6. Bogatyreva G.P., Marinich M.A., Bazalij G.A. Vydelenie nikelja iz rastvorov posle izvlechenija sverhtverdyh materialov Sverhtverdye materialy.– 1984.– #3.– p. 11–14.

7. Sposob ochistki stochnyh vod ot ionov tzhazhelyh metallov: A.s. 1736949 SSSR МКИ S 02 F 1 62 Pshezheckij V.S., Vajnberg Ju.P., Ladygin A.E., Shkinjov V.M.– # 4796828 26; Zajavleno 10.01.90; Opubl. 30.05.92, Bjul. # 20.

8. Alekseev V.N. Kurs kachestvennogo himicheskogo polumikroanaliza.– М.: Himija, 1970.– 472 p.

УДК 66.065.2

Гринь Г.И., Козуб П.А., Сеницкая А.М., Жердева С.Ю.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ЦЕННЫХ КОМПОНЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА СИНТЕТИЧЕСКИХ АЛМАЗОВ

В статье приведены результаты исследований разделения металлов – растворителей из отработанных растворов производства синтетических алмазов при помощи кальций карбоната, аммоний гидрокарбоната, натрий карбоната и натрий гидрокарбоната. По данным исследований определен наиболее целесообразный реагент для разделения нитратов никеля, марганца и железа. Приведены зависимости значений pH раствора от объема суспензии осадителя и отработанного раствора. В ходе исследований было определено, что на процесс седиментации соединений никеля и марганца влияет последовательность внесения осадителя: отработанный раствор к осадителю или осадитель к отработанному раствору. Определен состав осадка, полученного в процессе осаждения при помощи натрий гидрокарбоната.

Gryn G.I., Kozub P.A., Sinitskaya A.M., Zherdeva S.U.

RESEARCH OF EXTRACTION PROCESS OF VALUABLE COMPONENTS FROM A SPENT SOLUTIONS OF MANUFACTURE OF SYNTHETIC DIAMONDS

In article results of researches of separation of metals-solvents from solutions in manufacture of synthetic diamonds by means of a carbonate of calcium, a hydrocarbonate of ammonium, a carbonate of sodium and a sodium hydrocarbonate are resulted. According to researches the most expedient reagent for division of nitrates of nickel, manganese and iron is defined. Dependences pH a solution from suspension volume substance which besieges and the fulfilled solution are resulted. During researches it was establish, that process sedimentation nickel and manganese connections is influenced by sequence of addition substance which besieges: the fulfilled solution to substance which besieges or substance which besieges to the fulfilled solution. The structure of a deposit which is received in the course of sedimentation by means of a sodium hydrocarbonate is defined.

УДК 546.78

Резніченко В.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я.

ЗАЛЕЖНІСТЬ СЕРЕДНЬОГО РОЗМІРУ ПОДРІБНЕНИХ ЧАСТОК ВТОРИННОЇ ВОЛЬФРАМВМІСНОЇ СИРОВИНИ ВІД ШВИДКОСТІ СПІВУДАРЯННЯ

Вступ. Вольфрам є одним із тих важливих металів, які широко використовують у різних галузях промисловості, особливо – в машинобудуванні. Аналіз розвитку техніки і технології здобування вольфраму із його мінералів за останні роки значно знизився внаслідок виснаження його мінеральних ресурсів. Однак аналіз літературних джерел вказує на те, що в Україні практично відсутні енергозберігаючі технології вилучення із вторинної вольфрамвмісної сировини саме металічного вольфраму, тобто у тому вигляді, у якому він використовувався за умов виготовлення тієї чи іншої продукції, а саме інструментальних, жароміцних сталей, серцевин бронебійних снарядів, тощо.

Постановка задачі досліджень. Відомі технології в цьому напрямку неминуче пов'язані із попереднім подрібненням вольфрамвмісної сировини. Це, очевидно, пов'язано з тим, чим тонше буде подрібнений початковий вольфрамвмісний матеріал, тим повніше і чистіше буде металічний вольфрам, що вилучається з нього. Одним із чинників, що ослаблюють міцність вольфрамвмісних композиційних матеріалів, на нашу думку, є виникнення в них мікротріщин. За основу вирішення цієї задачі була взята концепція щодо різних коефіцієнтів термічного розширення компонентів зразків, що підлягали переробки. Так, наприклад, у сплаві ВНЖ-90 коефіцієнт термічного розширення вольфраму по відношенню до коефіцієнтів термічного розширення інших компонентів, феруму та ніколю, відрізняється у десятки разів.

Як відомо, більшість технологічних рішень щодо витягнення вольфраму як у чистому стані, так і у вигляді його сполук пов'язані із кислотним або електролітичним вищолоченням відповідних компонентів із матеріалів, що перероблюються. Але на заваді здійснення цього технологічного рішення є занадто висока твердість і міцність практично усіх виробів за участю вольфраму, а саме, наприклад, буровий і ріжучий інструмент, фрези, штампи, пили тощо. Тому метою даного дослідження була розробка енергозберігаючої технології, за допомогою якої можна було б значно зменшити мікротвердість зразків вторинної вольфрамвмісної сировини, яка б могла поступатись навіть звичайним виробам із сталі.

Експериментальна частина. Безумовно, що в процесі використання вольфрамвмісних композиційних матеріалів їх твердість дещо зменшується, але все ж таки залишається достатньо значною. Проведені нами дослідження показують, що таке зменшення хоч і має місце, але не таке вже і значне. Твердість, наприклад, щойно виготовленого ріжучого інструменту може сягати 280 кг/мм^2 (за Віккерсом). Після закінчення терміну експлуатації вона знижується в середньому до значення 238 кг/мм^2 , тобто приблизно на 15 %. Отже можна сказати, що твердість відпрацьованого інструменту все ще залишається досить значною, що безумовно викликає значні труднощі при здійсненні тонкого подрібнення вихідної вольфрамвмісної сировини, бо це тягне за собою як великі енергозатрати, так і значні втрати металоємності подрібнюючого устаткування.

Отже, подрібнення, наприклад, відпрацьованого інструмента, виявляється не такою вже і дешевою технологічною операцією, крім того, вона обов'язково пов'язана із привнесенням у вихідну сировину певної кількості домішок, які потім теж підлягають вилученню.

Для вирішення проблеми видобування вольфраму із вторинних вольфрамвмісних композиційних матеріалів на першому етапі її здійснення пов'язане із зменшенням їх твердості [1].

В роботі [2] було показано, що найбільш оптимальною температурою нагріву зразків вторинної вольфрамвмісної сировини після якої міцність зразків практично не змінюється під час проведення циклів «нагрів – охолодження» є 700 °С. При цьому нижньою граничною температурою була обрана 25 °С. Випробування зразків на міцність в циклі нагрів – різке охолодження показала, що їх мікротвердість знижувалася в середньому на 25 %.

Дані роботи [3] свідчать, що довготривалість високотемпературної термічної обробки вторинної вольфрамвмісної сировини теж відіграє не останню роль у зниженні її мікротвердості. Цей факт підтверджується дослідженням залежності мікротвердості від тривалості термообробки при оптимальній раніш встановленій верхній граничній температурі (700 °С) з подальшим їх різким охолодженням. Встановлено, що подібна температурна обробка призводить до зменшення мікротвердості досліджуваних зразків, але основне її зниження припадає на перші 25 хвилин термообробки. Більш тривале нагрівання в інтервалі температур 700–800 °С істотно не впливає на величину мікротвердості зразків.

Визначено [4], що поряд із температурою і довготривалістю термообробки на мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини може впливати також і його кратність. Отримані дані свідчать, що найбільше падіння мікротвердості зразків має місце після першої термообробки (одного циклу нагріву – охолодження), досить незначна після другого, і практично не змінюється після третього і четвертого.

На основі вказаного вище, можна стверджувати, що найбільш оптимальними параметрами здійснення термообробки вольфрамвмісних композиційних матеріалів є температура 700 °С, довготривалістю 25 хвилин впродовж одного циклу „нагрів – охолодження”.

Оскільки верхнє граничне значення температури було встановлено, представляє певний інтерес продовжити дослідження за зміненням міцності зразків при більшому значенні перепаду температури, причому за рахунок зміни нижнього граничного значення температури. Встановлювати нижнє граничне значення термообробки найпростіше можна за допомогою охолоджувальних сумішей різного складу на основі солей [5]. Багато з них мають властивість поглинати за умови розчинення значну кількість теплової енергії. Якщо користуватися для розчинення солі не водою, а снігом або льодом то можна отримати ще більш низьку температуру охолодження за рахунок теплоти плавлення льоду. Для створення великої поверхні стикання попередньо сіль та лід піддавали сильному подрібненню.

На першому етапі досліджень за основу вибирали солі, що складаються із одного і того ж катіону (у нашому випадку, Na^+), і різних за природою аніонів. Тобто, готували охолоджувальні системи змішуванням льоду і солей складу NaCl , NaNO_3 , і $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ відповідно.

Сутність проведення циклів термообробки полягала у тому, що зразки вторинної вольфрамвмісної сировини поміщали у попередньо розігріту до температури 700 °С піч і витримували за цієї температури 25 хвилин, потім їх виймали і різко охолоджували до відповідної температури. Після виконання циклу термообробки мікротвердість зразків вимірювали за допомогою прибору ПМТ-3М за методом Віккерса. Як вихідну вторинну вольфрамвмісну сировину використовували сплав ВНЖ-90.

Аналіз отриманих даних свідчить, що при застосуванні охолоджувальної суміші на основі NaCl спостерігається більш значне зниження мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини у порівнянні з іншими солями з різною природою аніону. Напевно, причину такого зниження мікротвердості зразків можна пояснити активуючою дією хлорид-йона, який поряд із наслідками процесу термообробки виявляє також і розклинюючу дію в частині розвинення вже утворених мікротріщин.

Тому викликало певний інтерес дослідження впливу зниження температурного інтервалу термообробки за рахунок охолоджувальних сумішей виготовлених за участю хлорид-йону, сполучених із різними за природою катіонами. Серед яких використовували NaCl, MgCl₂, AlCl₃. Цикли термообробки нагрів – охолодження проводили за однакових умов.

Отримані дані дають підстави стверджувати, що найбільш вагомими результатами в частині утворення і розвинення мікротріщин у вторинній вольфрамвмісній сировині можна досягти за рахунок застосування охолоджувальної суміші на основі AlCl₃. Очевидно, це пов'язано з тим, що за однакової концентрації використаних солей з одного моль Алюміній хлориду утворюється у тричі, у порівнянні з NaCl і у півтора рази більше хлорид-йонів, у порівнянні з MgCl₂, що відповідають за розвинення мікротріщин. Перевагою застосування AlCl₃ є також і те, що її застосування дозволяє довести перепад температур з 700 °C до -50 °C, завдяки чому мікротвердість вторинної вольфрамвмісної сировини знижувалася ще приблизно на 25 % відносно зразків, які зазнавали різкого охолодження до кімнатної температури, а отже і знизити енергоємність подальшої переробки [6].

Для підтвердження висновків зразки термооброблені у відповідності із знайденими оптимальними параметрами, попередньо подрібнені за допомогою фрикційного пресу до шматків крупністю ≈ 5 мм, піддавали подальшому подрібненню з використанням спеціального подрібнюючого обладнання – відцентрово – ударного млина, в якому реалізується принцип ударної дезінтеграції. За принципом дії млини цього типу відрізняються наявністю фільтрів для класифікації подрібненого матеріалу.

Експерименти проводили на одноступеневому відцентрово – ударному млині ДИА-1 з діаметром ротору 350 мм із вбудованим сепаратором. Під час досліджень визначали залежність зміни середнього розміру частинок від швидкості їх співударяння за однакової довготривалості процесу. Для досліджень були взяті зразки вторинної вольфрамвмісної сировини, які зазнали попередньої термообробки нагрів / різке охолодження за участю води, і зразки вторинної вольфрамвмісної сировини, що зазнали попередньої термообробки нагрів / різке охолодження за участю вже не води, а охолоджувальної суміші на основі AlCl₃. Залежність середнього розміру подрібнених часток від швидкості співударяння наведено на рис. 1.

Аналіз експериментальних даних, наведених на рис. 1 показує, що у зразків вторинної вольфрамвмісної сировини, що піддавали попередній термообробці нагрів / різке охолодження за участю охолоджувальної суміші на основі AlCl₃ за швидкості співударяння більш ніж 90 м/с спостерігається стабілізація середнього розміру частинок, і підвищення швидкості обертання ротору відцентрово – ударного млина не є доречним, на відміну від зразків, що піддавали попередній термообробці нагрів / різке охолодження водою за кімнатної температури, тобто нижнього граничного значення термообробки.

Ще одним підтвердженням наведеного вище висновку є експеримент, в якому вирішувалося питання щодо залежності ефективності подрібнення зразків із вторинної сировини від лінійної швидкості ротору. Результати досліджень наведені у таблиці.

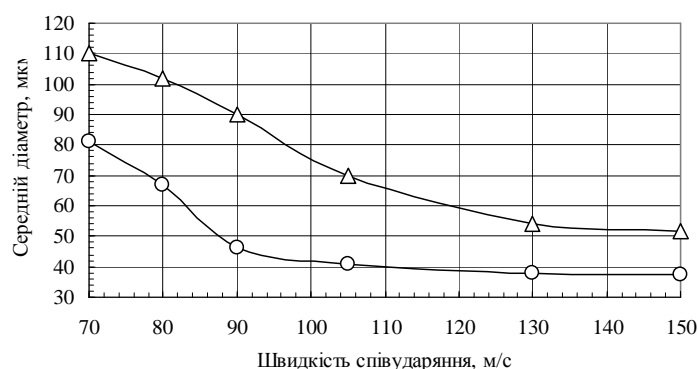


Рисунок 1 – Залежність середнього розміру подрібнених часток від швидкості співударяння, термооброблених за участю H₂O (△) і охолоджувальних сумішей на основі AlCl₃ (○)

Таблиця – Залежність ефективності подрібнення зразків із вторинної вольфрамвмісної сировини від лінійної швидкості ротору млина

Швидкість обертання, м/с	50	75	90	100	110
Ефективність помолу після циклу термообробки (700 °С–25 °С), %	70,1	77,4	85,2	92,7	95,1
Ефективність помолу після циклу термообробки (700 °С–(-50 °С)), %	85,4	93,7	98,0	98,2	98,3

Як видно із таблиці, збільшення лінійної швидкості обертання ротора призводить до підвищення ефективності помолу зразків. Відносно незначна ефективність подрібнення частинок менших за 50 мкм при однаковій зафіксованій довготривалості процесу можна пояснити зниженням кінетичної енергії при їх співударянні. Отримані дані знаходяться у відповідності із даними [7] щодо подрібнення мінералів типу базальту, граніту та ін.

Висновок. Таким чином, на підставі запропонованого технологічного рішення щодо зменшення початкової мікротвердості зразків вторинної вольфрамвмісної сировини за рахунок проведення циклу різкий нагрів / різке охолодження (700 °С–(-50 °С)) із використанням охолоджувальної суміші на основі хлоридів високоактивних металів, зокрема, алюміній трихлориду, дозволило досягти за допомогою відцентрово-ударного млина навіть усього за швидкості близько 90 м/с отримати ступінь подрібнення відпрацьованих зразків сплаву ВНЖ-90 до 40 мкм. Це в свою чергу сприяло за рахунок подальшої кислотної обробки вилучити порошкоподібний металічний вольфрам з чистотою 99,9 %. Такий підхід запровадженню лише трьох технологічних операцій: термообробки, подрібнення, кислотне вилучення замість десяти, у порівнянні із вже відомими технологічними рішеннями, що безумовно сприяло збереженню як матеріальних, так і енергетичних ресурсів.

Література

1. Резніченко В.В., Бутенко А.М., Титарчук Ю.В., Лобойко О.Я. Визначення залежності ступеня подрібнення вторинної вольфрамвмісної сировини від способу їх термообробки // Вісник Національного технічного університету "Харківський політехнічний інститут". – Харків: НТУ "ХПІ", 2008.– № 33.–С. 120–126.

2. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Русінов О.І. Вплив термообробки на мікротвердість композиційних матеріалів на основі вольфраму // I Міжнародна (III) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ „КПІ”, 23–25 квітня 2008. – С. 45.
3. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Русінов О.І. Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини // VI Всеукраїнська конференція молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії, Харків, НТК „Інститут монокристалів”, 4–6 червня 2008. – С. 84.
4. Резніченко В.В., Тітарчук Ю.В., Бутенко А.М., Лобойко О.Я. Технологічні аспекти вилучення вольфраму із його вторинної сировини. // Матеріали XVI Міжнародної науково-практичної конференції „Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я”. Харків: НТУ „ХПІ”, 4–6 червня 2008. – С. 452.
5. Гороновський І.Т., Назаренко Ю.П., Некряч Е.Ф. Краткий справочник по химии. – Киев: Наукова думка, 1987.– с. 829.
6. Резніченко В.В., Бутенко А.М., Маркова Н.Б., Лобойко О.Я. Особливості термообробки вторинної вольфрамвмісної сировини // II Міжнародна (VI) Всеукраїнська конференція студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології, Київ, НТУУ „КПІ”, 22–24 квітня 2009. – С. 27.
7. Надутый В.П., Мищенко Т.В. Определение зависимости технологических показателей измельчения от динамических параметров центробежно – ударной мельницы // Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2006.– № 25.–С. 97–101.

Bibliography (transliterated)

1. Reznichenko V.V., Butenko A.M., Titarchuk Ju.V., Lobjko O.Ja. Vznachennja zalezhnosti stupenja podribnennja vtorinnoї vol'framvmisnoї sirovini vid sposobu ih termooobrobki Visnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu “Harkivs'kij politehničnij institut”. – Harkiv: NTU “HPI”, 2008.– # 33.–p. 120–126.
2. Reznichenko V.V., Titarchuk Ju.V., Butenko A.M., Rusinov O.I. Vpliv termooobrobki na mikrotverdist' kompozicijnih materialiv na osnovi vol'framu I Mizhnarodna (III) Vseukraїns'ka konferencija studentiv, aspirantiv ta molodih vchenih z himiї ta himichnoї tehnologii, Kiїv, NTUU „KPI”, 23–25 kvitnja 2008. – p. 45.
3. Reznichenko V.V., Titarchuk Ju.V., Butenko A.M., Rusinov O.I. Tehnologichni aspekti viluchennja vol'framu iz jogo vtorinnoї sirovini VI Vseukraїns'ka konferencija molodih vchenih ta studentiv z aktual'nih pitan' himiї, Harkiv, NTK „Institut monokristaliv”, 4–6 chervnja 2008. – p. 84.
4. Reznichenko V.V., Titarchuk Ju.V., Butenko A.M., Lobjko O.Ja. Tehnologichni aspekti viluchennja vol'framu iz jogo vtorinnoї sirovini. Materiali XVI Mizhnarodnoї naukovopraktičnoї konferencії „Informacijni tehnologii: nauka, tehnika, tehnologija, osvita, zdorov'ja”. Harkiv: NTU “HPI”, 4–6 chervnja 2008. – p. 452.
5. Goronovskij I.T., Nazarenko Ju.P., Nekrjach E.F. Kratkij spravocchnik po himii. – Kiev: Naukova dumka, 1987.– p. 829.
6. Reznichenko V.V., Butenko A.M., Markova N.B., Lobjko O.Ja. Osoblivosti termooobrobki vtorinnoї vol'framvmisnoї sirovini II Mizhnarodna (VI) Vseukraїns'ka

konferencija studentiv, aspirantiv ta molodih vchenih z himiї ta himichnoї tehnologii, Kiїv, NTUU „KPI”, 22–24 kvitnja 2009. – p. 27.

7. Nadutyj V.P., Mishhenko T.V. Opredelenie zavisimosti tehnologicheskikh pokazatelej izmel'chenija ot dinamicheskikh parametrov centrobezhno – udarnoj mel'nicy Visnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu “Harkivs'kij politehničnij institut”. – Harkiv: NTU “HPI”, 2006. – # 25. – p. 97–101.

УДК 546.78

Резниченко В.В., Бутенко А.Н., Лобойко А.Я.

**ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕГО РАЗМЕРА ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ЧАСТИЦ
ВТОРИЧНОГО ВОЛЬФРАМСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ
ОТ СКОРОСТИ СОУДАРЕНИЯ**

В статье приведены результаты исследований зависимости среднего размера измельченных частиц вторичного вольфрамсодержащего сырья от скорости соударения. Определены оптимальные параметры измельчения в одноступенчатой центробежно–ударной мельнице отработанных сплавов на основе вольфрама. Экспериментально установлена зависимость эффективности измельчения образцов вторичного вольфрамсодержащего сырья от линейной скорости ротора мельницы.

Reznichenko V.V., Butenko A.N., Loboyko A.Y.

**DEPENDENCE OF MIDDLE SIZE OF CRUSHED PARTICLES FROM
SECOND RAW MATERIAL THAT CONTAINS TUNGSTEN ON IMPACT VELOCITY**

The results of the research of dependence of middle size of crushed particles from second raw material that contains tungsten on impact velocity were performed. Optimal parameters of crushing of used fusions based on tungsten in centrifugal-hitting mill were defined. The dependence of impact efficiency of second raw material that contains tungsten on linear rotor velocity was set.

УДК 666.1.056:666.1.055.3

Доронина В.А., Сытник Р.Д., Доронин Е.В.*

**ЛИТИЙСОДЕРЖАЩИЙ ПОВЕРХНОСТНЫЙ СЛОЙ СТЕКЛА,
ПОЛУЧЕННЫЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГИИ**

Национальный технический университет «ХПИ»

**Харьковская национальная академия городского хозяйства*

Постановка проблемы. Развитие конкурентноспособных технологий получения материалов с высокими эксплуатационными свойствами на основании создания стеклопокрытий является важной хозяйственной проблемой. Выбор способа формирования покрытий осуществляется как с технологической, так и экономической точек зрения. К числу наиболее ресурсо- и энергосберегающих технологий относится золь-гель технология, которая исключает использование трудоемкого, энергоемкого оборудования, упрощает процессы синтеза и снижает время формирования пленок (Пл), создает условия, при которых осуществляется взаимодействие компонентов на уровне молекулярной дисперсности, что позволяет получать однородные покрытия (ПК) при более низкой температуре. Создание покрытий с улучшенными эксплуатационными свойствами методом золь-гель процессов возможно из растворов, в состав которых входят пленкообразующие соединения с активными легкогидролизующимися группами, способными вступать в химическое взаимодействие с поверхностными гидроксильными группами стекла с образованием силоксанового слоя, который обеспечивает закрепление покрытия на поверхности стеклоподложек. В качестве пленкообразующих веществ чаще всего используют кремнийорганические соединения, представителем которых является тетраэтоксисилан (ТЭОС). Введение в коллоидную систему (золь кремниевой кислоты) солей различных металлов, преимущественно нитратов, ацетатов, оксалатов, хлоридов, разлагающихся при нагревании на летучие составляющие и оксиды с образованием высокодисперсного стекловидного остатка, способствует образованию химически и термически стабильных покрытий с хорошей адгезионной прочностью. Взаимодействия покрытия с поверхностью стекла определяется не только химическим составом пленкообразующих растворов (ПОР), но и подготовкой (активацией) поверхности стекла перед нанесением покрытия, технологическими параметрами нанесения и закрепления последнего на стеклянной подложке [1].

Анализ последних достижений и публикаций. Использование литиевых соединений в синтезе стеклокристаллических материалов малоизученно и, в то же время, представляет особый интерес. Известно [2], что ионы лития единственные по стабилизирующему действию среди других катионов щелочных металлов. При использовании лития, в отличии от натрия, калия, к золю можно добавлять спирты, смешиваемые с водой, не опасаясь превращения золя в гель. Кроме того, образующиеся золи оказываются морозостойкими, в смеси с органическими жидкостями при высушивании образуют водостойкие пленки.

В результате низкотемпературного литиевого обмена, в зависимости от условий обработки, можно получить не только прозрачные, но и диффузионноотражающие, опалесцирующие и матированные стекла [3,4]. Этот декоративный или технический

эффект может быть использован при изготовлении различных архитектурных композиций, светорассеивающих бытовых изделий и т.д.

Постановка задачи и ее решение. Целью данной работы является исследование условий синтеза литийсодержащих покрытий на поверхности стекла с необходимыми эксплуатационными свойствами.

Для приготовления ПОР исследуемых покрытий были использованы: золь кремниевой кислоты, полученный в процессе гидролиза тетраэтоксисилана, соли К и Li (хлориды и нитраты) – модификаторы свойств поверхностного слоя стекла. В золь кремниевой кислоты при интенсивном перемешивании малыми порциями вводят нитраты лития. При введении же в этот раствор солей калия образуется осадок, что объясняется слабой растворимостью их в органических средах.

При смешивании растворов солей лития и калия в соотношении 10 : 1 отмечается растворение осадка и образование гомогенного прозрачного раствора.

Подготовка поверхности стекла перед нанесением покрытия осуществлялась путем очистки от загрязнений водным раствором гидроксида калия, промывкой дистиллированной водой с последующим обезжириванием поверхности спиртом или ацетоном. Очищенные и нагретые до 150–180 °С, образцы листового термически полированного стекла размером 40 × 40 × 3 мм погружали в ПОР с выдержкой в растворе 10 с, затем извлекали со скоростью 1 мм/с, просушивали при комнатной температуре на воздухе, в термостате при 150±10 °С в течение 30 мин. Высушенные образцы подвергали отжигу в интервале температур 300–600 °С с выдержкой при максимальной температуре 30 мин.

Толщину нанесенного слоя определяли гравиметрическим методом. Установлено, что толщина нанесенного слоя изменяется в зависимости от сроков созревания ПОР и содержания литиевой соли в растворе.

Рентгенофазовый анализ полученного покрытия и порошков ПОР осуществлялся при помощи дифрактометра ДРОН–4М. Дериватографические исследования порошков ПОР проводили на дериватографе системы Paulik, Paulik and Erdey. Макроструктура поверхности стекла изучалась с использованием поляризационного микроскопа «Биолам». Светопропускание и поглощение синтезированного ПК определяли на спектрофотометре СФ–26.

Рентгенофазовый и макроструктурный анализы показали наличие областей кварцеподобных твердых растворов в прозрачных покрытиях и формирование силикатов лития, обуславливающих получение покрытий с различной степенью прозрачности.

На качество силикатного покрытия влияет близость значений ТКЛР покрытия и подложки. Соответствие ТКЛР покрытия с подложкой положительно влияет на релаксацию напряжений в композиции, что определяется прочностью связей между элементами структуры, силами их взаимодействия и плотностью упаковки. Поэтому в процессе разработки ПОР выбор оптимального содержания солей и соотношение между ними осуществлялся после предварительных математических расчетов термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР) методом Аппена. При этом учитывалось соответствие ТКЛР исходного стекла и синтезированных ПК, значение ТКЛР которых не должны отличаться друг от друга не более чем на ± 5–10 %.

На основании метода симплекс-решетчатого планирования (метод М. Шеффе) была построена диаграмма зависимости ТКЛР от состава ПОР и установлена оптимальная область составов ПОР (рис. 1).

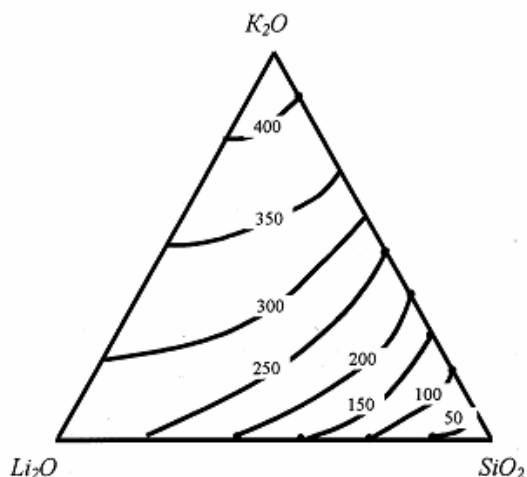


Рисунок 1 – Залежність коефіцієнта термічного розширення покриттів від складу ПОР

Вероятность протекания реакций при образовании ПК была рассчитана методами химической термодинамики, в результате которых установлено, что вероятнее всего будут образовываться силикаты и дисиликаты лития, причем вероятной температурой начала протекания процессов новообразования будут происходить в интервале 500–900 К, что и было подтверждено методами рентгенофазового и петрографического анализов.

При определении оптических свойств полученных покрытий была установлена зависимость коэффициента светопропускания от концентрации и природы вводимых солей в ПОР и условий формирования Пл (рис. 2).

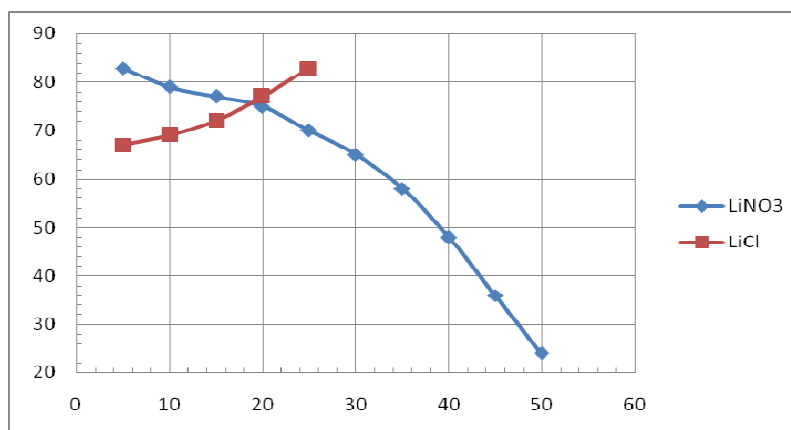


Рисунок 2 – Залежність світпропускання модифікованих стекел від концентрації іонів литія

Установлено вплив на світпропускання стекел аніонних складових модифікованих солей, входять в склад плінок.

При введенні в систему LiCl отримана обернена залежність світпропускання від температури віджигу. Це пов'язано з наявністю не повністю розложившихся хлоридів, присутніх в Пл, не впливають на світпропускання при низьких температу-

рах.

Кривая зависимости светопропускания пленок нитрата лития носит иной характер, что обусловлено присутствием в пленке, при низких температурах, неразложившихся нитратов, снижающих светопропускание Пл. При 500–600 С завершается полное разложение нитратов и пленки приобретают постоянный состав, отвечающий чистой Li_2O .

Установлена зависимость светопропускания стекол, обработанных хлорид- и нитратсодержащими ПОР от температуры термообработки в видимой области спектра (рис. 3).

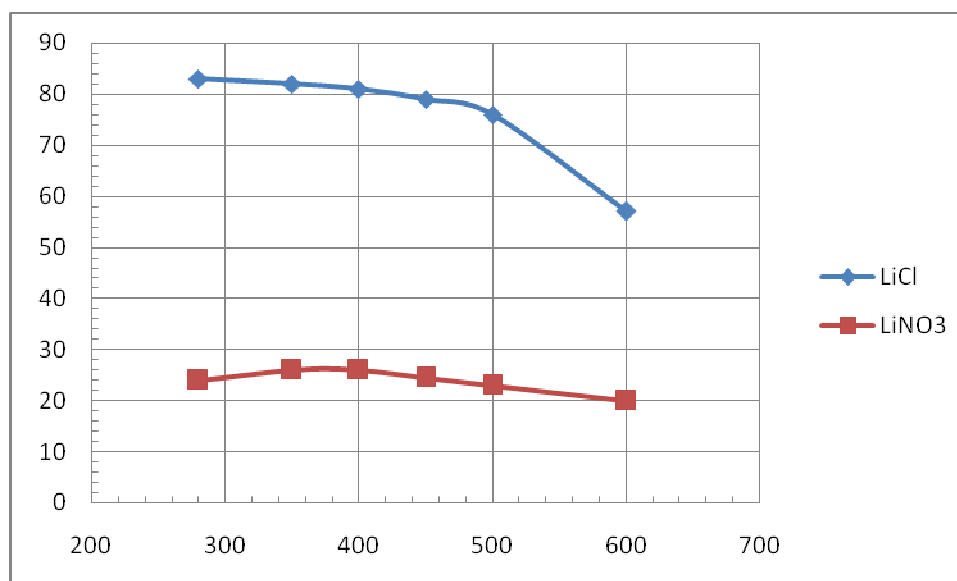


Рисунок 3 – Зависимость светопропускания модифицированных стекол от температуры термообработки

Важную роль в модифицировании свойств синтезированной поверхности стекла играют нитраты лития и калия, оптимальные количественные пропорции которых обеспечивают изменение ТКЛР Пл, близость ТКЛР Пл с ТКЛР стеклянной подложки обеспечивает снижение трещинообразования в покрытии. В результате диффузионно-ионообменных процессов Li^+ (раствор) \leftrightarrow Na^+ (стекло) изменяется структура синтезированного поверхностного слоя, уплотненная новообразованиями силикатов лития. Наличие в поверхностном слое участков с разными показателями преломления (1,42–1,56) и кристаллизация создает эффект глушения стекол, образование непрозрачного поверхностного слоя. Таким образом, происходит образование структуры поверхностного слоя стекла, которое связано с диффузионно-ионообменными процессами и поверхностной кристаллизацией, что позволяет получать стекла с низким светопропусканием и уменьшением трещинообразований в поверхностном слое стекла.

Выводы. На основании проведенных исследований были синтезированы литий-содержащие покрытия со слабоматирующим эффектом (светопропускание ПК с LiCl составляет 60–70 %, ПК с LiNO_3 – 30–60 %. Проведенным комплексом физико-химических исследований было установлено, что основными продуктами полупрозрач-

ного слоя являются силикаты и дисиликапты лития. Причем, интенсивность светопропускания ПК зависит от содержания солей лития в пленкообразующем растворе.

Литература

1. Доронина В.А., Сытник Р.Д., Урванцева О.А. Взаимодействие поверхности стекла с литийсодержащими пленкообразующими рас творами. Харьков : НТУ «ХПИ», 2004.– Вып. 33.– С. 57–62.
2. Айлер Р. Химия кремнезема. – М. : Мир, 1982. в 2–х частях.
3. Суйковская Н.В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. – Л. Химия, 1971.
4. Хашковский С.В., Шилова О.А., Кузнецова Л.А. Проблемы золь-гель синтеза композиционных материалов // Вопросы химии и химической технологи, 2001.– № 1.– С. 68–74.

Bibliography (transliterated)

1. Doronina V.A., Sytnik R.D., Urvanceva O.A. Vzaimodejstivie poverhnosti stekla s litijsoderzhashhimi plenkoobrazujushhimi ras tvorami. Har'kov : NTU «HPI», 2004.– Vyp. 33.– p. 57–62.
2. Ajler R. Himija kremnezema. – M. : Mir, 1982. v 2–h chastjah.
3. Sujkovskaja N.V. Himicheskie metody poluchenija tonkih prozrachnyh plenok. – L. Himija, 1971.
4. Hashkovskij S.V., Shilova O.A., Kuznecova L.A. Problemy zol'gel' sinteza kompozicionnyh materialov Voprosy himii i himicheskoy tehnologi, 2001.– # 1.– p. 68–74.

УДК 666.1.056:666.1.055.3

Дороніна В.А., Ситнік Р.Д., Доронін Є.В.

ЛІТІЙВМІЩУВАЮЧИЙ ПОВЕРХНЕВИЙ ШАР СКЛА, ОТРИМАНИЙ МЕТОДОМ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТЕХНОЛОГІЇ

Розглянуті питання отримання літійвміщуючих покриттів на поверхні скла методом золь-гель технології. Вивчені структура та властивості модифікованих стекол. Встановлений вплив поверхневої кристалізації на оптичні властивості стекол.

Doronina V., Sytnik R., Doronin E.

LITHIUMCONTENT THE BLANKET OF GLASS RECEIVED BY THE METHOD ZOL-GEL OF TECHNOLOGY

Reception questions lithiumcontents coverings on a surface of glass by a method technology zol-gel are considered. Are studied structure and properties of the modified glasses. Influence of superficial crystallisation on optical properties of glasses is established.

УДК 661.961.1

Зипунников Н.Н., Трошенькин Б.А.

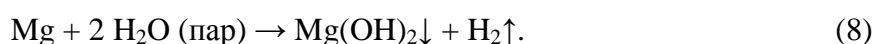
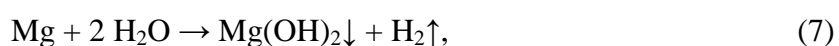
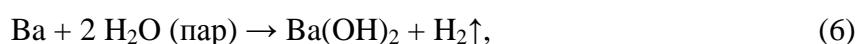
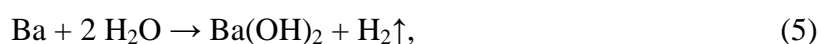
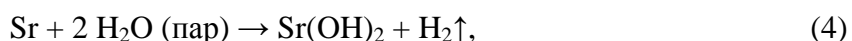
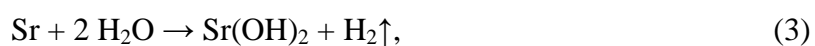
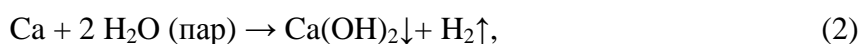
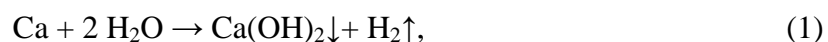
ТЕРМОДИНАМИКА И КИНЕТИКА ВЫТЕСНЕНИЯ ВОДОРОДА ИЗ ВОДЫ МНОГОКОМПОНЕНТНЫМИ СПЛАВАМИ

Введение. В связи с широким использованием водорода в различных отраслях промышленности появилась необходимость в разработке методов производства чистого водорода. Одним из таких способов является получение водорода из воды с использованием сплавов. Ранее исследована термодинамика и кинетика реакций алюминия, кремния и железа с водой [1–4].

Постановка задачи. В настоящее время разработаны железоалюмокремниевые сплавы с добавками кальция, бария и магния. В связи с этим появилась необходимость в изучении активности этих сплавов при производстве водорода из воды.

В данной статье на основе табулированных значений величин [5] рассчитаны изменения энергии Гиббса с ростом температуры для реакций взаимодействия кальция, стронция, бария и магния с водой и водяным паром.

В литературе не обнаружены данные по расчету равновесных характеристик реакций



При взаимодействии с влажным воздухом кальций покрывается слоем гидроксида с примесью оксида кальция CaO (жженая известь) и нитрида кальция Ca_3N_2 . С холодной водой кальций реагирует сравнительно медленно, но из горячей воды он быстро вытесняет водород и образует дигидроксид, при 600°C кальций разлагается с образованием CaO . При обработке водой жженая известь переходит в гашеную $\text{Ca}(\text{OH})_2$, при малом количестве воды получается сухой порошок, при большом количестве – сметанообразная масса [6, 7].

Оксид стронция SrO по внешнему виду напоминает известь, энергично гасится водой и образует дигидроксид стронция $\text{Sr}(\text{OH})_2$ – сильную щелочь, хорошо растворимую в воде. При нагревании до 700°C в атмосфере кислорода под давлением 100 атмосфер SrO переходит в белую перекись SrO_2 [6, 8].

Оксид бария BaO получается прокаливанием $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ при $1000\text{--}1050^\circ\text{C}$ (выделяется окись азота) или BaCO_3 с углем при 1200°C (выделяется окись углерода) [6, 9].

Пероксид бария BaO_2 получается нагреванием BaO до $450\text{--}700^\circ\text{C}$ в струе воздуха или кислорода. Температура плавления BaO_2 составляет 450°C , при 800°C пероксид бария разлагается с выделением кислорода [5, 6].

При получении водорода из воды с использованием сплавов с добавками бария присутствует дигидроксид бария $Ba(OH)_2$. В промышленности $Ba(OH)_2$ получается прокаливанием $BaCO_3$ и гашением образовавшегося BaO водой. Бесцветные кристаллы $Ba(OH)_2$ при $78\text{ }^\circ\text{C}$ плавятся в собственной кристаллизационной воде [6, 7].

Оксид магния MgO (жженая магнезия) получается обжигом магнезита $MgCO_3$ при $700\text{ }^\circ\text{C}$ для огнеупоров $1500\text{-}1800\text{ }^\circ\text{C}$ [6].

Во время получения водорода из воды с использованием сплавов на основе магния присутствует дигидроксид магния $Mg(OH)_2$ [6, 7].

Численные результаты и их обсуждение. Равновесная термодинамика не учитывает фактор времени и характер переходных процессов, хотя и накладывает определенные ограничения на кинетику процесса. Так, выполнение стехиометрических соотношений между реагентами и продуктами реакции означает, что для каждой реакции имеется одно и только одно независимое кинетическое уравнение. Между константами равновесия и константами скорости прямой и обратной реакции существует взаимосвязь, позволяющая по двум величинам найти третью [10]. Так, согласно Вант-Гоффу уравнение изотермы реакции, связывающее величину константы равновесия с изменением термодинамического потенциала, имеет вид

$$K = e^{-(\Delta G^\circ/RT)}, \quad (9)$$

где ΔG – изменения энергии Гиббса, кДж; R – газовая постоянная; T – температура, К. Результаты расчетов представлены в таблице 1. Осредненные величины изменения энергии Гиббса отражены на рисунке 1.

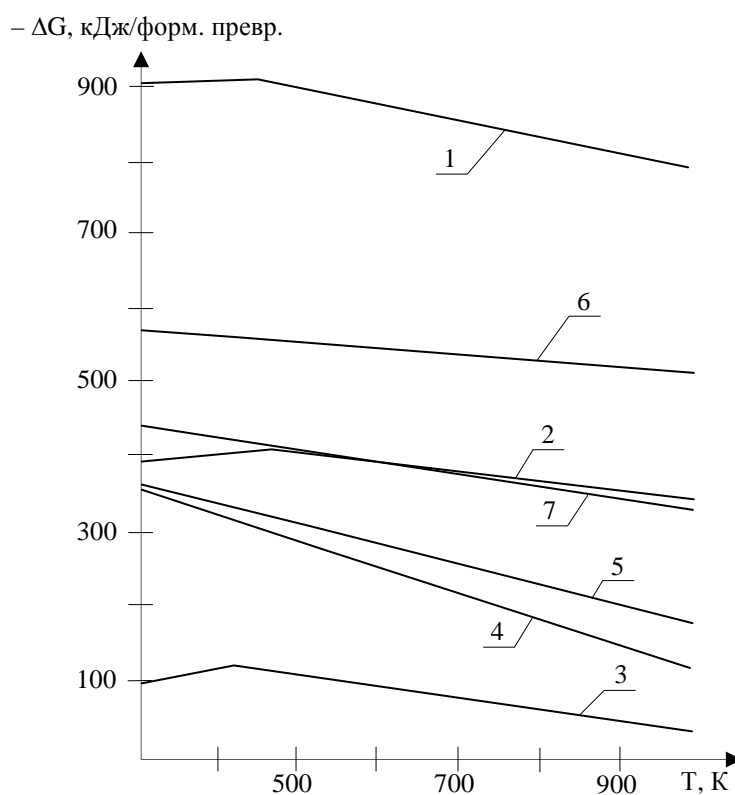


Рисунок 1 – Зависимость изменения осредненной энергии Гиббса от температуры при взаимодействии с водой:
1 – Al, 2 – Si, 3 – Fe [4]; 4 – Ca, 5 – Sr, 6 – Ba, 7 – Mg – данные авторов

В таблиці 1 дані зміни термодинамічних величин, розраховані за формульним перетворенням речовин, виражені в молях.

При взаємодії кальція з водяним паром (2) повнота реакції α_T пов'язана з константою рівноваги рівнянням

$$\alpha_T = \frac{4\sqrt[3]{K}}{1+5\sqrt[3]{K}}. \quad (10)$$

Повнота реакції не перевищує 0,8 при температурі від 300 до 900 К. Для реакцій стронція і барія з водяним паром (4, 6)

$$\alpha_T = \frac{\sqrt[3]{K}}{1+\sqrt[3]{K}}. \quad (11)$$

Підставляючи значення константи K з таблиці 1 можна переконатися, що при будь-якій температурі значення α_T близькі до одиниці, т.е. реакції практично йдуть до кінця.

Повнота реакції магнія з водяним паром (8) пов'язана з константою рівноваги рівнянням

$$\alpha_T = \frac{2\sqrt[3]{K}}{3(1+\sqrt[3]{K})}. \quad (12)$$

Таблиця 1 – Залежність зміни енергії Гіббса і константи рівноваги реакцій кальція, стронція, барія і магнія з водою і водяним паром від температури

Температура реакції, К	Зміна величин при формульній перетворенні			Константа рівноваги, К	Зміна енергії Гіббса на 1 кг активної частини, $-\Delta G^\circ$, кДж/кг
	ентальпії, $-\Delta H^\circ$, кДж	ентропії, ΔS° , Дж	енергії Гіббса, $-\Delta G^\circ$, кДж		
1	2	3	4	5	6
Ca + 2 H₂O → Ca(OH)₂↓ + H₂↑					
300	363,269	32,85	373,124	$9,31 \cdot 10^{64}$	9309,48
400	335,894	11,13	340,339	$2,78 \cdot 10^{44}$	8491,5
500	342,573	-14,235	335,455	$1,11 \cdot 10^{35}$	8369,64
600	330,013	-37,275	307,648	$6,08 \cdot 10^{26}$	7675,84
Ca + 2 H₂O (пар) → Ca(OH)₂↓ + H₂↑					
300	483,088	8,4	485,608	$3,58 \cdot 10^{84}$	12115,96
400	488,454	-95,932	450,081	$5,97 \cdot 10^{58}$	11229,57
500	489,58	-207,586	385,786	$2,01 \cdot 10^{40}$	9625,4
600	520,465	-328,158	323,57	$1,48 \cdot 10^{28}$	8073,1
700	571,111	-423,135	274,916	$3,27 \cdot 10^{20}$	6859,18
800	615,063	-520,616	198,57	$9,24 \cdot 10^{12}$	4954,34
900	626,791	-617,884	70,695	$1,2 \cdot 10^4$	1763,8
Sr + 2 H₂O → Sr(OH)₂ + H₂↑					
300	348,31	29,54	357,172	$1,55 \cdot 10^{62}$	4076,4
400	329,186	7,82	332,314	$2,49 \cdot 10^{43}$	3792,6
500	327,046	-48,39	302,851	$4,36 \cdot 10^{31}$	3456,4
600	318,042	-58,55	282,912	$4,27 \cdot 10^{24}$	3228,8

1	2	3	4	5	6
$\text{Sr} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Sr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	360,278	11,626	363,765	$2,1 \cdot 10^{63}$	4151,6
400	398,362	-92,79	361,246	$1,49 \cdot 10^{47}$	4122,8
500	394,088	-114,295	336,94	$1,58 \cdot 10^{35}$	3845,4
600	385,494	-133,663	305,296	$3,79 \cdot 10^{26}$	3484,3
700	354,375	-139,659	256,613	$1,41 \cdot 10^{19}$	2928,7
800	285,243	-145,754	168,639	$1,02 \cdot 10^{11}$	1924,6
900	282,54	-213,955	89,98	$1,66 \cdot 10^5$	1026,93
1000	247,747	-212,072	35,675	73,03	407,15
$\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	555,773	37,33	566,972	$5,27 \cdot 10^{98}$	4128,5
363	469,212	168,219	530,275	$2,21 \cdot 10^{76}$	3861,3
400	466,831	155,251	528,931	$1,27 \cdot 10^{69}$	3851,5
500	462,213	128,08	526,253	$1,01 \cdot 10^{55}$	3832,03
600	454,655	118,696	525,872	$6,06 \cdot 10^{45}$	3829,2
$\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2 \uparrow$					
300	699,786	-200,87	639,525	$1,06 \cdot 10^{92}$	4656,84
400	693,513	-195,597	615,274	$2,23 \cdot 10^{80}$	4480,26
500	625,317	-187,9	531,367	$3,26 \cdot 10^{55}$	3869,27
600	622,409	-180,114	514,340	$6,01 \cdot 10^{44}$	3745,28
700	615,84	-174,719	493,536	$6,75 \cdot 10^{36}$	3593,79
800	609,18	-167,878	474,877	$1,01 \cdot 10^{31}$	3457,92
900	607,81	-160,81	463,081	$7,54 \cdot 10^{26}$	3372,03
1000	596,505	-154,65	441,855	$1,2 \cdot 10^{23}$	3217,46
$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$					
300	396,947	138,157	438,394	$1,93 \cdot 10^{63}$	18037,19
363	379,395	149,937	433,822	$2,87 \cdot 10^{62}$	17849,08
400	305,926	143,833	363,459	$2,91 \cdot 10^{47}$	14954,08
500	295,128	117,971	354,113	$9,89 \cdot 10^{36}$	14569,55
600	287,461	104,841	350,365	$3,18 \cdot 10^{30}$	14415,34
$\text{Mg} + 2 \text{H}_2\text{O} (\text{пар}) \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{H}_2 \uparrow$					
500	600,253	-249,661	475,422	$4,66 \cdot 10^{49}$	19560,6
600	466,116	-342,118	260,845	$5,12 \cdot 10^{22}$	10732,16
700	395,708	-436,243	90,337	$5,51 \cdot 10^6$	3716,8

Расчетное значение полноты реакции для этого случая составляет $\alpha_T = 0,66$ в интервале температур 500–700 К.

При температуре 600 К подъем давления водорода до 269,5 МПа приводит к состоянию равновесия. Поэтому развиваемое в автономных реакторах давление в 15 МПа не может сместить равновесие реакции [4].

Взаимодействие сплавов с водяным паром более информативно, чем реакции с водой. Экспериментально измерив общее давление и приняв давление пара равным давлению насыщения (при заданной температуре), можно найти парциальное давление водорода. Последнее обстоятельство позволяет по формуле (13) оценить насколько данный режим ведения реакции отличается от равновесного. Трудность заключается в определении упругости водяного пара непосредственно над реакционной поверхностью, поскольку на ней находится слой оксида.

С другой стороны, согласно закону действующих масс, константа равновесия реакций (1)–(8) определяется из выражения

$$K = \frac{P_{H_2}^{v_{i1}}}{P_{H_2O}^{v_j}}, \quad (13)$$

где P – давление газа, МПа; v_i, v_j – стехиометрические соотношения компонентов.

Рассчитав константу равновесия по уравнению (9), и зная давление водорода в реакторе можно определить упругость водяного пара. Тем самым производят оценку чистоты получаемого водорода. Полноту реакции находят с помощью константы равновесия по известным методикам [11].

Для реакции бария с водяным паром (см. уравнение б) формула (13) принимает вид

$$K = \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}^2}. \quad (14)$$

Приняв давление водорода равным 15 МПа при температуре, например 500 К, по уравнению (9) и (14) находим равновесное давление водяного пара $P_{H_2O} = 6,78 \cdot 10^{-28}$ МПа. Малая величина давления свидетельствует о возможности получения водорода высокой чистоты. Этот же расчет говорит о том, что незначительной упругости водяного пара соответствует сверхвысокое давление водорода. Вместе с тем в замкнутой системе равновесное давление может развиваться лишь при сокращении ее объема на величину разницы объемов конденсированных исходных и конечных веществ. В противном случае давление водорода не достигнет равновесного.

Поскольку в реакторе имеется избыток воды по отношению к стехиометрическому количеству, водород насыщается водяным паром. Влагосодержание парогазовой смеси определяется по зависимости [12]

$$\chi = \frac{M_p}{M_g} \cdot \frac{\phi \cdot P_{нас}}{P_{общ} - \phi \cdot P_{нас}}, \quad (15)$$

где M_p, M_g – молекулярные массы пара и газа; ϕ – относительная влажность газа; $P_{общ}, P_{нас}$ – общее давление парогазовой смеси и давление насыщенного пара при заданной температуре, МПа.

Ниже приведены основные этапы становления моделей процесса, учитывающих энергетический фактор.

Льюис и Рендалл по грубой аналогии с механикой приняли величину $-\Delta G$ за меру движущей силы реакции, тогда как факторы, тормозящие возможный процесс, могли быть уподоблены ими трению [13]. Де Донде ввел понятие степени протекания реакции, или химической переменной, а также показал возможность использования функций сродства для анализа смещения равновесия в гетерогенных системах [14]. Фольмер установил взаимосвязь между величинами молекулярных потоков и химиче-

ским потенциалом [15]. Пригожин предложил новый общий принцип – принцип наименьшего производства энтропии, оказавшийся для решения практических задач более удобным [16]. Более подробно сведения по термодинамике необратимых процессов изложены в работах [17, 18].

Для сравнения активности чистых элементов и сплавов при взаимодействии с водой в первом приближении опытные данные были представлены в виде уравнения Гиббса-Фольмера

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = LA, \quad (16)$$

или

$$W = L^* \cdot A,$$

где τ – время, с; L, L^* – феноменологический коэффициент, определяемый экспериментально, $1/(\text{Дж}\cdot\text{с}), \text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с}\cdot\text{кДж})$; A – сродство химической реакции или термодинамический потенциал, Дж/моль.

Изменение энергии Гиббса в этом случае отнесено к одному килограмму активного компонента. Правомерность применения уравнения (16) вытекает из положений термодинамики необратимых процессов.

Уточненные термодинамические и кинетические данные реакций взаимодействия сплавов ФС 75 Ба1 (Si – 78.4, Fe – 19.3, Al – 1.3, Ba – 1.0), ФС 75 Ба4 (Si – 75.1, Fe – 18.1, Al – 2.0, Ba – 4.8), ФСА 15 (Fe – 7, Si – 78, Al – 15), ФСА 30 (Fe – 10.3, Si – 59.9, Al – 29.8), ФСА 30 Мн1 (Fe – 10, Si – 56.83, Al – 31.6, Mn – 1.57) с водным раствором щелочи в газогенераторе АВГ-45 представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Термодинамические и кинетические данные реакций взаимодействия сплавов с водным раствором щелочи (АВГ-45)

№ опыта	Тип сплава	Удельная энергия Гиббса – ΔG , кДж/кг	Максимальная скорость выделения водорода		Коэффициент – $L^* \cdot 10^8$, $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с}\cdot\text{кДж})$
			$W \cdot 10^3$, $\text{м}^3/(\text{кг}\cdot\text{с})$	$W \cdot 10^5$, $\text{м}^3/(\text{м}^2\cdot\text{с})$	
1	ФСА 30 Мн1	13344,8	8,81	16,3	1,222
2	ФСА 30	13202,4	1,87	4,2	0,325
3	ФСА 15	14012,7	1,59	7,02	0,501
4	ФС 75 Ба1	10147,2	8,97	18,6	1,84
5	ФС 75 Ба4	10141,04	3,4	6,48	0,639

Уравнение $L = f(\text{Re})$ показывает значительную зависимость скорости выделения водорода от скорости циркуляции и плотности сплавов. Полученные опытные данные опубликованы в работе [19].

Ранее исследована активность сплавов ФСА 11 (Si – 61.9, Fe – 18.15, Al – 11.13, Ti – 0.68, Mg – 0.15, Ca – 4.0, P – 0.059, S – 0.04) и ФСА 16 (Si – 60.4, Fe – 17.5, Al – 15.8, Ti – 0.84, Mg – 0.22, Ca – 3.6, P – 0.088, S – 0.04) полученных из неорганической

части низкокалорийных углей в состав которых входят примеси кальция и магния [20].

Выводы. Таким образом, в термодинамические исследования введены в рассмотрение реакции с кальцием, стронцием, барием и магнием.

Для реакций кальция с водой в интервале температур 300–600 К и при 300–900 К с водяным паром α_T не превышает 0,8. Барий с водой при температуре от 300 до 600 К и при 300–1000 К с водяным паром реагирует с полнотой реакции $\alpha_T = 1$. Стронций с водой при температуре от 300 до 600 К и при 300–1000 К с водяным паром реагирует до конца. При взаимодействии магния с водой в интервале температур 300–600 К и водяным паром при 500–700 К, α_T изменяется от 0,6 до $\alpha_T = 0,7$. Увеличение давления до 15 МПа практически не влияет на выход водорода.

Литература

1. Трошенькин Б.А. Циркуляционные и пленочные испарители и водородные реакторы / Трошенькин Б.А. – Киев: Наук. думка, 1985. – 174 с.
- 2 Korston H. Aluminium und Gas / H. Korston // Z. Metalk., 1952.– 43.– №8.– S. 269–284.
3. Лебедев В.В. Физико-химические основы процессов получения водорода из воды / Лебедев В.В. – М.: Наука, 1969. – 135 с.
4. Трошенькин В.Б. Термодинамика процесса получения водорода при взаимодействии алюминия, кремния и железа с водой / Трошенькин В.Б. – Харьков: Вестник НТУ «ХПИ», 2005. – Вып. 6. – 181–189 с.
5. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочное изд. в 4-х т. / [под ред. В.П. Глушко]. – М.: Наука, 1978. –1, кн.1. – 496 с., кн.2. – 328 с., 1979. – 2, кн.1. – 440 с., кн.2. – 344 с., 1981. – 3, кн.1. – 471 с., кн.2. – 400 с., 1982. – 4, кн.1. – 624 с., кн.2. – 560 с.
6. Вредные вещества в промышленности: справочник в 3 т. / [под ред. Н.В. Лазаревой и И.Д. Гадаскиной]. – Л.: «Химия», 1977 – (Неорганические и элементоорганические соединения). Т. 3 :- 1977. – 350–369 с.
7. Глинка Н.Л. Общая химия / Глинка Н.Л.; [под ред. В.А. Рабиновича]: – Л.: Химия, 1983. – 704 с. – (Учебное пособие для вузов. – 23-е изд., стереотипное).
8. Меншуткин Б.Н. Учебный курс общей неорганической химии / Меншуткин Б.Н. – Л.: Гос. науч.-техн. изд., 1931. – 352 с.
9. Некрасов Б.В. Основы общей химии / Некрасов Б.В. – М.: Химия, 1973. – № 1. – 656 с., – № 2. – 688 с.
10. Бенсон С. Термохимическая кинетика / Бенсон С. – М.: Мир, 1971. – 308 с.
11. Дикерсон Р. Основные законы химии, в 2-х т / Дикерсон Р., Грей Г., Хейт Дж. – М.: Мир, 1982. – 1. – 652 с., – 2. – 620 с.
12. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии / Павлов К.Ф., Романков П.Г., Носков А.А. – Л.: Химия, 1970. – 624 с.
13. Льюис Г.Н. Химическая термодинамика / Г.Н. Льюис, М. Рендалл. – Л.: Химтеорет, 1936. – 532 с.
14. Де Донде Т. Термодинамическая теория сродства / Т.Де Донде, П.Ван Рисельберг. – М.: Металлургия, 1984. – 136 с.
15. Фольмер М. Кинетика образования новой фазы / Фольмер М. – М.: Наука, 1986. – 206 с.

16. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 280 с.
17. Булатов Н.К. Термодинамика необратимых физико-химических процессов / Н.К. Булатов, А.Б. Лундин. – М.: Химия, 1984. – 336 с.
18. Базаров И.П. Неравновесная термодинамика и физическая кинетика / Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. – 240 с.
19. Зипунников Н.Н. Совершенствование процесса получения водорода в баллонном реакторе. / Н.Н. Зипунников, В.Б. Трошенькин // Вестник НТУ „ХПИ”, 2009. – № 8. – С. 22–27.
20. Трошенькин В.Б. Исследование процесса получения водорода в газогенераторе АВГ-45 / В.Б. Трошенькин / Теплообмен в химико-технологических устройствах: Тез. докл. и сообщ. V Минск. Междунар. форума по тепло- и массообмену // Ин-т теплообмена им. А.В. Лыкова НАНБ. – Минск, 2004. – X, т. 2. – С. 451–452. – Режим доступа: <http://www.itmo.by/forum/mif5/S10/10-27.pdf>.

Bibliography (transliterated)

1. Troshen'kin V.A. Cirkuljacionnye i plenochnye ispariteli i vodorodnye reaktory Troshen'kin V.A. – Kiev: Nauk. dumka, 1985. – 174 p.
- 2 Korston H. Aluminium und Gas H. Korston Z. Metalk., 1952.– 43.– #8.– p. 269–284.
3. Lebedev V.V. Fiziko-himicheskie osnovy processov poluchenija vodoroda iz vody Lebedev V.V. – М.: Nauka, 1969. – 135 p.
4. Troshen'kin V.B. Termodinamika processa poluchenija vodoroda pri vzaimodejstvii aljuminija, kremnija i zheleza s vodoj Troshen'kin V.B. – Har'kov: Vestnik NTU «HPI», 2005. – Vyp. 6. – 181–189 p.
5. Termodinamicheskie svojstva individual'nyh veshhestv: Spravochnoe izd. v 4-h t. [pod red. V.P. Glushko]. – М.: Nauka, 1978. –1, kn.1. – 496 p., kn.2. – 328 p., 1979. – 2, kn.1. – 440 p., kn.2. – 344 p., 1981. – 3, kn.1. – 471 p., kn.2. – 400 p., 1982. – 4, kn.1. – 624 p., kn.2. – 560 p.
6. Vrednye veshhestva v promyshlennosti: spravochnik v 3 t. [pod red. N.V. Lazarevoj i I.D. Gadaskinoj]. – L.: «Himija», 1977 – (Neorganicheskie i jelemen-toorganicheskie soedinenija). Т. 3 :- 1977. – 350–369 p.
7. Glinka N.L. Obshhaja himija Glinka N.L.; [pod red. V.A. Rabinovicha]: – L.: Himija, 1983. – 704 p. – (Uchebnoe posobie dlja vuzov. – 23-e izd., stereotipnoe).
8. Menshutkin B.N. Uchebnyj kurs obshhej neorganicheskoj himii Menshutkin B.N. – L.: Gos. nauch.-tehn. izd., 1931. – 352 p.
9. Nekrasov B.V. Osnovy obshhej himii Nekrasov B.V. – М.: Himija, 1973. – # 1. – 656 p., – # 2. – 688 p.
10. Benson S. Termohimicheskaja kinetika Benson S. – М.: Mir, 1971. – 308 p.
11. Dikerson R. Osnovnye zakony himii, v 2-h t Dikerson R., Grej G., Hejt Dzh. – М.: Mir, 1982. – 1. – 652 p., – 2. – 620 p.
12. Pavlov K.F. Primery i zadachi po kursu processov i apparatov himicheskoj tehnologii Pavlov K.F., Romankov P.G., Noskov A.A. – L.: Himija, 1970. – 624 p.
13. L'juis G.N. Himicheskaja termodinamika G.N. L'juis, M. Rendall. – L.: Himeteor, 1936. – 532 p.

14. De Donde T. Termodinamicheskaja teorija srodstva T.De Donde, P.Van Rissel'berg. – M.: Metallurgija, 1984. – 136 p.
15. Fol'mer M. Kinetika obrazovanija novoj fazy Fol'mer M. – M.: Nauka, 1986. – 206 p.
16. Glensdorf P. Termodinamicheskaja teorija struktury, ustojchivosti i fluk-tuacij P. Glensdorf, I. Prigozhin. – M.: Mir, 1973. – 280 p.
17. Bulatov N.K. Termodinamika neobratimyh fiziko-himicheskikh processov N.K. Bulatov, A.B. Lundin. – M.: Himija, 1984. – 336 p.
18. Bazarov I.P. Neravnovesnaja termodinamika i fizicheskaja kinetika Bazarov I.P., Gevorkjan Je.V., Nikolaev P.N. – M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 1989. – 240 p.
19. Zipunnikov N.N. Sovershenstvovanie processa poluchenija vodoroda v ballonnom reaktore. N.N. Zipunnikov, V.B. Troshen'kin Vestnik NTU „HPI”, 2009. – # 8. – p. 22–27.
20. Troshen'kin V.B. Issledovanie processa poluchenija vodoroda v gazogeneratore AVG-45 V.B. Troshen'kin Teplomassoobmen v himiko-tehnologicheskikh ustrojstvah: Tez. dokl. i soobshh. V Minsk. Mezhdunar. foruma po teplo- i masoobmenu In-t teplomassoobmena im. A.V. Lykova NANB. – Minsk, 2004. – Н, т. 2. – p. 451–452. – Rezhim dostupa: <http://www.itmo.by/forum/mif5/S10/10-27.pdf>.

УДК 661.961.1

Зіпунніков М.М., Трошенькін Б.О.

ТЕРМОДИНАМІКА І КІНЕТИКА ВИТИСКАННЯ ВОДНЮ З ВОДИ БАГАТОКОМПОНЕНТНИМИ СПЛАВАМИ

У статті розраховані величини констант рівноваги реакцій взаємодії кальцію, стронцію, барію і магнію з водою та водяною парою при отриманні водню. Наведені розрахункові формули повноти реакції отримання водню у залежності від константи рівноваги. Узагальнення дослідних даних проведено на основі рівняння Гіббса-Фольмера.

Zipunnikov N.N., Troshenkin B.A.

THERMODYNAMICS AND KINETICS OF DISPLACING HYDROGEN FROM WATER THE MANY COMPONENTS ALLOYS

In article the calculated values of constants balance reaction of interactions calcium, strontium, barium and magnesium with water and water steam at reception of hydrogen. Accounting formulas of fullness reactions for reception the hydrogen in depending on constants of the balance. The generalization of the experience date has been provided on the foundation of Gibbs-Folmer equations.

УДК 66.074:661

Бабенко В.М., Лаврова І.О.

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСОБЛИВОСТЕЙ РОБОТИ ГАЗОРІДИННОЇ СИСТЕМИ КОЛОННОГО АПАРАТУ ЗІ СТАБІЛІЗАТОРОМ ПІННОГО ШАРУ

Робота колонного апарату залежить від великої кількості параметрів, але одним з основних показників гідродинамічних режимів роботи пінних апаратів є висота піни H . Автори низки робіт [3, 4, 6–8] підкреслюють, що висота піни залежить, в основному, від швидкості газового потоку W_r .

Актуальність роботи полягає в тому, що введення в систему стабілізатора пінного шару сприяє зростанню діапазону навантажень по газу і, як наслідок, підвищенню надійності та ефективності системи в цілому, це особливо важлива обставина для тих процесів хімічної технології, де можливі перемінні навантаження по газу.

Від висоти пінного шару залежать конструктивні параметри апарату, вона також характеризує ступінь розвиненості поверхні контакту фаз. Проте, крім висоти, важливою є однорідність шару, що утворюється з мінімальними витратами енергії. Не менш важливим чинником є газовміст. Як відзначають більшість авторів [2–8], на величину газовмісту (φ_r) впливають швидкість газу в повному перетині апарата, густина зрощення й фізичні властивості рідини.

Метою досліджень було виявлення впливу цих параметрів на ефективність досліджуваного процесу. Крім того, як показав експеримент, внесення стабілізатора в шар піни змінює його газовміст. Це видно з рис. 1. Зміна газовмісту виявляється істотною при збільшенні швидкості газу до 2,5 м/с. Якщо при малій швидкості газу різниця газовмісту для апарата зі стабілізатором і без нього була біля 5–6 %, то при $W_r = 2,5$ м/с ця різниця сягає 10 %, що досить істотно, якщо врахувати, що величина газовмісту при цій швидкості досягає значень 0,75. Існує думка, що збільшення газовмісту приводить до збільшення поверхні контакту фаз і до очевидного у зв'язку з цим збільшення ефективності роботи колонного устаткування. У певних межах це так, але було відзначено, що питома об'ємна поверхня контакту фаз [3,4], росте до швидкостей газу $W_r = 2,0 - 2,2$ м/с, а потім зменшується.

Тому в цьому випадку стабілізатор пінного шару, стримуючи ріст газовмісту, дозволяє зрушити точку максимальної ефективності, на кривій $\varphi_r = f(W_r)$, збільшуючи геометричну поверхню контакту фаз і відіграючи позитивну роль. Це твердження справедливо для великих, більше 2,5 м/с, наведених швидкостей W_r , але після проведених експериментів виявилось вірним і при $W_r = 0,7-1,5$ м/с.

Крім самого факту наявності стабілізатора, деякий вплив на розподіл газовмісту має його розташування в шарі по висоті. У нашому експерименті стабілізатор перебував на відстані 15 мм над тарілкою. Та частина пінного шару, де перебуває стабілізатор, ущільнюється. Це особливо помітно при збільшених, порівняно з робочими, витратах рідини.

На рис. 1 і 2 ми спостерігаємо, як змінюється газовміст в стабілізаторі пінного шару при різних навантаженнях. Видно, що у верхній частині стабілізатора при критично низьких навантаженнях по газу піни практично немає, проте вона ще спостерігається в нижній і середній частині стабілізаційного блоку.



Рисунок 1 – Лабораторний стенд із сітчастими ґратами і стабілізатором пінного шару DYNAMIX, $W_r = 1,7$ м/с



Рисунок 2 – Лабораторний стенд із сітчастими ґратами і стабілізатором пінного шару DYNAMIX, $W_r = 0,5$ м/с

В чарунках стабілізатору піна спостерігається навіть при провалі рідини на тарілки. Це можливо пояснити наявністю спіральних каналів, що примусово створюють бульбашки газу з діаметром, що дорівнює перетину самого каналу. Товщина плівки змоченої поверхні стабілізатора, по нашим вимірам, змінюється в інтервалі 1,5–2,5 мм і течія її, очевидно, спрямована назустріч газовому потоку, що веде до зміни структури шару, в тому числі і газовмісту в пристінній зоні колонного апарату.

Гідродинаміка сітчастих ґрат

Гідродинаміка сітчастих та близьких до них за характеристиками провальних ґрат без стабілізатора піни досить повно досліджена у низці робіт вітчизняних та зарубіжних дослідників [1–8]. Встановлено, що основний вплив на гідродинаміку зрошуваних ґрат здійснюють швидкість газу у вільному перетині апарату W_r , вільний перетин ґрат S_0 та густина зрошування L_0 .

Зміна властивостей рідини і газу менш суттєво впливає на гідродинаміку ґрат [12–16]. Так, зміна в'язкості рідини з 0,1 до 2,3 Па·с, практично не впливає на H , ΔP , φ_r .

$$\Delta P = \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_b} \right)^{0,1} \left(\frac{\mu_p}{\mu_b} \right)^{0,066} \quad (1)$$

Оскільки в більшості технологічних процесів хімічних та нафтохімічних виробництв при абсорбції та очищенні газів σ_p, μ_p, ρ_p незначно відрізняються від тих же параметрів для води, а μ_r, ρ_r , відповідно для повітря, дослідження гідродинаміки ґрат із стабілізатором піни проводилося у моделюючій системі повітря – вода.

Очевидно, що мінімальний опір проходу газу буде при висоті рідини над отвором h_p , а гідравлічний напор, що визиває витікання рідини з отвору, визначається з рівняння:

$$W_{0p} = \mu_p \cdot \Phi_{0p} \cdot \sqrt{2g \cdot \Delta h}, \quad (2)$$

де W_0 – швидкість рідини в отворі ґрат, м/с; μ_p – коефіцієнт витрат через отвір.

Розв'язуючи рівняння (2), отримаємо:

$$\Delta h = \frac{1}{2g} \left(\frac{W_{0p}}{\mu_p \cdot \Phi_{0p}} \right)^2 \quad (3)$$

Таким чином, витікання буде відбуватися при досягненні рівності:

$$(h_p + \Delta h) \cdot \rho_p \cdot g = \Delta P + \Delta h \cdot \rho_p \cdot g, \quad (4)$$

де ρ_p – густина рідини, кг/м³, ΔP – гідравлічний опір зрошуваних сітчастих ґрат, Па

Розподіл потоків на ґратах відбувається за умови витрат мінімуму енергії на здоладання гідравлічного опору ґрат газом, або на створення різниці рівнів на ґратах. Умову мінімуму втрат енергії зазвичай виражають у вигляді рівняння:

$$\frac{d}{d \cdot \Phi_{0p}} (W_{0r} \cdot \Delta P) = 0. \quad (5)$$

Під час роботи ґрат в пінному режимі при зростанні W_r та незмінній густині зрошення повинна зрости частка перетину ґрат, що зайнята газом Φ_{0r} , та знизитися частка перетину, зайнята рідиною, що стікає Φ_{0p} .

Для протікання незмінної кількості рідини крізь ґрати повинна зростати швидкість витікання останньої. У свою чергу, швидкість витікання рідини може зростати тільки при зростанні Δh , тобто при зростанні гребінців хвиль на поверхні шару піни. Особливо помітним зростання Δh стає при хвильовому режимі роботи тарілки.

При визначенні нижньої межі роботи сітчастих ґрат без стабілізатора, отримане наступне рівняння:

$$W_{0r} \cdot 8,1 \cdot \left(\frac{B_{ш}}{L_0} \right)^{0,5} d_{тр}^{0,33}. \quad (6)$$

Автори інших робіт для визначення верхньої та нижньої меж режимів роботи сітчастих ґрат без стабілізатора використовують залежність:

$$Y = Ve^{4x};$$

$$Y = \frac{W_{\Gamma}}{g \cdot d_e \cdot S_0} \cdot \frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_p} \left(\frac{\mu_p}{\mu_b} \right)^{0,16}; \quad (8)$$

$$X = \left(\frac{L}{G} \right)^{0,25} \cdot \left(\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_p} \right)^{0,125},$$

де e – основа натурального логарифму; d_e – еквівалентний діаметр отвору; μ_p – в'язкість рідини, Па·с; μ_b – в'язкість води при 20 °С, Па·с; ρ_{Γ} – густина газу, кг/м³; ρ_p – густина рідини, кг/м³; L – вагова швидкість рідини, кг/ м²·год.; G – вагова швидкість газу, кг/ м²·год.; V – коефіцієнт пропорційності.

Для нижньої межі роботи рекомендується значення $V = 4$, для верхньої $V = 16$.

Вплив властивостей рідини та газу на $W_{\Gamma,кр.}$ ілюструють залежності (2–6), якими в тому чи іншому вигляді користуються дослідники [11,15].

Очевидно, що значно впливає на величину $W_{\Gamma,кр.}$ відношення $\frac{\rho_{\Gamma}}{\rho_p}$.

Відомо, що для початку роботи ґрат на них необхідно створити певний запас рідини. Встановлено, що сітчасті ґрати мають досить велику провалюючу спроможність. Тому для початку роботи сітчастих ґрат необхідно створити велике навантаження по газу і рідині. При певних значеннях вільного перетину ґрат необхідно створити необхідну густину зрошення, а піноутворення розпочинається тільки при досягненні певної швидкості газу в повному перетині апарату. Мінімальну швидкість газу, при якій на ґратах починає утворюватися пінний шар, назовемо критичною швидкістю $W_{\Gamma,кр.}$. Результати дослідів показали, що при постійній густині зрошення для початку роботи ґрат необхідна тим більша швидкість, чим більше вільний перетин ґрат. На рис. 1 чітко видно наявність пінного шару як під, так і над стабілізатором піни, тобто $W_{\Gamma,кр.}$ вже пройдена.

На рис. 2 спостерігається стан, коли $W_{\Gamma,кр.}$ вже досягнута, але густина зрошення недостатня для створення ефективної висоти пінного шару.

Саме для такого випадку необхідний розроблений нами стабілізатор шару піни. З рис. 2 видно, що протиточні ґрати із стабілізатором починають ефективно працювати при суттєво менших значеннях $W_{\Gamma,кр.}$, ніж ґрати без стабілізатора. Крім того, протиточні сітчасті ґрати без стабілізатора не працюють при густині зрошення менше 3 м³/м²·год., тоді як ґрати із стабілізатором стабільно працюють при густині зрошення 0,6 м³/м²·год.

Залежність $W_{\Gamma,кр.}$ від діаметра отворів, отримана експериментальним шляхом повною мірою кореспондується із даними вітчизняних та зарубіжних дослідників [1,2]. Математична обробка даних дала залежність:

$$W_{\Gamma,кр.} = 372S_0^{3,0} \cdot L_0^{0,3}. \quad (9)$$

Відхилення дослідних даних W_r від розрахованих складає $\pm 10\%$. Порівняння режимів роботи зі стабілізаторами та без них показало, що їх використання значно розширює діапазон сталої роботи сітчастих грат в пінних апаратах. Особливе значення ця обставина приймає при обробці технологічних газів від сушарок, реакторів та інших видів обладнання, кількість видалених газів від яких може коливатися в широких межах в залежності від потреб технології.

Гідравлічний опір сітчастих грат

Як відмічалось вище, на гідродинаміку зрошуваних грат головним чином впливають швидкість газу в повному перетині апарату, густина зрошування та вільний перетин грат. Проведені нами дослідження висоти пінного шару та висоти вихідного шару рідини на сітчастих гратах зі стабілізатором піни підтвердили вагомий вплив $W_r, S_0, L_0, d_{тр}$ на H, h_0 . Враховуючи отримані залежності для H, h_0 , а також дані інших авторів по розрахункам загального гідравлічного опору зрошуваних грат ΔP , можна записати для системи повітря-вода:

$$\Delta P = f(W_r, L_0, S_0, d_{тр}). \quad (10)$$

Оскільки значення H, h_0 в разі використання стабілізатора вище, ніж відповідні H, h_0 без нього, закономірно припустити, що і гідравлічний опір грат із стабілізатором буде вище опору зрошуваних грат без стабілізатора.

Для гідравлічного опору грат із шаром піни ΔP можна записати залежність:

$$\Delta P = \Delta P_{сг} + \Delta P_{\sigma} + \Delta P_{ш}, \quad (11)$$

де $\Delta P_{сг}$ – гідравлічний опір сухих грат, Па; ΔP_{σ} – гідравлічний опір, що виникає за рахунок сил поверхневого натягу при виході газу зі щілин, Па; $\Delta P_{ш}$ – гідравлічний опір пінного шару.

Гідравлічний опір сухих сітчастих грат

Гідравлічний опір сухих грат є сумою наступних втрат тиску:

- витрати на стискання струменів при вході в отвори,
- витрати на тертя в отворах,
- витрати на розширення струменів при виході з отворів.

Гідравлічний опір сітчастих грат може бути виражений залежністю:

$$\Delta P_{сг} = f(Re_0, S_0). \quad (12)$$

В свою чергу:

$$Re = \frac{W_0 d_e}{v_r}, \quad (13)$$

$$d_e = 2B_{щ}, \quad (14)$$

$$W_0 = \frac{W_r}{S_0}, \quad (15)$$

де ΔP_{cr} – гідравлічний опір сухих ґрат; Re – критерій Рейнольда, віднесений до швидкості газу в отворах ґрат; d_e – еквівалентний діаметр отвору, м; ν_r – коефіцієнт кінематичної в'язкості, m^2/s ; $b_{щ}$ – ширина отвору в ґратах, м.

З (12) витікає, що на ΔP_{cr} може впливати $d_{тр}$, оскільки при постійному вільному перетині ґрат ширина отвору може змінюватися, а в результаті буде перемінним Re_0 . Опір сухих ґрат можна виразити формулою:

$$\Delta P_{cr} = \xi_{0г} \frac{\rho_r W_0^2}{2}, \quad (16)$$

де ρ_r – густина газу, kg/m^3 ; $\xi_{0г}$ – коефіцієнт місцевого опору, віднесений до швидкості газу в отворах ґрат.

В загальному випадку коефіцієнт місцевого опору залежить від критерію Рейнольда та величини вільного перетину ґрат. Вигляд залежності $\xi_{0г} = f(Re_0)$ змінюється від характеру руху газу. При ламінарному режимі, коли $\Delta P \approx W_r$

$$\xi_{0г} = \frac{C}{Re_0}, \quad (17)$$

де C – константа.

При турбулентному режимі, коли $\Delta P \approx W_r^{1,75}$,

$$\xi_{0г} = \frac{C_1}{Re_0^{0,25}}. \quad (18)$$

І при режимі розвиненої турбулентності, що є автомодельним, коли $\Delta P \approx W_0^2$,

$$\xi_{0г} = \frac{C_2}{Re_0}. \quad (19)$$

Висновки

Як видно з формул (13–15) автомодельний режим в пінних апаратах наступає вже при $W_r \geq 1,2$ м/с, тобто практично з початку пінного режиму.

Таким чином, можна зробити висновок, що при пінному режимі коефіцієнт місцевого опору $\xi_{0г}$ не залежить від діаметру отворів при пропорційному змінненні всіх параметрів, тобто при незмінному S_0 , та швидкості газу в щілинах ґрат.

Література

1. Рамм В.М. Абсорбция газов М., «Химия» 1976, 460–467 с.
2. Александров И.А. Ректификационные и абсорбционные аппараты. Изд. 2-е. М., «Химия» 1971, 269 с.
3. Стабников В.Н. Ректификационные аппараты. М., «Машиностроение», 1995. 356 с.

4. Ректификационные и абсорбционные колонны с новыми конструкциями тарелок. М., ВНИИОЭНГ, 1996. 64 с.
5. Чехов О.С., Матрозов В.И. Труды МИХМ, 1997, вып. 15, с. 78–96.
6. Позин М.Е., Мухленов И.П. и др. Пенный способ обработки газов и жидкостей. Л., Госхимиздат, 1985. 248 с.
7. Позин М.Е., Мухленов И.Я., Тарат Э.Я. Пенные газоочистители, теплообменники и абсорберы. Л., Госхимиздат, 2002. 123 с.
8. Клапанные тарелки для массообменных аппаратов. М., Центр, ин-т. научно-техн. информ. и техн.-эконом, исслед. по хим. и нефт. машиностр., 1992. 40 с.
9. Norman W. S., Grocott G.I., Trans. Inst. Chem. Eng., 1991, v. 39, N 4, p. 305–312.
10. Norpe /S., Chem. Ing. Techn., 1999, Bd. 39, N 11, S. 659–666.
11. Robin B.I., Brit. Chem. Eng., 2002, v. 4, N 6, p. 351–354.
12. Бляхер И.Г., Живайкин Л.Я. и др. Хим. пром., 1996, № 3, с. 178–181; 2000, № 9, с. 678–680.
13. Стабников В.Я., Николаев А.П. Труды Киев, технол. ин-та пищевой пром., 1990, вып. 22, с. 171–178.
14. Родионов А.И. Труды ХТИ им. Д. И. Менделеева, 1993, вып. 40, с. 66–69.
15. Аэров М.Э., Быстрова Т.А. и др. Хим. и технол. топлив и масел, 1999, № 1, с. 37–41.
16. Mailer H.M., Othmer D.F., Ind. Eng. Chem., 1999, v. 51, N 5, p. 625–632.

Bibliography (transliterated)

1. Ramm V.M. Absorbcija gazov M., «Himija» 1976, 460–467 p.
2. Aleksandrov I.A. Rektifikacionnye i absorbcionnye apparaty. Izd. 2-e. M., «Himija» 1971, 269 p.
3. Stabnikov V.N. Rektifikacionnye apparaty. M., «Mashinostroenie», 1995. 356 p.
4. Rektifikacionnye i absorbcionnye kolonny s novymi konstrukcijami tarelok. M., VNIIOJeNG, 1996. 64 p.
5. Chehov O.S., Matrozov V.I. Trudy MIHM, 1997, vyp. 15, p. 78–96.
6. Pozin M.E., Muhlenov I.P. i dr. Pennyj sposob obrabotki gazov i zhidkостей. L., Goshimizdat, 1985. 248 p.
7. Pozin M.E., Muhlenov I.Ja., Tarat Je.Ja. Pennyje gazoочистители, teploobmenniki i absorbery. L., Goshimizdat, 2002. 123 p.
8. Klapanneje tareлки dlja massоobmennyh apparatov. M., Centr, in-t. nauchnotehn. inform. i tehn.-jekonom, issled. po him. i нефt. mashinostr., 1992. 40 p.
9. Norman W. S., Grocott G.I., Trans. Inst. Chem. Eng., 1991, v. 39, N 4, p. 305–312.
10. Norre S., Chem. Ing. Techn., 1999, Bd. 39, N 11, S. 659–666.
11. Robin B.I., Brit. Chem. Eng., 2002, v. 4, N 6, p. 351–354.
12. Bljaher I.G., Zhivajkin L.Ja. i dr. Him. prom., 1996, # 3, s. 178–181; 2000, # 9, p. 678–680.
13. Stabnikov V.Ja., Nikolaev A.P. Trudy Kiev, tehnol. in-ta pishhevoj prom., 1990, vyp. 22, p. 171–178.
14. Rodionov A.I. Trudy HTI im. D. I. Mendeleeva, 1993, vyp. 40, p. 66–69.
15. Ajerov M.Je., Bystrova T.A. i dr. Him. i tehnol. topliv i масел, 1999, # 1, p. 37–41.
16. Mailer H.M., Othmer D.F., Ind. Eng. Chem., 1999, v. 51, N 5, p. 625–632.

УДК 66.074:661

Бабенко В.Н., Лаврова И.О.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РАБОТЫ ГАЗОЖИДКОСТНОЙ СИСТЕМЫ КОЛОННОГО АППАРАТА СО СТАБИЛИЗАТОРОМ ПЕННОГО СЛОЯ

В статье рассмотрены вопросы, связанные с конструктивными особенностями колонных аппаратов, которые позволяют увеличить высоту пенного слоя на ситчатых решетках аппаратов, не увеличивая при этом ни нагрузку по жидкости, ни скорость газового потока. Разработанные нами технические решения позволяют получать хорошие показатели для широкого диапазона нагрузок по жидкости и газу. Описанные в статье методы расчета полностью подтверждают экспериментальные исследования и хорошо коррелируют с ранее проведенными исследованиями.

Babenko V.N., Lavrova I.O.

INVESTIGATION OF FEATURES OF GAS-LIQUID SYSTEMS COLUMNS WITH THE STABILIZER OF THE PEN LAYER

The article deals with issues related to the design of the column apparatus, which allow to increase the height of the foam layer on sitchatyh lattices vehicles, without increasing the burden on any liquid or gas flow rate. Developed technical solutions allow us to obtain good performance for a wide range of loads of liquid and gas. Described in this article methods for calculating fully confirm the experimental studies and correlates well with previous studies.

ДОСЛІДЖЕННЯ МЕХАНІЗМУ ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЛІЦЕРОЛІЗУ ЖИРІВ

На кафедрі технології жирів і бродильних виробництв в останні роки інтенсивно здійснюються роботи щодо створення технології жирів, збагачених діацилгліцеридами (ДАГ), які є основою для виробництва нового покоління олійно-жирових продуктів функціонального та лікувально-профілактичного призначення.

Перспективним способом отримання вказаних жирів є ферментативний гліцероліз жирової сировини.

Мета роботи. Було досліджено механізм та кінетику реакції, що є важним фактором при визначенні технологічних параметрів процесу ферментативного гліцеролізу в цілому.

Попередні дослідження показали, що максимальний вихід ДАГ спостерігається у випадку еквімолярного співвідношення триацилгліцеринів (ТАГ) до гліцерину. При такому співвідношенні реагентів у процесі гліцеролізу основні взаємодії будуть протікати між ТАГ і гліцерином, ДАГ і гліцерином, а також між ТАГ і моноацилгліцеридами (МАГ).

У якості модельних триацилгліцеринів (ТАГ) було обрано пальмову олію, яка у своєму складі містить найпоширеніші жирні кислоти, причому частки насичених і ненасичених ацилів практично однакові [1]. Це дозволяє переносити загальні закономірності, отримані для даної системи, на переважну більшість видів жирів, які використовуються у вітчизняній харчовій промисловості. Вміст ТАГ в олії, що застосовано, становив 97,5 %.

Спочатку для досліджень були приготовлені модельні суміші, що склалися із ТАГ, гліцерину та розчинника. У якості останнього була взята суміш н-гексана та трет-бутилового спирту в об'ємному співвідношенні 1:1. Нами було встановлено, що зазначена система розчинників забезпечує утворення гомогенної суміші субстратів. У всіх дослідженнях визначалася залежність початкової швидкості реакції від концентрації гліцерину, яка варіювалася від 0,001 моль/л до 0,1 моль/л, при різних, але усередині однієї серії експерименту постійних концентраціях ТАГ. Процес гліцеролізу виконувався при температурі 60 °С під дією ферментного препарату Novozym 435, кількість якого становила 10 % від маси субстратів.

Початкова швидкість реакції визначалася в такий спосіб. Протягом перших 15 хвилин процесу кожні 3 хвилини відбиралися проби, у яких методом високотемпературної газорідної хроматографії визначався вміст ТАГ. Аналізи здійснювались у відповідності із AOCS Official Method Cd 11b-91 [2]. Використовувався хроматограф Clarus 500 Gas Chromatography (Perkin-Elmer), оснащений полум'яно-іонізаційним детектором (ПІД). Колонка Restek Rtx-65TG, капілярна; її геометричні параметри: довжина 30 м, 0,25 мм внутрішній діаметр, 0,2 мкм товщина нерухомої фази. Стаціонарна фаза Crossbond 35 % диметил – 65 % діфенілполісилоксан. Температурна програма 80 °С (0 хв.), 10 °С/хв. до 320 °С (0 хв.), 5 °С/хв. до 360 °С (15 хв.) Температура інжектора – 320 °С, температура детектора – 370 °С. Газ-носіє – гелій. Швидкість газу-носія 3 см³/хв. Спліт 1 : 50. Витрата повітря для ПІД – 450 см³/хв., витрата водню для ПІД – 45 см³/хв. Обсяг проби, що вводився, – 0,5 мкл.

Потім будувалися залежності концентрації ТАГ від часу реакції. Усі вони мали вигляд спадаючої експоненти та описувались виразом (1):

$$C(\tau) = C_0 \cdot e^{-k \cdot \tau}, \quad (1)$$

де $C(\tau)$ – концентрація ТАГ в реакційній суміші через визначений час τ , моль/л; C_0 – початкова концентрація ТАГ, моль/л; k – константа швидкості, хв^{-1} ; τ – час реакції, хв. Визначення констант швидкості здійснювалось методом нелінійної регресії. Початкова швидкість реакцій визначалась шляхом диференціювання рівняння (1) за часом та знаходження швидкості в нульовий момент перебігу реакцій.

Отримані результати досліджень, що виконано у 2 паралелях, в графічному вигляді представлено на рис. 1.

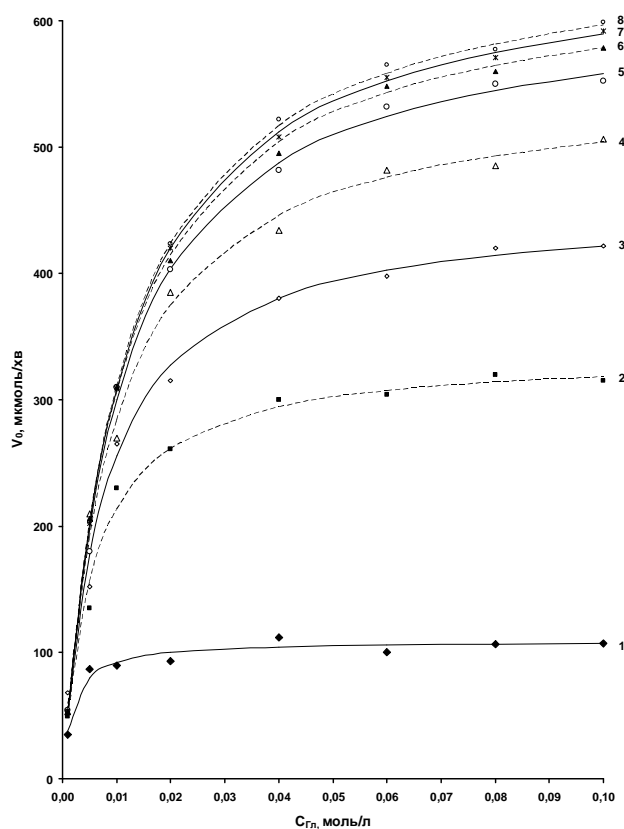


Рисунок 1 – Залежність початкової швидкості реакцій від концентрації гліцерину при фіксованих концентраціях ТАГ в межах кожної серії експериментів
 1 – $C_{ТАГ} = 0,001$ моль/л; 2 – $C_{ТАГ} = 0,005$ моль/л; 3 – $C_{ТАГ} = 0,01$ моль/л;
 4 – $C_{ТАГ} = 0,02$ моль/л; 5 – $C_{ТАГ} = 0,04$ моль/л; 6 – $C_{ТАГ} = 0,06$ моль/л; 7 – $C_{ТАГ} = 0,08$ моль/л;
 8 – $C_{ТАГ} = 0,1$ моль/л

Комп'ютерна обробка наведених результатів експериментів за допомогою пакету Statistica 9 (StatSoft, Inc.) дала змогу узагальнити вказані залежності, які в аналітичному вигляді представлені рівнянням (2), та встановити значення максимальної швидкості реакції та констант Міхаеліса ліпази типу В *Candida antarctica* для гліцерину і ТАГ.

$$v_0 = \frac{V_{\max} \cdot C_{ТАГ} \cdot C_{Гл}}{K_{M_{Гл}} \cdot C_{ТАГ} + K_{M_{ТАГ}} \cdot C_{Гл} + C_{ТАГ} \cdot C_{Гл}}, \quad (2)$$

де v_0 – початкова швидкість реакції, мкмоль/хв; V_{\max} – максимальна швидкість реакції, мкмоль/хв; $C_{\text{ТАГ}}$ – концентрація ТАГ, моль/л; $C_{\text{ГЛ}}$ – концентрація гліцерину, моль/л; $K_{M_{\text{ГЛ}}}$ – константа Міхаеліса ліпази типу В *Candida antarctica* для гліцерину, моль/л; $K_{M_{\text{ТАГ}}}$ – константа Міхаеліса ліпази типу В *Candida antarctica* для ТАГ, моль/л.

Обчислені значення були наступними: $V_{\max} = 700$ мкмоль/хв, $K_{M_{\text{ГЛ}}} = 0,012$ моль/л, $K_{M_{\text{ТАГ}}} = 0,0054$ моль/л.

Отримана залежність (2) відповідає математичній моделі ферментативної реакції, що підпорядковується пінг-понг бі-бі механізму [3,4].

Для перевірки цього твердження було побудовано залежності $1/v_0=f(1/C_{\text{ГЛ}})$ при фіксованих концентраціях ТАГ в межах кожної серії експериментів (рис. 2).

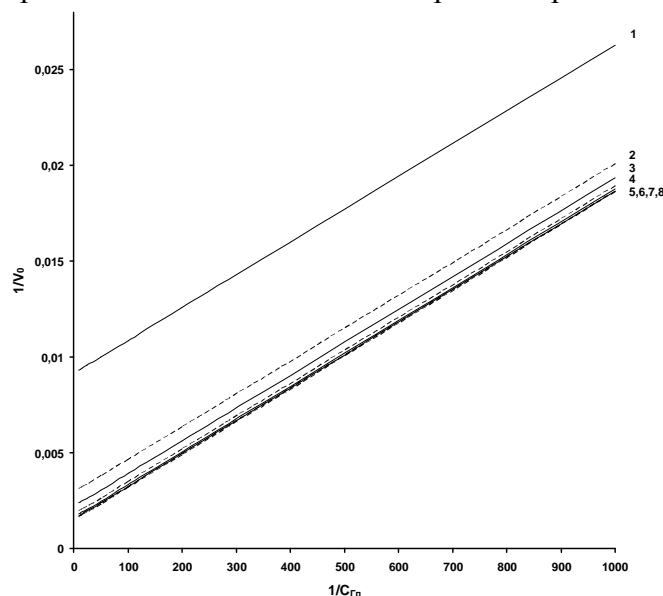


Рисунок 2 – Залежність $1/v_0=f(1/C_{\text{ГЛ}})$ при фіксованих концентраціях ТАГ в межах кожної серії експериментів

- 1 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,001$ моль/л; 2 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,005$ моль/л; 3 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,01$ моль/л;
 4 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,02$ моль/л; 5 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,04$ моль/л; 6 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,06$ моль/л; 7 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,08$ моль/л;
 8 – $C_{\text{ТАГ}} = 0,1$ моль/л;

Як можна спостерігати (рис. 2), всі залежності $1/v_0=f(1/C_{\text{ГЛ}})$ мають лінійний характер та є паралельними між собою, що додатково свідчить про відповідність ферментативної реакції ТАГ з гліцерином пінг-понг бі-бі механізму [5].

Далі готувалося 2 вида модельних сумішей, що відрізнялися від попередніх тим, що в першому – ліпідні субстрати були представлені діацилгліцеринами (ДАГ) і гліцерином, у другому – пальмовою олією (ТАГ) і моноацилгліцеринами (МАГ).

Діацилгліцерини одержували з пальмової олії за розробленою нами технологією [6] з наступним збільшенням вмісту ДАГ до 98 % мас. методом адсорбційної хроматографії в колонках, заповнених сорбентом Florisil (U.S. Silica Company, США), у відповідності із методикою, викладеною в [7].

Моноацилгліцерини отримували з відгону, який утворювався в процесі молекулярної дистиляції продуктів ферментативного гліцеролізу пальмової олії. Жирні кислоти та гліцерин відокремлювали від МАГ повторною дистиляцією. У результаті, отримані МАГ містили 98,2 % основної речовини.

За схемою, викладеною раніше, визначалися залежності початкових швидкостей реакцій від концентрацій субстратів, які як у прямих, так і у зворотних координатах, мали такий же вигляд, як і графіки, наведені на рис. 1 і 2, а в аналітичному вираженні аналогічні рівнянню (2). Це є підставою зробити висновок про те, що, як і у випадку взаємодії ТАГ з гліцерином, ферментативні реакції ДАГ з гліцерином, а також взаємодія ТАГ і МАГ підпорядковуються пінг-понг бі-бі механізму.

Обчислені значення констант Міхаеліса та максимальних швидкостей для ферментативних реакцій ДАГ з гліцерином, ТАГ з МАГ, а також раніш отримані значення для систем ТАГ з гліцерином зведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1 – Значення констант Міхаеліса

Субстрат	ТАГ	ДАГ	МАГ	Гліцерин
K_M , моль/л	0,0054	0,0083	0,0096	0,0120

Таблиця 2 – Значення максимальних швидкостей реакцій

Реакційна суміш	ТАГ + Гліцерин	ДАГ + Гліцерин	ТАГ + МАГ
V_{max} , МКМОЛЬ/ХВ	700	820	875

Аналіз даних, представлених у табл. 1, свідчить про те, що триацилгліцерини, для яких значення константи Міхаеліса найменше, мають найбільшу спорідненість до ліпази типу В *Candida antarctica*. Реакційна здатність у початковий момент часу вища в системі ТАГ+МАГ (табл. 2), що обумовлено емульгуючою властивістю неповного ацилгліцерину.

Таким чином, результати дослідження дають змогу запропонувати представлену на рис. 3 схему ферментативного гліцеролізу ТАГ під дією ліпази типу В *Candida antarctica*.

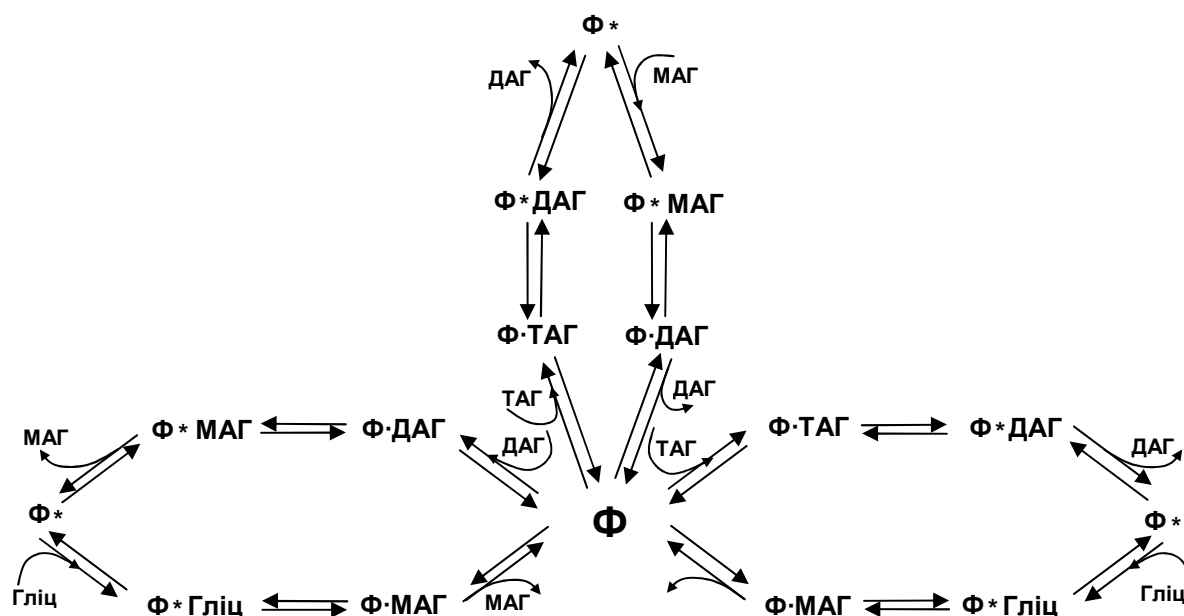


Рисунок 3 – Механізм ферментативного гліцеролізу

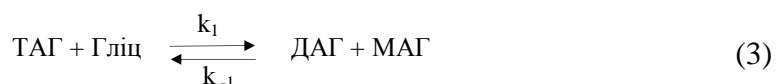
Ф – фермент; ТАГ – триацилгліцерин; ДАГ – діацилгліцерин;

МАГ – моноацилгліцерин; Гліц – гліцерин; Ф·ТАГ, Ф·ДАГ, Ф·МАГ – фермент-ацилгліцеринові комплекси; Ф*ТАГ, Ф*ДАГ, Ф*МАГ, Ф*Гліц – фермент-ацильний комплекс у зв'язаній формі;

Ф* – фермент-ацильний комплекс у вільній формі

Спочатку вільний фермент зв'язується з першим субстратом. Фермент-ацилгліцериновий комплекс, що утворюється при цьому, трансформується у фермент-ацильний комплекс у зв'язаній формі. При цьому відбувається перенесення ацильної групи від субстрату на фермент із наступним відщепленням продукту реакції. Потім фермент-ацильний комплекс, що залишився у вільній формі, зв'язується із другим субстратом з передачею на нього ацильної групи. Згодом, комплекс, що утворився, розпадається на другий продукт реакції та вільний фермент. Необхідно відзначити, що всі наведені в схемі етапи реакцій є зворотними.

Таким чином, здійснені дослідження дозволяють зробити висновок, що процес ферментативного гліцеролізу жирів обумовлен одночасним перебігом трьох реакцій:



Для знаходження констант рівноваги кожної із наведених реакції були приготовані модельні суміші ТАГ+Гліцерин, ДАГ+Гліцерин, ТАГ+МАГ. Вихідні компоненти, що брались в еквімолярному співвідношенні, розчиняли в суміші н-гексану та трет-бутилового спирту для утворення гомогенних систем. Кожна реакційна суміш містила 10 % від маси субстратів ферментного препарату Novozym 435. Ферментативні реакції проводились в 2-х паралелях при температурі 60 °С на протязі 6 годин. Кожні півгодини відбирались проби, в яких визначали вміст вихідних речовин та продуктів реакцій. Рівноважні концентрації компонентів для реакції (3) були досягнуті через три години, для реакції (4) – через дві години, для реакції (5) – через півтори години. На основі отриманих даних були розраховані значення констант рівноваги для кожної із реакційних систем:

$$K_1 = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{МАГ}}}{C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{Гліц}}}; \quad K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{C_{\text{МАГ}}^2}{C_{\text{ДАГ}} \cdot C_{\text{Гліц}}}; \quad K_3 = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{C_{\text{ДАГ}}^2}{C_{\text{ТАГ}} \cdot C_{\text{МАГ}}}. \quad (6)$$

Результати досліджень зведено в табл. 3.

Таблиця 3 – Вміст компонентів реакційних систем при досягненні рівноваги

Вміст при досягненні рівноваги, % мас.	Реакційна суміш		
	ТАГ + Гліцерин	ДАГ + Гліцерин	ТАГ + МАГ
ТАГ	7,0	–	18,0
ДАГ	42,2	20,1	72,3
МАГ	48,0	76,4	9,1
Гліцерин	1,1	3,0	–
Константа рівноваги	94,18	43,85	25,22

Висновки. Аналіз чисельних значень констант рівноваги свідчить про те, що в усіх системах прямі реакції перевищують зворотні, тобто спрямовані в бік отримання продуктів. Крім того, реакція (3) є домінуючою в процесі гліцеролізу жирів та має найбільший ступінь перетворення.

Література

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состава и свойства, применение / Р.О'Брайен; пер. с англ. 2-го изд. В. Д. Широкова, Д. А. Бабейкиной, Н.С. Селивановой, Н.В. Магды. – СПб.: Профессия, 2007. – 752 с.
2. AOCS. In: Firestone D, editor. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 5th ed. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003.
3. Bisswanger H. Enzyme kinetics: principles and methods / H. Bisswanger. – Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002. – 260 p.
4. Frey P. A. Enzymatic reaction mechanisms / P. A. Frey, A. D. Hegeman. – USA: Oxford University Press, New York, 2007. – 848 p.
5. Taylor K.B. Enzyme kinetics and mechanisms / K.B. Taylor. – USA: Kluwer Academic Publishers, New York, 2002. – 227 p.
6. Некрасов П.О. Оптимізація процесу молекулярної дистиляції при отриманні жирів, збагачених діацилгліцеринами / П.О. Некрасов // Інтегровані технології та енергозбереження. – Харків: НТУ "ХПІ", 2009.– №3. – С. 75–81.
7. Wright A.J. The effect of minor components on milk fat crystallization / A.J. Wright, R.W. Hartel, S.S. Narine, A.G. Marangoni // JAOCS. – 2000. – Vol. 77, №5. – P. 463–475.

Bibliography (transliterated)

1. O'Brajen R. Zhiry i masla. Proizvodstvo, sostava i svojstva, primenenie R.O'Brajen; per. s angl. 2-go izd. V. D. Shirokova, D. A. Babejkinoj, N.S. Selivanovoj, N.V. Magdy. – SPb.: Professija, 2007. – 752 p.
2. AOCS. In: Firestone D, editor. Official methods and recommended practices of the American Oil Chemist's Society. 5th ed. Champaign, IL: American Oil Chemists' Society (AOCS), 2003.
3. Bisswanger H. Enzyme kinetics: principles and methods H. Bisswanger. – Germany: WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002. – 260 p.
4. Frey P. A. Enzymatic reaction mechanisms P. A. Frey, A. D. Hegeman. – USA: Oxford University Press, New York, 2007. – 848 p.
5. Taylor K.B. Enzyme kinetics and mechanisms K.B. Taylor. – USA: Kluwer Academic Publishers, New York, 2002. – 227 p.
6. Nekrasov P.O. Optimizacija procesu molekularnoj distiljacii pri otrimanni zhiriv, zbagachenih diacilglicerinami P.O. Nekrasov Integrovani tehnologii ta energozberezhennja. – Harkiv: NTU "HPI", 2009.– #3. – p. 75–81.
7. Wright A.J. The effect of minor components on milk fat crystallization A.J. Wright, R.W. Hartel, S.S. Narine, A.G. Marangoni JAOCS. – 2000. – Vol. 77, #5. – P. 463–475.

УДК 665:664.3

Некрасов П.А.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ФЕРМЕНТАТИВНОГО ГЛИЦЕРОЛИЗА
ЖИРОВ**

В работе установлено, что ферментативный глицеролиз жиров подчиняется пинг-понг би-би механизму. Согласно разработанной схеме механизма, глицеролиз является сложным процессом, включающим три конкурентные реакции. Вычисленные константы равновесия дали возможность определить, что одна из реакций является доминирующей.

Nekrasov P.O.

ENZYMATIC FATS GLYCEROLYSIS MECHANISM INVESTIGATION

In presented work it was ascertained that enzyme-catalyzed glycerolysis of fats obeys ping-pong bi-bi mechanism. According to the mechanism scheme the glycerolysis is the complex process which involves three competitive reactions. Computed equilibrium constants gave an opportunity to establish the dominant reaction.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ИЗНАШИВАНИЯ ИНСТРУМЕНТА
ПРИ ТОЧЕНИИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Изнашивание инструмента по истечении некоторого времени обработки, вызывает ухудшение качества обработанной поверхности (появление различного рода дефектов) и выкрашиванию режущей кромки инструмента. При обработке ПКМ принят технологический критерий износа [1], смысл которого заключается в назначении предельной величины изменения какого-либо параметра геометрии инструмента, гарантирующей при заданных режимах обработки необходимое качество обработанной поверхности.

Основным видом износа при механической обработке ПКМ является образование площадки по задней поверхности инструмента в результате трения последней по обрабатываемому материалу. В качестве критерия изнашивания или критерия затупления инструмента принимается значения величины износа по задней поверхности инструмента [2,3]. Несмотря на имеющиеся в литературе экспериментальные исследования изнашивания инструмента при различных видах обработки ПКМ [1–6], теоретическое обобщение имеющихся результатов отсутствует. Поэтому, несмотря на многообразие типов ПКМ и видов механической обработки, дальнейшее углубленное изучение процесса изнашивания режущей кромки инструмента и обобщение результатов с целью создания математических моделей, является актуальной задачей, которая имеет практическую ценность.

При механической обработке большинства ПКМ имеет место абразивный износ инструмента. Закон изнашивания в этом случае чаще всего записывается в виде линейной зависимости скорости (интенсивности) изнашивания от контактного давления [7]. Предполагается, что по истечению некоторого начального момента времени, скорость изнашивания становится постоянной и не зависит от времени контактного взаимодействия.

Таким образом, период интенсивного изнашивания имеет небольшую продолжительность во времени, в зависимости от режима резания. Основное время работы инструмента сопровождается изнашиванием с постоянной скоростью, что подтверждается экспериментальными данными различных авторов [2–4]. При этом контактное давление практически неизменная величина, а величина износа линейно зависит от времени. Тогда соотношение для периода стационарного изнашивания можно представить в виде

$$\frac{\partial w(Q, \tau)}{\partial \tau} = K_w V^m(Q) p(Q, \tau), \quad (1)$$

где w – величина износа в точке Q контактирующих поверхностей; p – контактное давление; V – скорость контактного взаимодействия; τ – время взаимодействия; K_w – коэффициент изнашивания.

Определяющим в соотношении (1), при постоянной скорости взаимодействия, является распределение контактного давления, которое меняется с течением времени и зависит от истории контактного взаимодействия, т.е. носит наследственный характер.

Примем допущение, что геометрические параметры режущего инструмента в процессе резания не меняются по отношению к первоначально заданным значениям. Последнее предположение, скорее всего, не выполняется, так как имеются данные о существенном изменении переднего угла, вплоть до отрицательных значений, чем собственно и объясняется ухудшение условий резания [1]. Однако учитывать в постановке задачи изменение геометрических параметров резца на данном этапе является невозможным физически и математически.

В настоящее время в теории изнашивания упругих тел широко используется две модели: стареющего тела и наследственная модель. В модели стареющего тела предполагается, что коэффициент изнашивания K_w есть некоторая функция времени $K_w = K_w(\tau)$. Наследственная модель учитывает релаксацию вклада в общий износ за время T всех предшествующих возмущений в моменты времени τ с помощью функции памяти $K_w(T - \tau)$

$$w = \int_0^{\tau^*} K_w(T - \tau) \cdot V^m \cdot p(\tau) d\tau.$$

Как известно из практики, при точении большинства ПКМ термонапряженное состояние инструмента по мере его износа хотя и усиливается, но к разрушению вершины инструмента не приводит. Поэтому, так как катастрофический износ инструмента отсутствует, в качестве главного требования ограничивающего износ инструмента применяется требование к качеству обработанной поверхности. Учитывая также, что в большинстве случаев обработка ПКМ проводится без черновых и получистовых проходов, за один чистовой проход, то к шероховатости поверхности деталей предъявляется требование не ниже 4-го класса [1] (для большинства стеклопластиков и углепластиков).

Обеспечение такого класса чистоты гарантируется путем контроля над износом инструмента по задней поверхности, который принимается за критерий затупления. Эта величина принята как наиболее доступная измерению и контролю, хотя физически изнашивание происходит за счет округления режущей вершины инструмента. Проведенные экспериментальные исследования показали, что для большинства стеклопластиков и углепластиков различного типа армирования, износ инструмента по задней поверхности при их обработке не должен превышать 0,25 мм. При этом гарантированное качество обработанной поверхности не ниже 4-го класса достигается при износе инструмента не более 0,2 мм.

В монографии [1] приведены экспериментальные данные по влиянию продолжительности резания на износ резца при точении стеклопластика ЭФБ-П при различных скоростях, подачах и глубинах резания. Если обратиться к этим экспериментальным данным, то можно заметить, что при изменении одного из параметров при фиксированных других, экспериментальные точки зависимости износа по задней площадке резца от времени работы с достаточной степенью точности ложатся на две прямых. Первая описывает накопление износа в начальный период, который занимает несколь-

ко минут с момента начала обработки. Вторая прямая характеризует дальнейшее накопление износа в процессе обработки. Такой график и аппроксимация кривых представлен, например, в работе [8].

Начальный период работы заточенного инструмента (приработка) характеризуется высокой интенсивностью изнашивания в течение короткого промежутка времени. Для стационарного изнашивания (второй этап) будем полагать линейную зависимость скорости изнашивания от контактного давления.

После обработки экспериментальных данных на этапе приработки получим формулу для вычисления величины износа w_1 , мм на этом участке

$$w_1 = 1,376 \cdot 10^{-4} \cdot V^{1,216} \cdot s^{0,354} \cdot t^{0,259} \cdot \tau, \quad (2)$$

где V – скорость резания, м/мин; t – глубина резания, мм; s – подача, мм/об; τ – время обработки, мин.

Для этапа стационарного изнашивания получим w_2

$$w_2 = 1,117 \cdot 10^{-7} \cdot V^{2,347} \cdot s^{0,428} \cdot t^{0,578} \cdot (\tau + \tau_0), \quad (3)$$

где τ_0 – время «запаздывания», мин., наступления стационарного износа, т.е. время изнашивания по закону (3), за которое значение износа достигает величины износа на этапе приработки.

Экспериментальные данные по влиянию режимов резания на изнашивание инструмента по задней поверхности получены при точении твердосплавным резцом ВКЗМ стеклопластиков марок ЭФБ-П. Начальные геометрические параметры инструмента принимались: $\alpha = 25^\circ$ – задний угол; $\gamma = 10^\circ$ – передний угол; $\phi = 45^\circ$ – главный угол в плане; $r_0 = 1$ – начальный радиус округления режущей кромки резца, мм.

Если обозначить $K_1 = 1,376 \cdot 10^{-4} \cdot V^{1,216} \cdot s^{0,354} \cdot t^{0,259}$ из соотношения (2) и $K_2 = 1,117 \cdot 10^{-7} \cdot V^{2,347} \cdot s^{0,428} \cdot t^{0,578}$ из соотношения (3), то время приработки τ_b , мин, в зависимости от технологических параметров можно определить из выражения

$$\tau_b = \frac{K_2 \tau_0}{K_1 - K_2}. \quad (4)$$

Зависимость времени приработки τ_b от скорости и подачи при точении стеклопластика представлена на рис.1, из которого следует, что при заданной глубине резания время приработки тем больше, чем выше скорость и больше подача. Аналогичная закономерность наблюдается и для меньших глубин резания, например для $t = 1,5$ мм, рис.2.

Однако наиболее важным является определение величины изнашивания по задней поверхности инструмента за время приработки. Для данных представленных на рис.1 построена диаграмма зависимости износа по задней поверхности от режимных параметров обработки за время приработки.

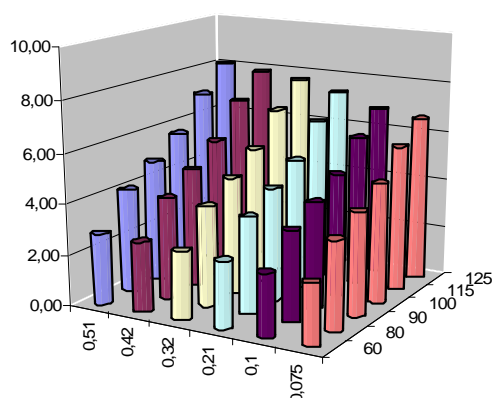


Рисунок 1 – Зависимость времени приработки (мин) инструмента от скорости (м/мин) и подачи (мм/об) при точении стеклопластика ЭФБ-П на глубину 5 мм

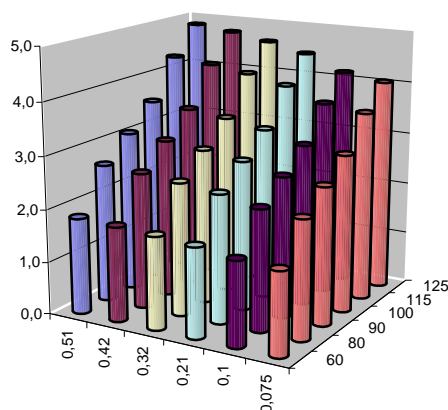


Рисунок 2 – Зависимость времени приработки (мин) инструмента от скорости (м/мин) и подачи (мм/об) при точении стеклопластика ЭФБ-П на глубину 1,5 мм

В конечном счете, наиболее важной является задача определения общего допустимого времени работы инструмента при заданном предельном значении износа по задней поверхности $[h_z]$. Общее время может быть рассчитано из соотношения

$$[\tau] = \frac{[h_z] - K_1 \cdot \tau_b}{K_2} + \tau_b. \quad (5)$$

Соотношение (5) справедливо, если за время приработки износ по задней поверхности не превышает предельно допустимый. В противном случае допустимое время работы вычисляется непосредственно из выражения (2). Так значения допустимого времени работы инструмента для скорости 125 м/мин и подачах 0,51 и 0,42 мм/об рассчитаны и представлены на диаграмме (рис. 4) именно таким образом.

Зависимость допустимого общего времени работы инструмента при заданном предельном значении изнашивания по задней поверхности $[h_z] = 0,17$ мм от параметров точения представлена на рис. 4.

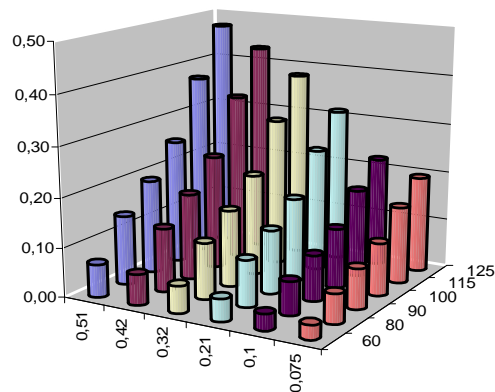


Рисунок 3 – Зависимость величины изнашивания по задней поверхности инструмента от скорости (м/мин) и подачи (мм/об) при точении стеклопластика ЭФБ-П на глубину 5 мм за времени приработки

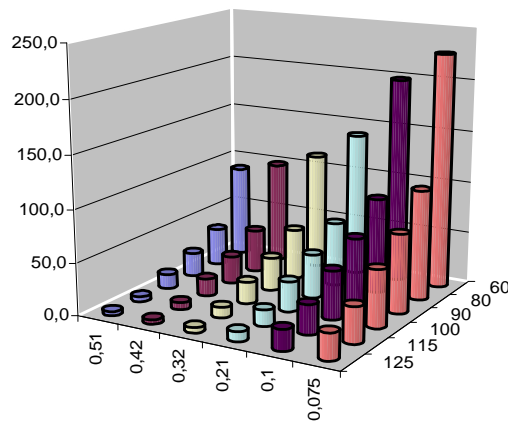


Рисунок 4 – Зависимость допустимого времени работы инструмента при заданной предельной величине изнашивания по задней поверхности инструмента $[h_z]=0,17$ мм от скорости и подачи при точении стеклопластика ЭФБ-П на глубину 1,5 мм

Приведенные данные количественно подтверждают известные качественные выводы, наблюдаемые экспериментально, а именно:

- наибольшее влияние на изнашивание оказывает скорость обработки изделия;
- увеличение подачи и скорости резания приводит к резкому увеличению износа во время приработки (осыпание и выкрашивание режущей кромки инструмента);
- работа инструмента при скоростях выше 100 м/мин. и подачах свыше 0,21 мм/об, с точки зрения стойкости инструмента нежелательна;
- в качестве рационального способа обработки можно рекомендовать двухрежимную обработку с этапом приработки на малых скоростях и подачах и дальнейшей интенсификацией съема припуска на этапе стационарного изнашивания инструмента.

Работа выполнена в рамках проекта М2307 финансируемого министерством образования и науки Украины.

Литература

1. Руднев А.В., Королев А.А. Обработка резанием стеклопластиков.– М.: Машиностроение, 1969.– 119 с.
2. Семко М.Ф., Сустан Г.К., Дрожжин В.И. Обработка резанием электроизоляционных материалов. – М.: Энергия, 1974.– 176 с.
3. Штучный Б.П. Обработка резанием пластмасс. – М.: Машиностроение, 1974.– 144 с.
4. Степанов А.А. Обработка резанием высокопрочных композиционных полимерных материалов. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1987.– 176 с.
5. Буловский П.И., Петрова Н.А. Механическая обработка стеклопластиков. – Л.: Машиностроение, 1969.– 152 с.
6. Тихомиров Р.А., Николаев В.И. Механическая обработка пластмасс. – Л.: Машиностроение, 1975.– 206 с.
7. Горячева И.Г., Добычин Н.М. Контактные задачи в трибологии.– М.: Машиностроение, 1988.– 256 с.
8. Хавин Г.Л. Моделирование абразивного износа инструмента при точении армированных композиционных материалов // Вісник НТУ “ХПІ”. Зб. наук. праць. Тематичний вип.: Технології в машинобудуванні.– Харків: НТУ “ХПІ”.– 2008.– №22.– С. 66–76.

Bibliography (transliterated)

1. Rudnev A.V., Korolev A.A. Obrabotka rezaniem stekloplastikov.– М.: Mashinostroenie, 1969.– 119 p.
2. Semko M.F., Sustan G.K., Drozhzhin V.I. Obrabotka rezaniem jelektroizoljacionnyh materialov. – М.: Jenergija, 1974.– 176 p.
3. Shtuchnyj B.P. Obrabotka rezaniem plastmass. – М.: Mashinostroenie, 1974.– 144 p.
4. Stepanov A.A. Obrabotka rezaniem vysokoprochnyh kompozicionnyh polimernyh materialov. – L.: Mashinostroenie. Leningr. otd-nie, 1987.– 176 p.
5. Bulovskij P.I., Petrova N.A. Mehanicheskaja obrabotka stekloplastikov. – L.: Mashinostroenie, 1969.– 152 p.
6. Tihomirov R.A., Nikolaev V.I. Mehanicheskaja obrabotka plastmass. – L.: Mashinostroenie, 1975.– 206 p.
7. Gorjacheva I.G., Dobychin N.M. Kontaktnye zadachi v tribologii.– М.: Mashinostroenie, 1988.– 256 p.
8. Havin G.L. Modelirovanie abrazivnogo iznosa instrumenta pri tochenii armirovannyh kompozicionnyh materialov Visnik NTU “HPI”. Zb. nauk. prac'. Tematichnij vip.: Tehnologії v mashinobuduvanni.– Harkiv: NTU “HPI”.– 2008.– #22.– p. 66–76.

УДК 621.91

Хавін Г.Л.

**МОДЕЛЮВАННЯ ЗНОШУВАННЯ ІНСТРУМЕНТА
ПРИ ТОЧІННІ ПОЛІМЕРНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

Розглянуто модель абразивного зносу вершини інструменту при точінні армованих композиційних матеріалів. Припускається, що зношування носить спадковий характер і має місце статева залежність швидкості зносу від швидкості контактної взаємодії та лінійна залежність від удільного тиску. Використовуючи експериментальні дані, одержана емпірична залежність зношування вершини інструменту по задній площині від швидкості, подачі та глибини різання. Проведено аналіз одержаних результатів.

Khavin G.

**THE TOOL WEAR SIMULATION DURING POLIMER
COMPOSITE MATERIALS TURNING**

The model of tool corner abrasion for turning of reinforced composite materials is considered. The dependence magnitude of wear has congenital character is supposed. The power law between wear velocity and velocity of contact interaction, and linear law between wear velocity and specific pressure is take place. Using experimental data the empirical relationship between of tools wear and cutting velocity, advance of cutter and cutting depth is obtained. The analyses of these relations are provided.

УДК 66.048.54

Фокин В.С., Данилов Д.Ю*., Шульгин Ю.В.

ИССЛЕДОВАНИЕ РАБОТЫ ПЛАСТИНЧАТОЙ ГРЕЮЩЕЙ КАМЕРЫ С КИПЕНИЕМ В КАНАЛАХ

*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
Открытое акционерное общество «УкрНИИХиммаш»

Состояние вопроса и постановка задачи. Одним из процессов, определяющих качественные и технико-экономические показатели многих производств, является процесс кипения жидкостей, осуществляемый в различных конструкциях выпарных аппаратов (трубчатые, листовые и т.д.).

Наиболее оптимальной конструкцией таких аппаратов, особенно для малотоннажных производств, являются выпарные аппараты с ширококанальной разборной греющей камерой.

Отличительной чертой этих аппаратов является выполнение греющих поверхностей из листа различного профиля.

Эти аппараты имеют следующие преимущества:

- 1) высокий коэффициент теплопередачи;
- 2) малый внутренний объем аппарата и высокая компактность;
- 3) малая высота аппарата при большом значении F/G , что обеспечивает уменьшение времени контакта жидкости с греющей поверхностью;
- 4) легкость изменения величины греющей поверхности в зависимости от заданной производительности путем уменьшения или увеличения числа пластин;
- 5) доступность поверхности нагрева для чистки от накипи;
- 6) компактность аппарата, что позволяет устанавливать его в одноэтажном помещении;
- 7) низкая себестоимость изготовления;
- 8) универсальность конструкции (все узлы выпарного аппарата одинаковы для любой производительности).

Простота разборки греющей камеры, изготовленной из пластины, позволяет применять этот тип выпарного аппарата для выпаривания растворов, образующих при кипении накипь на поверхности теплообмена.

Минимальное время контакта между горячей стенкой и теплоносителем позволяет выпаривать такие растворы, которые по своим физико-химическим свойствам чувствительны к длительному воздействию температуры.

Применение разборных пластинчатых греющих камер позволяет создать аппараты, в процессе работы которых возможно переключать каналы, что позволяет производить промывку поверхности нагрева без остановки выпарного аппарата.

Применение пластинчатых греющих камер позволяет интенсифицировать процесс теплообмена и достичь высоких коэффициентов теплопередачи.

Так как при кипении жидкостей турбулизация потока в канале создается за счет образующихся и отрывающихся от поверхности нагрева паровых пузырей, то пластины греющей камеры выпарного аппарата могут быть плоскими или с горизонтальными гофрами.

Для снижения гидравлического сопротивления каналов греющей камеры ширина их должна быть в пределах 8–10 мм.

Технология изготовления пластинчатых греющих камер базируется на штамповке, что позволяет избежать такой трудоемкой операции, как развальцовка труб и создает предпосылки к сокращению расхода металла на 20 % греющей поверхности.

Пластинчатые греющие камеры могут найти применение в выпарных аппаратах как с кипением раствора в каналах, образованных пластинами, так и в аппаратах с вынесенной из пределов греющей поверхности зоной кипения.

Несмотря на то, что разборные пластинчатые греющие камеры имеют ряд преимуществ перед трубчатыми, и находят применение за рубежом, в отечественной промышленности они не производятся и не эксплуатируются.

Объясняется это тем, что они недостаточно изучены, отсутствуют методы их расчета и конструирования.

Пластинчатые греющие камеры по характеру движения раствора в канале бывают со стекающей пленкой и кипением раствора в каналах.

Греющие камеры со стекающей пленкой были ранее исследованы [2].

В данной работе рассмотрены результаты исследования греющих камер с кипением растворов в каналах.

Целью экспериментальной работы являлось определение условий работы выпарного аппарата с разборной пластинчатой камерой и конструктивное оформление его узлов. При этом задачами исследования являлось:

1. Определение зависимости производительности выпарного аппарата с пластинчатой греющей камерой от полезной разности температур, режима кипения воды, конструкции пластин.

2. Определение условий работы выпарного аппарата с разборной пластинчатой греющей камерой.

3. Конструктивная отработка узлов выпарного аппарата.

Для решения поставленных задач предусматривался следующий порядок и объем работ:

1) Изготовление модели выпарного аппарата с разборной пластинчатой греющей камерой из плоских пластин с выступами для жесткости с увеличенной толщиной канала 8–10 мм.

2) Монтаж установки и оснащение ее контрольно-измерительными приборами.

3) Изучение процесса упаривания растворов в выпарном аппарате с разборной пластинчатой греющей камерой при кипении раствора в каналах.

Описание экспериментальной установки

Решение поставленных задач осуществлялось на опытной установке, изготовленной и смонтированной на лабораторном стенде УкрНИИХиммаша (рисунок 1).

Объектом исследования в данной экспериментальной работе был выпарной аппарат, который состоял из вертикальной пластинчатой греющей камеры 1, сепаратора 2, циркуляционной трубы 3 и насоса 4 (рисунок 2).

Греющая камера представляла собой ширококанальный теплообменник, поверхность теплообмена которого – это набор пластин, образующих отдельные каналы для греющего пара и кипящего раствора (рисунок 2).

Пластина – это плоский лист с выступами жесткости, канавками для размещения уплотнений как по периферии пластины, так и вокруг отверстий для обеспечения отдельного движения пара и раствора (рисунок 3).

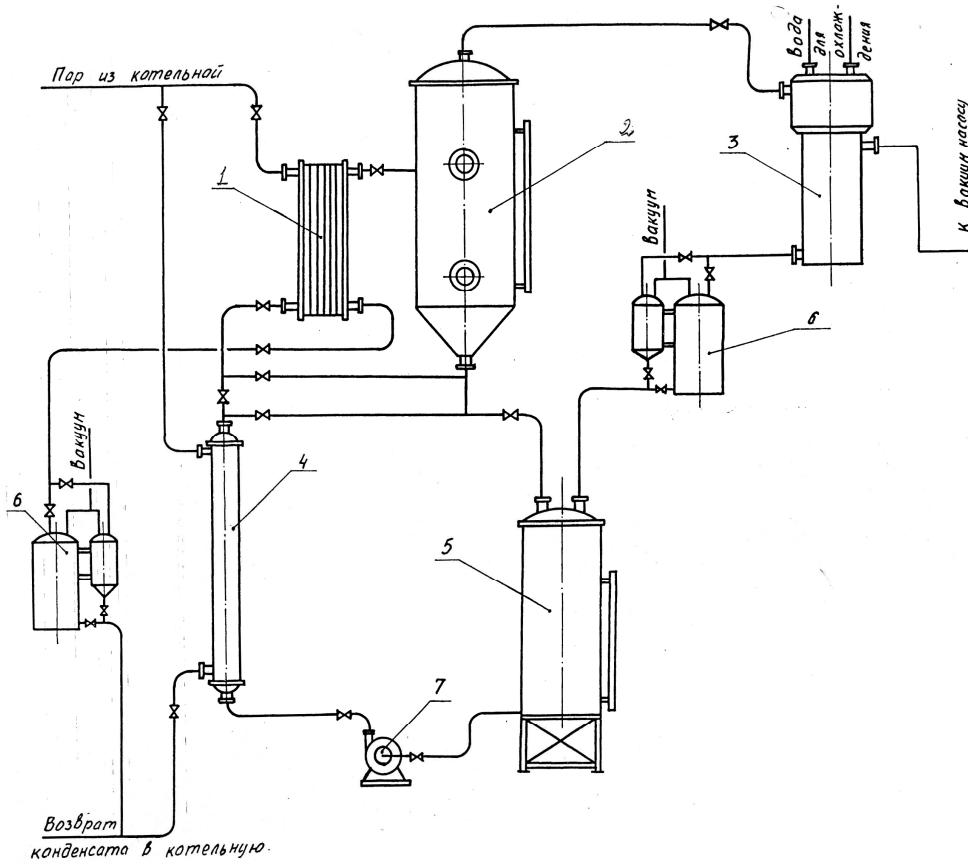


Рисунок 1 – Схема экспериментальной установки

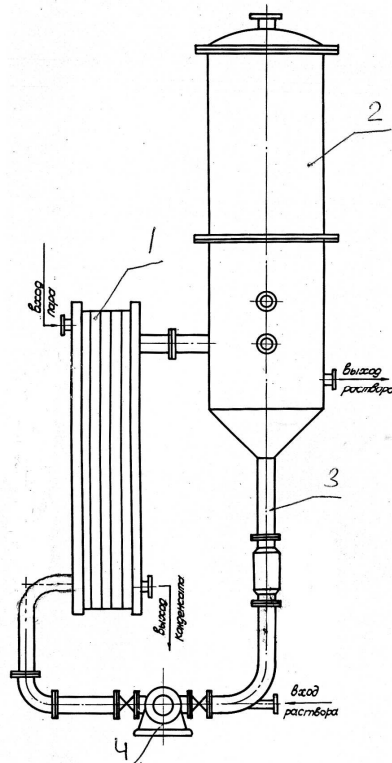


Рисунок 2 – Выпарной аппарат с кипением раствора в каналах:
 1 – греющая камера; 2 – сепаратор; 3 – обратная циркуляционная труба; 4 – циркуляционный насос

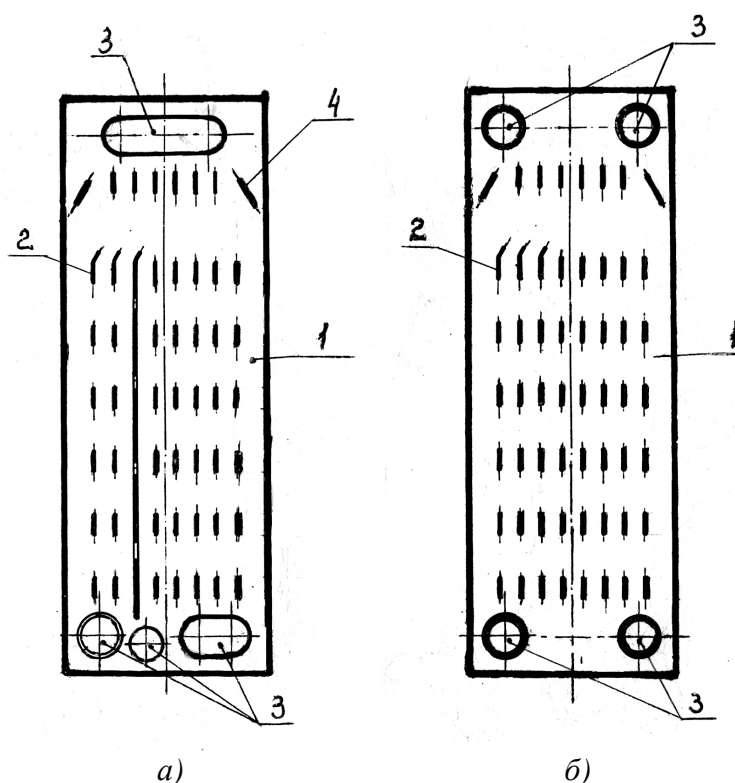


Рисунок 3 – Плоская пластина с выступами для жёсткости:

- а) пластина со стекающей пленкой;
 б) пластина с кипением раствора в каналах, где
 1 – плоская часть пластины; 2 – выступ жесткости; 3 – технологические отверстия;
 4 – направляющие выступы жесткости

Размеры канала, мм

- толщина канала – $8 \div 10$ мм;
- эквивалентный диаметр – $d_{эк} = 0,0196$ м;
- приведенная длина – $L_{пр} = 1,020$ м.

Для решения поставленных задач замерялись следующие параметры:

- а) давление греющего и вторичного пара – образцовыми пружинными манометрами класса точности 0,5 с ценой деления $0,01$ кг/см²;
- б) температура поступающего раствора и раствора в сепараторе – ртутным термометром с ценой деления $0,5$ °С;
- в) расход поступающего раствора, количество выпаренной воды – по изменению уровня в предварительно протарированных сборниках.

Погрешность измерения составляла $\pm 0,5\%$.

Уровень раствора в сепараторе выпарного аппарата контролировался визуально по смотровому стеклу.

Методика измерений. При проведении экспериментальной работы через каждые 30 мин проводились замеры параметров, характеризующих работу выпарного аппарата.

Для проведения замеров экспериментальная установка была оснащена необходимыми КИП.

Уровень раствора в аппарате, давление греющего и вторичного пара регулировались вручную при помощи запорной арматуры, расположенной на соответствующих трубопроводах.

Замеры определяющих параметров работы опытной установки проводились при установившемся режиме (при отсутствии пульсаций, скачков давления греющего пара и в сепараторе и при постоянном уровне давления в нем).

Для получения более точных данных в одних и тех же условиях проводились замеры не менее 4 раз, причем во всех случаях результаты замеров должны были совпадать. В противном случае опыт повторялся. Замеры исследуемых параметров начинались в строго заданное время и продолжались в течение 1 минуты.

Выбор режимных показателей.

Исследование работы выпарного аппарата с пластинчатой греющей камерой осуществлялось на 4 режимах. Режимы работы аппарата принимались согласно режиму эксплуатируемых выпарных станций в промышленности и данным зарубежных фирм.

Первый режим

Вторичный пар:

- давление, МПа – $P_{ВП} = 0,0361$;
- температура, °С – $t_{ВП} = 72$.

Греющий пар:

- давление, МПа – $P_{ГП} = 0,0483$; $P_{ГП} = 0,059$; $P_{ГП} = 0,0765$;
- температура, °С – $t_{ГП} = 80$; $t_{ВП} = 85$; $t_{ВП} = 90$;
- полезная разность температур – $\Delta t_n = 8$; $\Delta t_n = 13$; $\Delta t_n = 18$.

Второй режим

Вторичный пар:

- давление, МПа – $P_{ВП} = 0,066$;
- температура, °С – $t_{ВП} = 88$.

Греющий пар:

- давление, МПа – $P_{ГП} = 0,103$; $P_{ГП} = 0,123$; $P_{ГП} = 0,146$;
- температура, °С – $t_{ГП} = 100$; $t_{ВП} = 105$; $t_{ВП} = 110$;
- полезная разность температур – $\Delta t_n = 12$; $\Delta t_n = 17$; $\Delta t_n = 22$.

Третий режим

Вторичный пар:

- давление, МПа – $P_{ВП} = 0,119$;
- температура, °С – $t_{ВП} = 104$.

Греющий пар:

- давление, МПа – $P_{ГП} = 0,146$; $P_{ГП} = 0,172$; $P_{ГП} = 0,202$;

- температура, °C – $t_{ГП} = 110$; $t_{ВП} = 115$; $t_{ВП} = 120$;
- полезная разность температур – $\Delta t_n = 6$; $\Delta t_n = 11$; $\Delta t_n = 16$.

Четвертый режим

Вторичный пар:

- давление, МПа – $P_{ВП} = 0,156$;
- температура, °C – $t_{ВП} = 112$.

Греющий пар:

- давление, МПа – $P_{ГП} = 0,202$; $P_{ГП} = 0,259$; $P_{ГП} = 0,293$;
- температура, °C – $t_{ГП} = 120$; $t_{ВП} = 128$; $t_{ВП} = 132$;
- полезная разность температур – $\Delta t_n = 8$; $\Delta t_n = 16$; $\Delta t_n = 20$.

Выбранные тепловые режимы проведения экспериментальной работы полностью охватывали рабочий диапазон тепловых нагрузок промышленных выпарных аппаратов и позволяли решить поставленные задачи.

Параметр выпаривания определялся по предложенной зависимости вида:

$$\vartheta_{\text{тер}} = \frac{\rho_{\text{п}} \cdot r_{\text{п}}}{\rho_{\text{р}} \cdot C_{\text{р}}}, \text{ град,}$$

где $\rho_{\text{п}}$ – плотность пара, кг/м³; $r_{\text{п}}$ – удельная теплота парообразования, Дж/кг; $\rho_{\text{р}}$ – плотность выпариваемого раствора, кг/м³; $C_{\text{р}}$ – удельная теплоёмкость выпариваемого раствора, Дж/кг·град.

Замеренные и обработанные параметры работы выпарного аппарата сведены в таблицу 1.

Значение величин, приведенных в таблице, принималось как среднеквадратичная величина измеренных параметров:

$$\bar{X}_{\text{ср}} = \sqrt{\frac{\sum X_i^2}{n}},$$

где X_i – измеренная при проведении опытов величина; n – число измерений X_i величины.

Выводы

В статье приведены результаты исследования работы ширококанальных пластинчатых греющих камер с кипением раствора в каналах. Показано влияние параметра выпаривания $\vartheta_{\text{тер}}$ отношения площадей сечения обратной циркуляционной трубы и каналов, в которых протекает процесс кипения на интенсивность теплопереноса. Отмечено, что ширококанальные греющие камеры при соблюдении рекомендованных соотношений контура циркуляции имеют более высокие значения коэффициента теплоотдачи чем трубчатые.

Литература

1. Фокин В.С., Кошельник В.М., Зберез Л.И. К постановке и решению задачи переноса тепла при движении кипящих теплоносителей в щелевых каналах. Коммунальное хозяйство городов. Выпуск 33. – К.: Техника, 2001. – 173 с.

2. Нечипоренко Д.И., Данилов Д.Ю., Фокин В.С. Исследование работы выпарного аппарата с разборной ширококанальной пластинчатой греющей камерой. – Х.: Вестник НТУ «ХПИ», 12, 2004.

Bibliography (transliterated)

1. Fokin V.S., Koshel'nik V.M., Zberez L.I. K postanovke i resheniju zadachi perenosa tepla pri dvizhenii kipjashhih teplonositelej v shhelevyh kanalah. Kommunal'noe hozjajstvo gorodov. Vypusk 33. – K.: Tehnika, 2001. – 173 p.

2. Nechiporenko D.I., Danilov D.Ju., Fokin V.S. Issledovanie raboty vyparnogo apparata s razbornoj shirokokanal'noj plastinchatoj grejushhej kameroj. – H.: Vestnik NTU «HPI», 12, 2004.

УДК 66.048.54

Фокин В.С., Данилов Д.Ю., Шульгин Ю.В.

**ДОСЛІДЖЕННЯ РОБОТИ ПЛАСТИНЧАТОЇ ГРІЮЧОЇ КАМЕРИ
З КИПІННЯМ У КАНАЛАХ**

Наведені результати дослідження роботи ширококанальних пластинчастих гріючих камер з кипінням розчину в каналах. Показано вплив параметра випаровування $\vartheta_{\text{тер}}$ відношення площ перетину зворотної циркуляційної труби і каналів, у яких протікає процес кипіння на інтенсивність теплопереносу. Відзначено, що ширококанальні гріючі камери при дотриманні рекомендованих співвідношень контуру циркуляції мають вищі значення коефіцієнта тепловіддачі, ніж трубчасті.

Fokin V.S., Danilov D.Y., Shulgin Y.V.

**RESEARCH OF WORK OF LAMELLAR WARMING CAMERA WITH BOILING
IN CHANNELS**

The results of research of work of channels broad plates warming camers with boiling of solution in channels are resulted in the article. Influencing of parameter of evaporation of $\vartheta_{\text{тер}}$ of relation of areas of section of reverse circulation pipe and channels is shown a boiling process on intensity of carry heat flows in which. It is marked that channels broad warming

camers at the observance of the recommended correlations of contour of circulation have more high values of coefficient of heat emission than tubular.

УДК 621:664(076)

Гарев А.О., Чернышев И.С., Бабак Т.Г., Колесник С.А.

СПОСОБЫ ЭКОНОМИИ ЭНЕРГОНОСИТЕЛЕЙ В РЕКТИФИКАЦИОННЫХ УСТАНОВКАХ

Расход тепла при ректификации жидких смесей весьма велик. Он связан с необходимостью генерировать пар в кубовом испарителе и подогреть исходную смесь до температуры питания. В то же время колонну покидают дистиллят и кубовый остаток с достаточно высокой температурой, поэтому их тепло можно рекуперировать путем использования его в пределах самой ректификационной установки, например для подогрева исходной смеси. Такие схемы рекуперации тепла появились еще в 40-е годы прошлого столетия [1, 2]. При их реализации не производилась оптимальная интеграция тепловых потоков, а значит, не достигалась максимальная рекуперация тепла при оптимальной разности температур теплоносителей. С появлением методов пинч-анализа [3] появилась реальная возможность получить максимальное значение рекуперации тепловых потоков с учетом экономически оправданного значения разности температур теплоносителей.

Проиллюстрируем вышесказанное на примере ректификации гомогенной жидкой смеси вода-уксусная кислота производительностью 720 кг/час. Начальная концентрация смеси \bar{x}_F – 50 %, концентрация дистиллята \bar{x}_P – 85 %, концентрация кубового остатка \bar{x}_W – 5 %, давление греющего пара $P_{ГП}$ – 3 атм. При традиционной технологической схеме (рисунок 1) затраты энергоносителей составили: горячего 818,594 кВт, холодного – 781,846 кВт. Соответственно расход греющего пара 0,377 кг/с при давлении $P_{ГП}=3$ атм; расход охлаждающей воды 9,33 кг/с при разности температур $\Delta t_{H_2O} = 20$ °С.

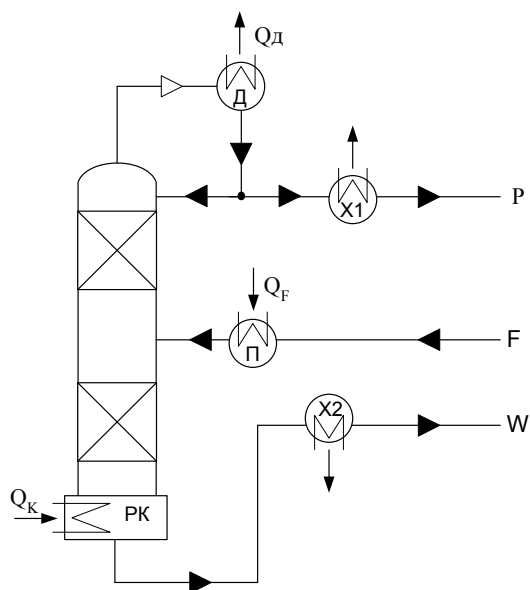


Рисунок 1 – Традиционная схема процесса ректификации
PK – ректификационная колонна, Д – дефлегматор, П – подогреватель, X1,2 – холодильники

Рассмотрим вариант аппаратурного оформления с интеграцией внешних тепловых потоков на основе пинч-анализа.

В таблице 1 представлены данные этих потоков.

Таблица 1

№ п/п	Поток	Расход, кг/с	T_H , °C	T_K , °C	ΔT , °C	C , кДж/(кг·°C)	Q , кВт	CP , кВт/°C
1	F	0,2	30	101,5	71,5	3,205	45,831	0,641
2	P	0,1125	100,3	30	70,3	3,8945	30,8	0,438
3	W	0,0875	112	30	82	2,2992	16,496	0,20118

Определение целевых энергетических значений $Q_{H\min}$ и $Q_{C\min}$ провели методом составных кривых и методом табличного алгоритма при $\Delta T_{\min} = 10$ °C. Выбор ΔT_{\min} проводился с учетом оптимального соотношения капитальных и энергетических затрат. В результате получены значения горячей утилиты $Q_{H\min} = 4,935$ кВт, холодной $Q_{C\min} = 6,3918$, при этом рекуперируется 40,9 кВт. Значения температур холодного и горячего пинча равны $T_{pinch}^H = 40$ °C, $T_{pinch}^C = 30$ °C.

После интеграции внешних тепловых потоков теперь можно оценить достигнутый результат. Экономия по горячей утилите внешних тепловых потоков составила 89,2 %, по холодной – 86,48 %. Однако в целом по всей ректификационной установке экономия по горячей утилите 4,99 %, а по холодной – 5,23 %. На рис. 2 представлена схема ректификации с интеграцией внешних тепловых потоков.

Рассмотрим более подробно уравнения, характеризующие тепловой баланс колонны и дефлегматора:

$$Q_K = Q_D + PC_P t_P + WC_W t_W - FC_F t_F + Q_{II}; \quad (1)$$

$$Q_D = Gr_P = P(R+1)r_P, \quad (2)$$

где Q_K – количество тепла, подводимое к кубовому испарителю, Вт; Q_D – количество тепла, отводимое от дефлегматора, Вт; P – количество дистиллята, кг/с; W – количество кубового остатка, кг/с; F – количество исходной смеси, кг/с; C_P , C_W , C_F – теплоемкости дистиллята, кубового остатка и исходной смеси, Дж/(кг·°C); t_P , t_W , t_F – температуры дистиллята, кубового остатка и исходной смеси, °C; Q_{II} – тепловые потери, Вт; G – количество пара, уходящего из колонны в дефлегматор, кг/с; r_P – теплота испарения (конденсации) дистиллята, Дж/кг; R – флегмовое число.

В уравнении (1) первое слагаемое Q_D составляет 70–95 % от Q_K , т.е. на его долю приходится основной расход тепла в кубовом испарителе. В дефлегматоре величина Q_D определяет расход охлаждающей воды. Поэтому наибольший эффект в смысле экономии энергоносителей может быть достигнут за счет использования теплоты конденсации Q_D уходящих из колонны паров для испарения кубовой жидкости. Температура и давление этих паров ниже, чем необходимо для устойчивого кипения кубовой

жидкости, поэтому их надо повысить с помощью теплового насоса до нужных параметров. На рисунке 3 представлена схема ректификационной установки с тепловым насосом.

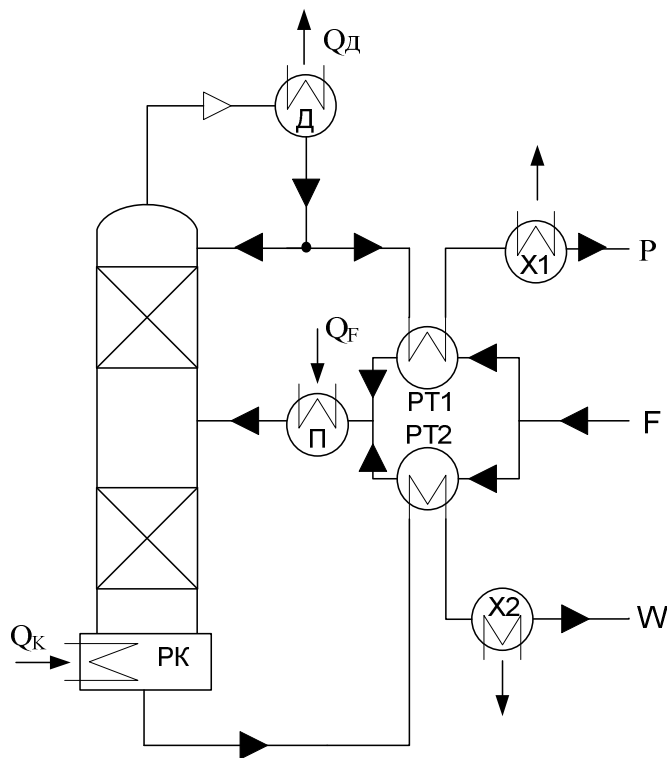


Рисунок 2 – Схема процесса ректификации с интеграцией внешних тепловых потоков
 РК – ректификационная колонна, Д – дефлегматор, П – подогреватель, X1,2 – холодильники,
 PT1,2 – рекуперативные теплообменники

Как видно из представленной схемы в этом варианте аппаратного оформления процесса реализована не только идея теплового насоса, но и произведена интеграция внешних тепловых потоков методом пинч-анализа. Такое сочетание дало следующие результаты: отпала необходимость постоянного подвода греющего пара к установке. Греющий пар необходим только в момент пуска и выхода установки на режим. Экономия горячей утилиты 100 %. Экономия холодной утилиты 99,3 % по сравнению с традиционной схемой и 99,1 % по сравнению со схемой интеграции внешних тепловых потоков.

В отличие от предыдущих схем, схема с тепловым насосом и интеграцией внешних тепловых потоков не имеет дефлегматора. Вместо дефлегматора установлен компрессор. Выбор компрессора зависит от количества пара G на выходе из колонны и степени сжатия, последняя характеризуется отношением давления греющего пара кубового испарителя и пара на выходе из колонны ($P_{ГП}/P_K$).

Количество пара G определяется из материального баланса колонны и существенно зависит от флегмового числа R . Флегмовое число в нашем случае равно 2,29.

Степень сжатия $P_{ГП}/P_K$ выбирается с учетом разности температур пара дистиллята t_p , температуры кубовой жидкости t_w , а также конструкции кубового испарите-

ля. В нашем случае степень сжатия пара $P_{ГП}/P_K = 2$, что вполне достаточно для обеспечения устойчивой работы не только кубового испарителя, но и для подогрева исходной смеси F от начальной температуры до температуры кипения t_F на питающей тарелке. При среднем КПД компрессора 0,8 затраты электроэнергии на сжатие паров составляет 52,7 кВт.

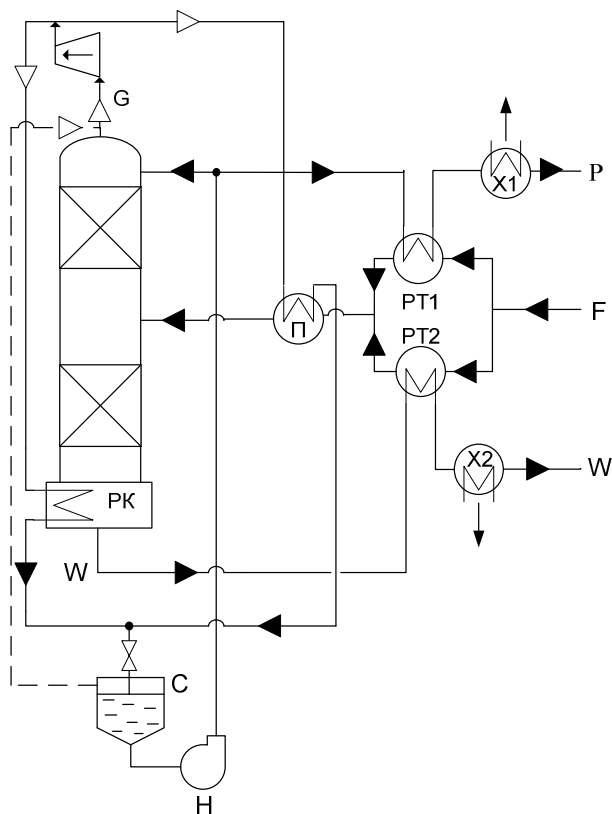


Рисунок 3 – Схема процесса ректификации с тепловым насосом и интеграцией внешних тепловых потоков

PK – ректификационная колонна, Д – дефлегматор, П – подогреватель, X1,2 – холодильники, PT1,2 – рекуперативные теплообменники, К – компрессор, С – сепаратор, Н – насос

Представленная схема аппаратного оформления процесса ректификации отличается не только наличием оптимально возможной рекуперацией внешних тепловых потоков, но и отсутствием подвода горячего теплоносителя извне после выхода колонны на рабочий режим. При степени сжатия $P_{ГП}/P_K = 2$ тепловой энергии пара G вполне достаточно не только для устойчивой работы кубового испарителя, но и для подогрева исходной смеси F от начальной температуры до температуры кипения t_F на питающей тарелке.

Температура конденсата греющего пара на 20 °С больше необходимой температуры флегмы. Поэтому, конденсат перед сепаратором дросселируется до необходимой температуры. При дросселировании порядка 3–5 % конденсата снова превращается в пар, который можно подавать на всасывающий патрубок компрессора (пунктирная линия на рис. 3). Такая схема теплового насоса носит название компенсирующего теплового насоса и позволяет дополнительно сократить расходы тепловой энергии. [4]

В данном исследовании были рассмотрены различные способы экономии энергоносителей при ректификации смеси вода-уксусная кислота. Установлено, что наибольший эффект энергосбережения дает вариант технологической схемы с тепловым насосом и интеграцией внешних тепловых потоков. Увеличение капитальных затрат в этом случае оправдано, т.к. для процессов ректификации экономическая эффективность определяется не капитальными, а энергетическими затратами.

Литература

1. Гельперин Н.И. Дистилляция и ректификация. М.; Л.: Госхимиздат.– 1947.– 312 с.
2. Стабников В.Н. Перегонка и ректификация этилового спирта. М.; Пищевая промышленность.– 1969.– 456 с.
3. Смит Р., Клемеш Й., Товажнянский Л.Л., Капустенко П.А., Ульев Л.М. Основы интеграции тепловых процессов. – Харьков: ХГПУ. 2000. – 457 с.
4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Компенсирующий тепловой насос в процессах химической технологии. Химическая промышленность.– 2000.– №9.– с. 454–462.

Bibliography (transliterated)

1. Gel'perin N.I. Distilljacija i rektifikacija. M.; L.: Goshimizdat.– 1947.– 312 p.
2. Stabnikov V.N. Peregonka i rektifikacija jetilovogo spirta. M.; Pishhevaja promyshlennost'.– 1969.– 456 p.
3. Smit R., Klemesh J., Tovazhnjanskij L.L., Kapustenko P.A., Ul'ev L.M. Osnovy integracii teplovyh processov. – Har'kov: HGPU. 2000. – 457 p.
4. Ajnshtejn V.G., Zaharov M.K., Nosov G.A. Kompensirujushhij teplovoj nasos v processah himicheskoj tehnologii. Himicheskaja promyshlennost'.– 2000.– #9.– p. 454–462.

УДК 621:664(076)

Гарев А.О., Чернишов І.С., Бабак Т.Г., Колісник С.А.

СПОСОБИ ЕКОНОМІЇ ЕНЕРГОНОСІЇВ У РЕКТИФІКАЦІЙНИХ УСТАНОВКАХ

Розглянуто питання економії енергії теплоносіїв, які використовуються в процесі ректифікації гомогенної рідкої суміші вод-оцтова кислота. Для ректифікаційної установки із заданою продуктивністю запропонована схема модернізації. Ця схема включає установлення теплообмінного обладнання для максимальної рекуперації енергії потоків кубового залишку, дистилляту й вихідної суміші при заданому мінімальному значенні температурної різниці й теплового насоса, за допомогою якого тепло конденсації парів дистилляту використовується для нагрівання куба й підігріву вихідної суміші до цільової температури. Задачу оптимальної рекуперації енергії вирішено за допомогою методів пінч-аналізу.

Garev A.O., Chernyshov I.S., Babak T.G., Kolesnik S.A.

**THE WAYS OF ENERGY CONSUMPTION REDUCTION
FOR RECTIFICATION UNIT**

The ways of energy consumption reduction for rectification process of homogeneous liquid mixture “water-acetic acid” are discussed. The various approaches of energy saving retrofit are proposed. The heat of top effluent and residue may be used to preheat the feed. The use of top vapour compression (heat pump case) is considered. To optimize the heat recovery the methods of pinch-analysis are used.

УДК 620.193.01

Чуняев О.Н., Чуняева Л.О., Асриян А.А., Быков А.А.

МОДИФИКАЦИЯ ФИНИШНОЙ ТЕРМООБРАБОТКИ СПЛАВОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ДИФФУЗИОННОМУ КАРБИДНОМУ ПОВЕРХНОСТНОМУ ЛЕГИРОВАНИЮ

Актуальность темы. Одним из решений задачи энергосбережения в машиностроении является увеличение ресурса и надежности выпускаемой продукции. Как правило, увеличение ресурса и надежности оборудования и машин эффективнее всего достигается повышением этих характеристик у деталей, испытывающих максимальные эксплуатационные нагрузки, будь то механические, тепловые, эрозионные, коррозионные и т.д. В связи с этим неуклонно возрастает интерес к технологиям поверхностного модифицирования, позволяющим получать сверхтвердые теплостойкие и устойчивые к коррозии защитные слои на поверхности деталей. Среди таких технологий одно из ведущих мест занимают технологии диффузионного карбидного поверхностного легирования (ДКПЛ). В ходе многочисленных исследований [1, 4, 6–8] доказано, что сплошной карбидный слой придает деталям повышенную поверхностную твердость (1800–2000 HV для Cr_3C_2 , 2600 – 3200 HV для VC, и до 4000 HV для TiC) и высокую износостойкость. Теплостойкость карбидных слоев составляет от 500 °C для VC, до 900 °C для Cr_{23}C_6 и Cr_7C_3 . Скорость коррозии деталей с поверхностными слоями Cr_{23}C_6 , TiC, TaC в окислительных средах составляет менее 0,001 мм/год.

В ходе лабораторных и промышленных испытаний установлено, что для таких деталей как подшипники, шестерни, запорная арматура, штамповый инструмент – увеличение ресурса в 2–3 раза, при применении ДКПЛ является нормой [4, 6, 7]. По данным [9] энергоемкость рассматриваемых деталей в традиционном исполнении составляет от 5 до 10 кВт·ч/кг. При этом нижняя граница характерна для деталей простой формы, изготовленных из конструкционных сталей обычного качества, и подвергающихся термообработке в виде закалки с отпуском (газовой цементации или азотированию). По верхней границе энергоемкости идут детали, изготовленные из рафинированных сталей, подвергающиеся термоциклической газовой или вакуумной цементации и т.п. В свою очередь дополнительные затраты энергии на ДКПЛ лежат в диапазоне 0,8 до 2 кВт·ч/кг поэтому энергосберегающий потенциал рассматриваемых технологий составляет по крайней мере от 3 до 9 кВт·ч/кг.

Высокий экономический, ресурс- и энергосберегающий потенциал ДКПЛ стал стимулом для разработки целого ряда технологий. Среди них: технология ДКПЛ, разработанная в НТУ «ХПИ», основанная на газовом контактном способе [1–3]; технологии карбидного легирования, основанные на газовом неконтактном способе [4, 5]; технология TD (TRD) «thermoreactive deposition/diffusion process», разработанная фирмой Тойота, основу которой составляют жидкостной способ и способ диффузионного легирования в псевдосжиженном слое [7, 8]. Параллельно, для получения карбидных покрытий применяются две больших группы технологий CVD и PVD (chemical vapor deposition, physical vapor deposition), которые изначально разрабатывались как универсальные технологии поверхностного модифицирования.

Тем не менее, несмотря на многообразие и перспективность указанных выше технологий, реально занимаемый ими сегмент рынка в машиностроении остается узким. По данным [7, 9] он сводится к выпуску твердосплавных режущих пластин со сло-

ем TiC (30 % от общего объема на 1995 г., 55–60 % на 2005 г.); звеньев цепей, шестерен со слоем VC для гоночных мотоциклов и автомобилей; отдельных партий инструментов слоем VC, NbC или Cr₂₃C₆ – протяжки, матрицы, пуансоны, экструзионные головки и винты, сопла, метчики, развертки, держатели, направляющие плитки и т.д (менее 0,5 % от общего объема на 1995 г., 2–3 % на 2005 г.).

Одной из причин, затрудняющих выход технологий ДКПЛ на рынок, является образование переходных зон пониженной прочности непосредственно под карбидным слоем. Это обусловлено влиянием обработки ДКПЛ на состав переходной зоны, которое в первую очередь проявляется в снижении концентрации углерода. Известные рекомендации разработчиков [4, 5, 7] проводить финишную термообработку деталей, по стандартному режиму, регламентированному для исходной марки сплава, как будет показано далее, только усугубляют проблему. Поэтому целью изложенной работы стала модификация режимов финишной термообработки сплавов подвергнутых ДКПЛ, основанная на реальном градиенте состава переходной зоны.

Объект исследования и анализ режимов термообработки. Основными объектами работы были две группы сталей, склонные к образованию переходных зон пониженной прочности при ДКПЛ: стали близкие к эвтектоидному составу содержащие 0,6–0,7 % C (60Г, 65Г, У7); и стали содержащие 0,3–0,45 % C (30ХГСА, 38ХНЗМФА, 40Х, 40ХМ, 45, 45Г). Для сталей первой группы рекомендуемая температура нагрева под закалку составляет 780–800 °С, в зависимости от требуемых свойств. В то же время переходная зона деталей, изготовленных из этих сталей, после проведения ДКПЛ по известным режимам содержит 0,5–0,4 % C [4, 6]. Более того, в деталях малых сечений (например, 0,5–1 мм) и в деталях с острыми кромками, содержание углерода в переходной зоне может упасть еще сильнее. Такое изменение содержания углерода означает, что в рассматриваемых сечениях детали изменяются температуры аустенизации, и, соответственно, должна изменяться температура нагрева под закалку. Так, оптимальной температурой нагрева под закалку для переходной зоны содержащей 0,5–0,4 % C, в соответствии с рис. 1 (а), можно считать 810–830 °С, а при падении концентрации углерода до 0,4–0,3 %, она должна быть увеличена до 830–850 °С. В противном случае, при нагреве под закалку при 780–800 °С, аустенизация переходных зон на рассматриваемых деталях будет неполной, поскольку сплавы окажутся в двухфазной $\gamma+\alpha$ области, а твердость после закалки – неоднородной.

Из вышесказанного следует, что режим финишной термообработки деталей, прошедших ДКПЛ, обязательно должен основываться на полученном градиенте состава сплава с уточнением положения критических точек по сечению.

Вторым инструментом, которым можно пользоваться при финишной термообработке деталей прошедших ДКПЛ, и имеющих переходную зону с пониженным содержанием углерода, является дополнительный диффузионный отжиг при нагреве деталей под закалку. Суть обработки заключается в том, чтобы уменьшить градиент концентрации углерода в переходной зоне за счет его диффузионного притока из сердцевины детали в условиях, когда формирование карбидного слоя уже завершено. Поскольку этот метод опирается на «резерв» углерода, не затронутый диффузионным выносом в процессе предшествующей обработки ДКПЛ, он применим для деталей сечением 4–6 мм и более.

Применение дополнительного диффузионного отжига особенно эффективно на сталях содержащих 0,3–0,45 % C. Падение концентрации углерода на 0,15–0,25 % в переходной зоне этих сталей приводит не только к смещению критических точек (рис. 1 а), но и к резкому падению твердости после закалки (рис. 1 б). Так в детали се-

чением 20 мм изготовленной из стали 45 (сегмент экструзионного винта) на глубине от 0 до 0,175 мм среднее содержание углерода упало до 0,12% (ДКПЛ хромом при 1050 °С в течение 6 часов, с образованием карбидного слоя $Cr_{23}C_6$ толщиной 15–20 мкм). При этом, как видно на рис. 2 и рис. 3, сечение на глубине от 0,04 до 0,11 мм практически утратило закаливаемость при стандартной термообработке (закалка с 850 °С в воду).

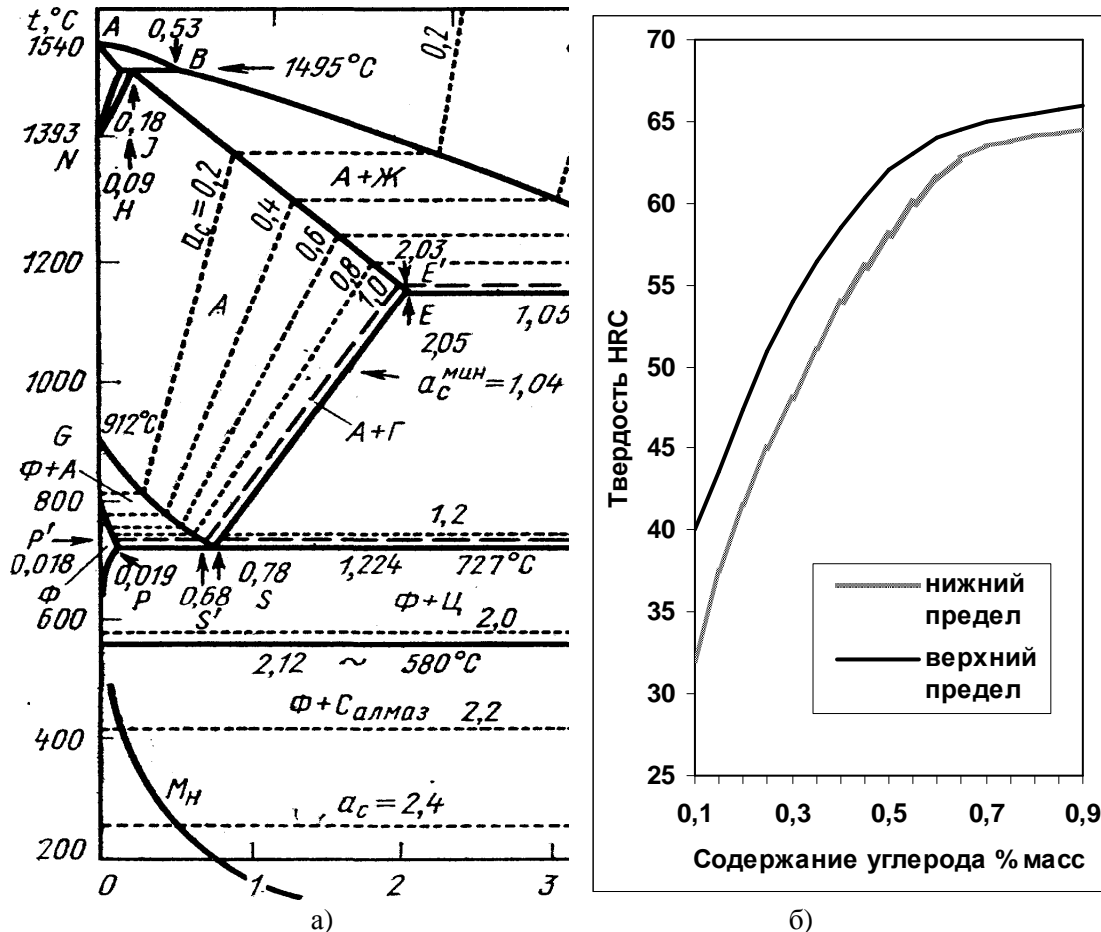


Рисунок 1 – Фрагмент диаграммы состояния железо-углерод (а). Поле твердости закаленной стали с суммарным содержанием легирующих элементов до 7%, в зависимости от концентрации углерода (при образовании 99% мартенсита) [9] (б)

Применение диффузионного отжига при 1050 °С в течение 4 часов, с последующей перекристаллизацией и закалкой (охлаждение до 650 °С, выдержка 25 мин, затем нагрев под закалку до 870 °С, выдержка 25 мин, закалка в воду) позволяет в значительной степени восстановить закаливаемость рассматриваемых деталей (рис. 2, 3). Так на глубине от 0 до 0,175 мм под карбидным слоем среднее содержание углерода возрастает с 0,12 % до 0,30 %. Твердость в наиболее ослабленном сечении (на глубине 40–60 мкм под карбидным слоем) возрастает с 21 до 35 HRC. Кроме того, увеличивается твердость участка непосредственно прилегающего к карбидному слою (0–25 мкм) с 24–26 до 44–48 HRC. Наблюдаемый в этом сечении скачок концентрации углерода и твердости, является следствием повышенного содержания в нем хрома (от 8–10 % непосредственно под карбидным слоем до 1,5–3 % на глубине 25 мкм [2, 4, 6]). Таким образом, при диффузионном отжиге, выравнивающей концентрацию активного углерода в

хромированной стали 45, происходит насыщение этой зоны углеродом с образованием в ней избыточных дисперсных карбидов.

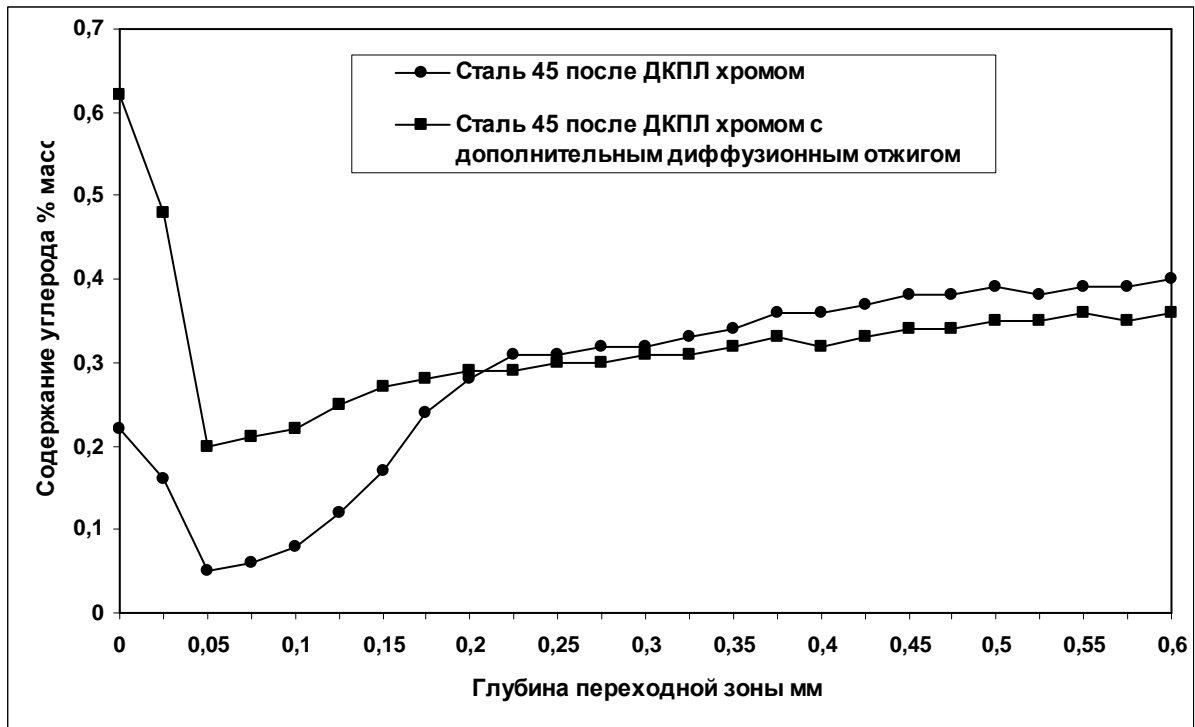


Рисунок 2 – Распределение содержания углерода в переходной зоне хромированной стали 45 (сечение детали 20 мм, карбидный слой не показан)

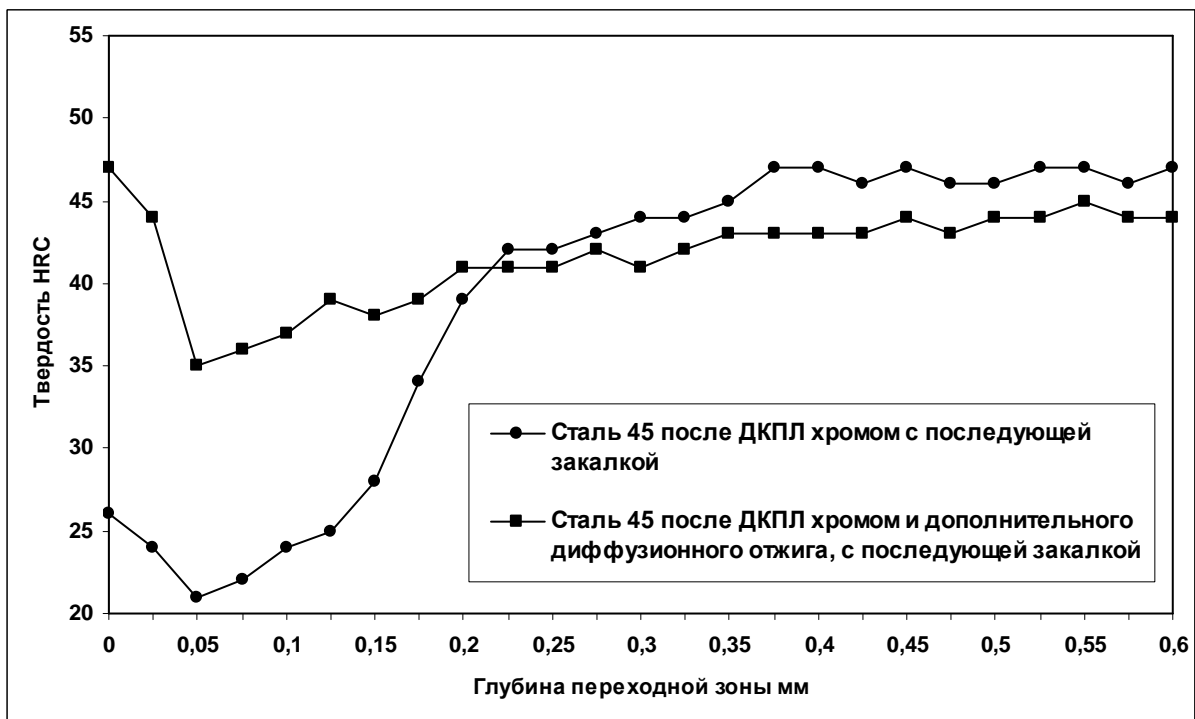


Рисунок 3 – Твердость переходной зоны хромированной стали 45 после закалки (сечение детали 20 мм, карбидный слой не показан)

Очевидно, что при условии надежной защиты поверхности деталей от окисления и обезуглероживания, температурно-временной диапазон возможных режимов отжига весьма широк. Фактически, предложенный в работе режим явился следствием технологического компромисса между достигаемым увеличением твердости, длительностью обработки, и стремлением предотвратить избыточный рост зерна (который для стали 45 становится существенным при 1075–1100 °С).

В завершение следует отметить, что оптимальным решением проблемы переходных зон пониженной прочности все же является предупреждение их образования (путем предварительной цементации, изменения исходной марки сплава и т.д.). А предложенный метод термообработки рационально использовать в тех случаях, когда предотвратить образование обезуглероженной переходной зоны по каким-либо причинам не удалось.

Выводы

1. Проведенный анализ показал, что финишная термообработка, по стандартному режиму, регламентированному для исходной марки сплава, неэффективна для поверхностно-легированных деталей с частично обезуглероженной переходной зоной.

2. Показано, что режим финишной термообработки деталей, прошедших ДКПЛ, должен учитывать полученный градиент состава сплава путем уточнения положения критических точек по сечению, и соответствующей коррекции температуры аустенизации.

3. Предложен модифицированный режим финишной термообработки поверхностно-легированных деталей с частично обезуглероженной переходной зоной, заключающийся в проведении дополнительного диффузионного отжига, с последующей перекристаллизацией и закалкой.

4. Финишная термообработка с дополнительным диффузионным отжигом позволила увеличить твердость переходной зоны с 21 до 35 HRC в наиболее ослабленном сечении деталей, изготовленных из стали 45 и прошедших ДКПЛ хромом.

Литература

1. Колотыркин Я.М., Заец И.И., Зайцев И.Д. и др. Открытие, диплом №368 от 13 июля 1989 г. // Б.И.1990.№4.С.3.

2. Товажнянский Л.Л., Чуняев О.Н., Заец И.И., Чуняева Л.О. Нанотехнология в химико-термической обработке железоуглеродистых сплавов // ИТЕ. – 2007. – № 3. – С. 109–120.

3. Чуняева Л.О., Заец И.И., Ткач Г.А. Method and composition for diffusion alloying of ferrous materials // Пат. 6197436 В1 США, МКИ С 23 С 16/30 Заявл. 07.05.1998; Оpubл. 06.03.2001.

4. Лоскутов В.Ф., Хижняк В.Г., Куницкий Ю.А., Киндарчук М.В. Диффузионные карбидные покрытия. – К.: Техника, 1991. – 168 с.

5. Лахтин Ю.М., Арзамасов Б.Н. Химико-термическая обработка металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 256 с.

6. Дубинин Г.Н. Диффузионное хромирование сплавов. – М.: Машиностроение, 1964. – 451 с.
7. Arai T. Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan // J. Heat Treat. – 1979, Vol 18 (No. 2). – P. 15–22.
8. Arai T., Endo J., Takeda H. Chromizing and Bonding by Use of a Fluidized Bed // Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference, 20–24 Oct 1986. – P. 1335–1341.
9. Boyer H.E. Metals handbook “Desk Edition” / H.E. Boyer, T.L. Gall. Ohio: ASM-Metals Park, 1997. – P. 1250.

Bibliography (transliterated)

1. Kolotyркин Ja.M., Zaec I.I., Zajcev I.D. i dr. Otkrytie, diplom #368 ot 13 ijulja 1989 g. B.I.1990.#4.p.3.
2. Tovazhnjanskij L.L., Chunjaev O.N., Zaec I.I., Chunjaeva L.O. Nanotehnologija v himiko-termicheskoj obrabotke zhelezouglerodistyh splavov ITE. – 2007. – # 3. – p. 109–120.
3. Chunjaeva L.O., Zaec I.I., Tkach G.A. Method and composition for diffusion alloying of ferrous materials Pat. 6197436 B1 SShA, MKI S 23 S 16 30 Zajavl. 07.05.1998; Opubl. 06.03.2001.
4. Loskutov V.F., Hizhnjak V.G., Kunickij Ju.A., Kindarchuk M.V. Diffuzionnye karbidnye pokrytija. – K.: Tehnika, 1991. – 168 p.
5. Lahtin Ju.M., Arzamasov B.N. Himiko-termicheskaja obrabotka metallov. – M.: Metallurgija, 1985. – 256 p.
6. Dubinin G.N. Diffuzionnoe hromirovanie splavov. – M.: Mashinostroenie, 1964. – 451 p.
7. Arai T. Carbide Coating Process by Use of Molten Borax Bath in Japan J. Heat Treat. – 1979, Vol 18 (No. 2). – P. 15–22.
8. Arai T., Endo J., Takeda H. Chromizing and Bonding by Use of a Fluidized Bed Proceedings of the International Congress' 5th Heat Treatment of Materials Conference, 20–24 Oct 1986. – R. 1335–1341.
9. Boyer H.E. Metals handbook “Desk Edition” H.E. Boyer, T.L. Gall. Ohio: ASM-MetalsPark, 1997.–P.1250.

УДК 620.193.01

Чуняєв О.М., Чуняєва Л.О., Асріян А.О., Биков А.О.

**МОДИФІКАЦІЯ ФІНІШНОЇ ТЕРМООБРОБКИ СПЛАВІВ,
ЩО ПРОЙШЛИ ДИФУЗІЙНЕ КАРБІДНЕ ПОВЕРХНЕВЕ ЛЕГУВАННЯ**

В роботі досліджені технологічні засоби зміцнення перехідної зони сплавів, що пройшли дифузійне карбідне поверхнєве легування. Запропоновані режими термообро-

бки, що враховують градієнт хімічного складу поверхнево-легованого сплаву, а також дозволяють зменшити цей градієнт шляхом додаткового дифузійного відпалу.

Chunyayev O.N., Chunyayeva L.O., Asriyan A.A., Bikov A.A.

MODIFICATION OF THE FINAL HEAT TREATMENT OF ALLOYS THAT HAVE BEEN SUBJECTED TO DIFFUSION CARBIDE SURFACE ALLOYING

The technical means of the transition zone strengthening have been studied for alloys that undergo the diffusion carbide surface alloying. Heat treatment processing regimens, which consider the gradient of chemical composition of the surface-alloyed alloy, and also allow the diminishing of such gradient by means of additional diffusion annealing, have been proposed.

УДК 620.9

Редько А.А.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ГЕОТЕРМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СТАНЦИИ С БИНАРНЫМ СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ ЦИКЛОМ

Приводятся результаты расчетно-теоретического исследования термодинамических параметров сверхкритических циклов геотермальных электрических станций. Численные результаты показывают повышение термодинамической эффективности циклов на 10–13 % применением озонобезопасных фреонов и их смесей в качестве рабочих тел станций для температуры геотермальной воды 100–130 °С.

Введение. В настоящее время наблюдается рост дефицита и удорожание органических топлив – природного газа и угля. В связи с этим все большее внимание уделяется нетрадиционным источникам энергии. Наиболее освоенным видом возобновляемой энергии является геотермальное тепло Земли. Наблюдается ежегодный мировой прирост установленной мощности геотермальных электростанций (ГеоЭС) на 10–20 %, а их суммарная мощность превышает 8000 МВт [1]. Украина также имеет значительный потенциал геотермальной энергии. Министерством экологии и природных ресурсов утверждены потенциальные геотермальные ресурсы составляют 27,3 млн. м³/сутки геотермальной воды с температурой 70–130 °С, а их теплоэнергетический потенциал составляет 441 млн. Гкал/год. Эффективное преобразование геотермальной энергии в электрическую требует создания специального энергетического оборудования. Традиционные энергоустановки на водяном паре (с паровыми турбинами на давление 0,5–0,7 МПа) не пригодны при таких температурах источника теплоты из-за низкой плотности и, соответственно, больших габаритов турбины. При этом, турбина и конденсатор находятся при вакуумных давлениях, что вызывает коррозию оборудования из-за присосов воздуха. Применение низкокипящих рабочих тел позволяет уменьшить размеры турбины и предотвратить поступление воздуха в рабочий контур энергоустановки.

Состояние проблемы. В геотермальной теплоэнергетике находят применение энергетические станции с бинарным циклом. В первичном цикле геотермальная вода (солевой раствор) движется в геотермальной циркуляционной системе (ГЦС), отдавая теплоту от пласта, поверхностным теплообменникам и охлажденная закачивается насосом обратно в пласт. Дебит эксплуатационной скважины, температура геотермальной воды в ГеоЭС эксплуатационной и нагнетательной скважинах определяют количество теплоты подводимое к геотермальной электрической станции (рис.1).

Теплоноситель ГеоЭС в бинарном цикле получает теплоту от геотермальной воды (солевого раствора), испаряется, расширяется в турбине, конденсируется и возвращается с помощью питательного насоса в испаритель (рис. 2).

Первая ГеоЭС мощностью 670 кВт с бинарным циклом была запущена в 1967 г. в поселке Паратунке (СССР) на полуострове Камчатка [2,3]. В качестве теплоносителя использовался фреон R12. Температура термальной воды равна 80 °С (353,15 °С). Применялась радиальная турбина с давлением на входе 1,4 МПа и на выхлопе 0,8 МПа. Удельная выработка электроэнергии равнялась 9,7 кДж/кг. В 1992 г. разработан проект геотермального модуля мощностью 1,5 МВт на хладоне R142В с радиально-осевой двухпоточной турбиной для использования теплоты геотермальной воды с температу-

рой 165 °С, Давление на входе в турбину 2,5 МПа, на выходе 0,4 МПа, расчетная удельная выработка электроэнергии равнялась 41 кДж/кг.

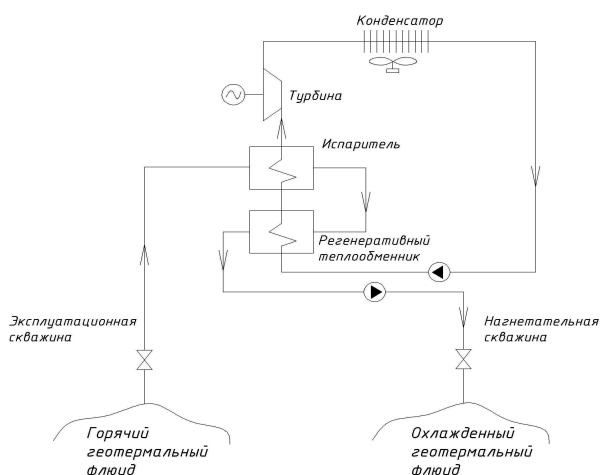


Рисунок 1 – Тепловая схема геотермальной электрической станции с бинарным циклом (фирма «Ормат»)

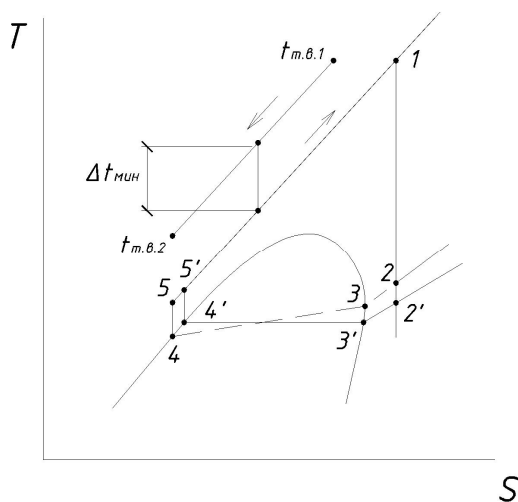


Рисунок 2 – Сверхкритический цикл паротурбинной установки в диаграмме «температура-энтропия» (процесс 1-2 – адиабатное расширение в турбине; $t_{т.в.1} - t_{т.в.2}$ – охлаждение геотермальной воды; $\Delta t_{мин}$ – минимальный перепад температур; 2-3-4-5 – процесс конденсации смеси фреонов)

В [5,7] предлагается использование смеси изобутана и изопентана в качестве рабочего вещества вторичного контура бинарной геотермальной станции при сверхкритических параметрах.

Использование смесей при сверхкритических параметрах позволяет изменяя состав смеси управлять термодинамическими параметрами рабочего вещества. При этом характер кривой охлаждения геотермальной воды такой же, как и кривой нагрева низкотемпературного вещества, что позволяет обеспечить минимальные значения перепада температуры между ними.

Анализ сверхкритических циклов для высокотемпературной геотермальной воды ($t_{ТГВ}=180^{\circ}\text{C}$) показал, что наиболее эффективным с точки зрения получения максимальной электрической мощности является сверхкритический цикл, подобный тре-

угольному циклу с начальным давлением 5,0 МПа [5]. В [6] приводятся результаты цикла с рабочим веществом н-бутаном для температурного интервала 180–200 °С. По сравнению с до критическим циклом (начальное давление 3,4 МПа) электрическая мощность, вырабатываемая турбиной, увеличивается на 11 %. При этом плотность рабочего вещества перед турбиной в 1,7 раза выше, чем в докритическом, что позволяет уменьшить габаритные размеры паротурбинной установки.

Предлагается [5] для геотермальной станции с температурой термальной воды 120°С использовать во вторичном контуре хладона R13B1 при сверхкритических параметрах.

Цель работы – повышение термодинамической эффективности циклов геотермальной станции.

Описание результатов. Применение хладонов R142a, R134в не позволяет расширить диапазон температуры термальной воды ниже 115–165 °С.

В данной работе исследованы смеси фреонов (R13в1+R142В), (R13в1+R13). В расчетах термодинамических параметров сверхкритического цикла приняты следующие допущения:

- минимальный температурный напор ($\Delta t_{\text{мин}}$) – 10 К;
- КПД турбины – 0,75;
- КПД насоса – 0,75;
- температура окружающей среды – 15 °С;
- давление за насосом – 5000 кПа

Теплофизические свойства хладонов наведены в [8].

Результаты расчета параметров сверх критического цикла для смеси фреонов (80% R13в1+20%R142в) приведены в табл. 1.

Таблица 1

Точки цикла	P, кПа	T, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	5000	120	0,002836	-4349,12178	1,75284
2	1326	51,741	0,01195	-4363,72165	1,76800
4	1326	25	0,000684	-4477,57726	1,39334
5	5000	29,917	0,000670	-4474,22733	1,39652

Для вариантов смеси (50 % R13в1+50 % R142в), (20 % R13в1+80 % R142в) сверхкритический режим при давлении 5,0МПа не реализуется из-за повышения критической температуры и давления смеси. При этом расширение пара в турбине завершается в двухфазной области. Численные результаты показывают, что удельная электрическая мощность турбины составляет 34 кВт/(кг/с).

Результаты расчета параметров сверхкритического цикла для смеси фреонов (R13 и R13в1) приведены в табл. 2.

Таблица 2 – Значения удельной мощности турбины, для смеси фреонов

Состав смеси	N, кВт/(кг/с)	m, кг/с	η , %
80%R13+20%R13в1	17,00	3,02	4,6
50%R13+50%R13в1	22,57	3,13	6,04
20%R13+80%R13в1	28,48	3,30	7,58
10%R13+90%R13в1	30,57	3,36	8,14

Таблиця 3 – Параметри сверхкритического цикла для смеси 80 % R13+20 % R13в1

Точки цикла	Р, кПа	Т, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	5000	120	0,004507	-5986,92839	2,1188894
2	3086	97,228	0,007257	-5994,98219	2,1261709
4	3086	25	0,0009995	-6114,21154	1,7478821
5	5000	31,733	0,0009957	-6111,66078	1,7498231

Таблиця 4 – для смеси 50 % R13+50 % R13в1

Точки цикла	Р, кПа	Т, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	5000	120	0,00385	-5217,25317	1,9951121
2	2488	86,136	0,007765	-5227,20529	2,0044074
4	2488	25	0,000811	-5340,41072	1,6393245
5	5000	31,0554	0,000787	-5337,69534	1,6415134

Таблиця 5 – для смеси 20 % R13+80 % R13в1

Точки цикла	Р, кПа	Т, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	5000	120	0,003292	-4594,6113	1,8709
2	1953	73,262	0,008631	-4606,13417	1,8821988
4	1953	25	0,000704	-4711,83505	1,5362133
5	5000	30,762	0,000683	-4708,97668	1,538668

Таблиця 6 – для смеси 10 % R13+90 % R13в1

Точки цикла	Р, кПа	Т, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	5000	120	0,003122	-4412,73343	1,82804835
2	1783	68,382	0,009053	-4424,75963	1,83990
4	1783	25	0,000675	-4527,84937	1,5005924
5	5000	30,702	0,000656	-4524,95252	1,5031167

Таблиця 7 – Параметри до критического цикла для чистого вещества R142в

Точки цикла	Р, кПа	Т, °С	V, м ³ /кг	I, МДж/кг	S, кДж/кг °С
1	1263	120	0,002205	-4917,63663	1,63977669
2	339,4	80,370	0,08184	-4944,81293	1,66576276
4	339,4	25	0,000956	-5198,97558	0,82717039
5	1263	25,776	0,000954	-5197,79788	0,82842527

Выводы. Значение удельной электрической мощности турбины в докритических циклах чистых веществ R13, R13в1, R142в составляет около 22–24 кВт/(кг/с), что на 11–12 % ниже, чем для циклов на фреоновых смесях. Эффективность сверхкритических циклов на смесях фреонов также на 12–13 % выше (34–36 кВт/(кг/с), чем докритических циклов на смесях тех же фреонов (27–30 кВт/(кг/с).

Литература

1. Поваров О.А., Томаров Г.В., Кошкин Н.Г. Состояние и перспектива развития геотермальной энергетики России. – Теплоэнергетика. – 1994. – №2. –С. 15–22.
2. Moskvichtva V.N., Popov A.E. Geothermal Power Plant on the Paratunka River. Geothermic – Special Issue 2/ U.N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources Pizsa. V.2. Pt.2. 1970 –pp. 1567–1571.
3. DiPippo R. Geothermal Power Plants: Principles, Applications and Case Studies. – Oxford OX51GB, UK. – 2005. – 450 с.
4. Васильев В.А., Крайнов А.В., Говорков И.Г. Расчет параметров унифицированной геотермальной энергоустановки на водоаммиачной смеси. – Теплоэнергетика. 1996. – №5. –С. 27–32.
5. Абдулагатов И.М., Алхасов А.Б. Преобразование геотермальной энергии в электрическую с использованием во вторичном конкурсе сверхкритического цикла. – Теплоэнергетика. 1998. – №4. –С. 53–57.
6. Пятничко В.А. Утилизация низкопотенциального тепла в энергетических установках с органическими теплоносителями. – Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. №5. С. 10–14.
7. Ram H., Yahalom Y. Commercially successful large scale binary applications //1988/ GRC Bulletin/ vol.17 №5. –pp 18–23.
8. Перельштейн И.И., Парухин Е.Б. Термодинамические и теплофизические свойства рабочих веществ холодильных машин и тепловых насосов. – М.: Легкая и пищевая промышленность. –1984. – 232 с.

Bibliography (transliterated)

1. Povarov O.A., Tomarov G.V., Koshkin N.G. Sostojanie i perspektiva razvitija geotermal'noj jenergetiki Rossii. – Teplojenergetika. – 1994. – #2. –p. 15–22.
2. Moskvichtva V.N., Popov A.E. Geothermal Power Plant on the Paratunka River. Geothermic – Special Issue 2 U.N. Symposium on the Development and Utilization of Geothermal Resources Rizza. V.2. Pt.2. 1970 –pp. 1567–1571.
3. DiPippo R. Geothermal Power Plants: Principles, Applications and Case Studies. – Oxford OX51GB, UK. – 2005. – 450 p.
4. Vasil'ev V.A., Krajnov A.V., Govorkov I.G. Raschet parametrov unificiro-vannoj geotermal'noj jenergoustanovki na vodoammiachnoj smesi. – Teplojenergetika. 1996. – #5. – p. 27–32.
5. Abdulagatov I.M., Alhasov A.B. Preobrazovanie geotermal'noj jenerгии v jelektricheskuju s ispol'zovaniem vo vtorichnom konkurse sverhkriticheskogo cikla. – Teplojenergetika. 1998. – #4. –p. 53–57.
6. Pjatnichko V.A. Utilizacija nizkopotencial'nogo tepla v jenergeticheskijh ustanovkah s organicheskimi teplonositel'jami. – Jekotehnologii i resursosberezhenie. –2002. #5. p. 10–14.
7. Ram H., Yahalom Y. Commercially successful large scale binary applications 1988 GRC Bulletin vol.17 #5. –rr 18–23.
8. Perel'shtejn I.I., Paruhin E.B. Termodinamicheskie i teplofizicheskie svojstva rabochih veshhestv holodil'nyh mashin i teplovyh nasosov. – М.: Legkaja i pishhevaja promyshlennost'. –1984. – 232 p.

УДК 620.9

Редько А.О.

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ ПАРАМЕТРИ ГЕОТЕРМАЛЬНОЇ ЕЛЕКТРИЧНОЇ
СТАНЦІЇ З БІНАРНИМ НАДКРИТИЧНИМ ЦИКЛОМ**

Наведені результати розрахунково-теоретичного дослідження термодинамічних параметрів надкритичних циклів геотермальних електричних станцій. Численні результати показують підвищення термодинамічної ефективності циклів на 10–13 % при застосуванні фреонів та їх сумішей в якості робочих тіл станцій для температури геотермальної води 100–130 °С.

Red'ko A.O.

**THERMODYNAMIC PARAMETERS OF GEOTHERMAL ELECTRIC POWER
PLANTS WITH A BINARY SUPERCRITICAL CYCLE**

The design-theoretical research results of thermodynamic parameters for supercritical cycles of geothermal electric power plants are presented. The numerical results show the 10–13 % increase of cycles thermodynamic effectiveness with application of the ozone-safe freons and their mixtures as working mediums of plants for the geothermal water temperature of 100–130 °C.

Черкашенко М.В., Крутиков Г.А.

СИНТЕЗ СВОБОДНОПРОГРАММИРУЕМЫХ ПНЕВМОАГРЕГАТОВ

Актуальность работы. При работе пневмоагрегата (ПА) в системе позиционно-го управления требуется высокое быстродействие, точность позиционирования и возможность оперативной перенастройки точек позиционирования. Традиционно, для решения такой задачи используется электропневматический (или электрогидравлический) следящий привод.

Однако, как известно, при использовании этих систем требования высокой точности и высокого быстродействия являются взаимоисключающими, и, чтобы удовлетворить им, необходим синтез корректирующих РС-цепей [1]. К тому же такие системы довольно дорогие и обладают избыточными функциональными возможностями, которые в полной мере раскрываются только в системах контурного управления. Поэтому, актуальным является поиск других путей создания многопозиционных ПА, основанных на использовании дешевой стандартной пневмоаппаратуры и программируемых контроллеров, способных кроме обеспечения заданной точности и быстродействия работать в энергосберегающем режиме.

Цель работы. Разработка стратегии управления, алгоритмов управления, а также наиболее рациональной схемы для высокоточного, свободнопрограммируемого позиционирования рабочего органа ПА.

Основные положения. В условиях позиционного управления наиболее перспективным представляется использование ПА с дискретным управлением, в котором высокое быстродействие достигается за счёт того, что большую часть расстояния между координатами позиционирования ПА проходит, оставаясь разомкнутым, без использования дросселирующих элементов в питающем и выхлопном трактах. Такие ПА, как и классические следящие системы, должны быть снабжены датчиком положения и иметь контур обратной связи, но вместо аналогового сервоклапана, реагирующего на величину и знак рассогласования между входным сигналом и положением рабочего органа (РО), они имеют дискретный пневмораспределитель с ярко выраженной релейной характеристикой и реагируют только на знак функции рассогласования, причём последняя в случае отображения её в фазовой плоскости будет считаться функцией переключения [2].

Многопозиционный ПА, построенный на таких принципах, является более эффективным в системах позиционного управления и значительно более дешевым, чем электропневматические следящие системы. Наиболее рациональным для подобного ПА представляется 3-х этапный режим позиционирования, при котором первые два этапа: разгон и радикальное ("грубое") торможение вплоть до первой остановки РО осуществляются при разомкнутом ПА (траектория 0-1-2 на рис.1), а третий этап представляет собой отслеживание линии переключения, когда один из распределителей (реверсивный) переключается в зависимости от знака функции рассогласования (траектория 2-3- x_z). Причём под рассогласованием здесь понимается более сложная функция координаты РО и его скорости, т.е. некоторая граничная линия в фазовой плоскости и чаще всего это наклонная линия, проходящая через точку позиционирования x_z (рис. 1):

$$U = x_z - x - k_v \cdot V, \quad (1)$$

где U – функция переключения, x – текущая координата РО, v – скорость РО, k_v – коэффициент усиления обратной связи по скорости.

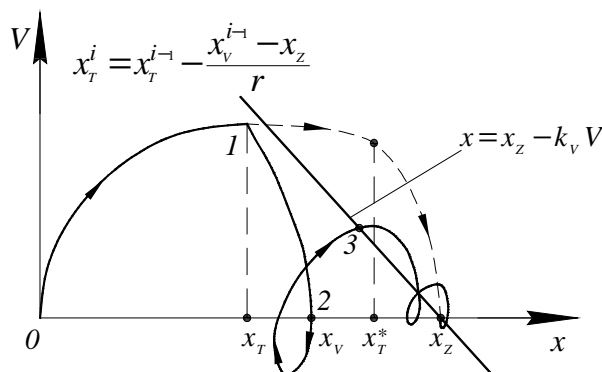


Рисунок 1 – Процесс позиционирования в фазовой плоскости

Подобный режим позиционирования позволяет реализовать стратегию управления, основанную на самообучении (рис. 1), суть которой заключается в том, что в режиме тестирования новая координата грубого торможения x_T^i находится в зависимости от разности $x_v^{i-1} - x_z$, определённой в результате предыдущего опыта:

$$x_T^i = x_T^{i-1} - \frac{x_v^{i-1} - x_z}{r}, \quad (2)$$

где x_T^{i-1} – координата "грубого" торможения, при предыдущем опыте, x_v^{i-1} – координата первой остановки РО при предыдущем опыте, r – коэффициент, который можно выбирать в пределах от 1 до 2.

Такая программа самообучения ведёт в конечном итоге к исключению третьего этапа позиционирования, т.е. достижению оптимального режима позиционирования как по точности позиционирования, так и по быстродействию (пунктирная траектория на рис. 1). Это произойдёт, когда по завершению очередного этапа "грубого" торможения:

$$|x_z - x_v^i| \leq \epsilon, \quad (3)$$

где ϵ – заданная точность позиционирования.

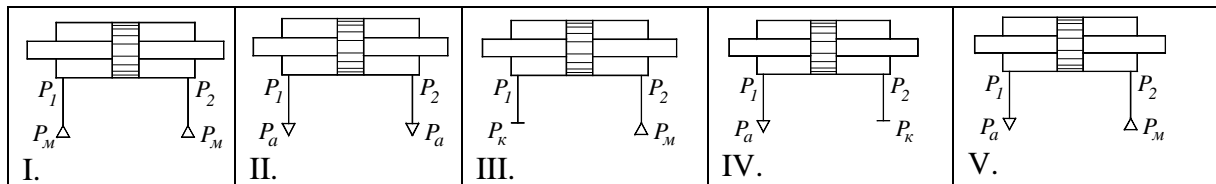
Найденная при подобном тестировании оптимальная координата "грубого" торможения x_T^* запоминается. Переход к третьему этапу позиционирования в эксплуатационном режиме возможен лишь при изменении условий функционирования ПА настолько, что координата позиционирования выйдет за пределы заданной точности.

Первая попытка создания свободнопрограммируемого ПА с режимом самообучения была реализована на пневмосхеме с дроссельным торможением с использованием двухэтапного режима позиционирования и могла эффективно работать лишь при очень малых инерционных нагрузках [3]. К тому же достаточно упрощённый способ формирования условия переключения режимов не давал возможность при самообуче-

нии одновременно оптимизировать переходный процесс и по точности позиционирования и по быстродействию.

Будем решать задачу трёхэтапного процесса позиционирования, опираясь на схемы ПА с торможением (управлением) путём изменения структуры коммуникационных связей, в которых исключается использование каких-либо дополнительных дроселирующих элементов [4].

Таблица 1 – Варианты исходного состояния ПА при движении вправо



Все возможные коммутационные связи в исходном состоянии, при радикальном ("грубом") торможении и при отслеживании линии переключения сведены в таблицы 1, 2 и 3.

Таблица 2 – Варианты "грубого" торможения

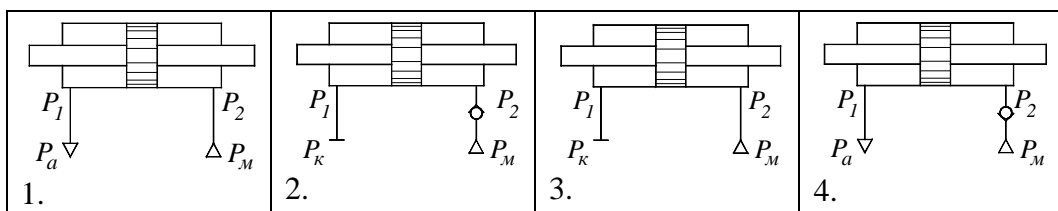
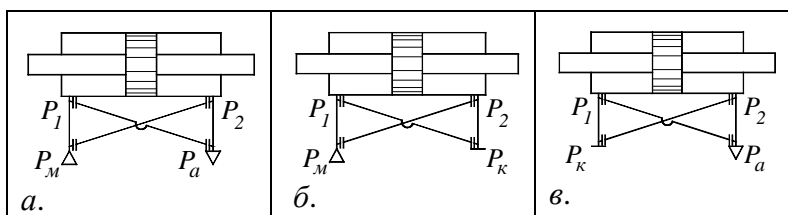


Таблица 3 – Варианты коммутаций при отслеживании линии переключения



Для режима разгона РО оставим только одну коммутационную ситуацию, когда рабочая полость ПА соединена с магистралью, а выхлопная полость – с атмосферой. Для описания коммутационных ситуаций в каждой фазе движения принят следующий порядок: вариант коммутации полостей ПА при исходном состоянии (фиксации) обозначен римской цифрой (см. табл. 1), вариант коммутации полостей ПА при "грубом" (радикальном) торможении обозначен арабскими цифрами (см. табл. 2), а вариант коммутации при отслеживании линии переключения обозначается буквами (см. табл. 3).

Для управления систем гидропневоагрегатов технологического оборудования целесообразно использовать программируемые устройства с принципом управления от микрокоманд и применением стандартной пориционной структуры [5].

В настоящей статье рассматривается отдельно взятый пориционный пневмоагрегат объекта технологического оборудования и способ его реализации.

Аналізуючи таблицю состояний условий работы отдельного универсального пневмоагрегата [6] можно получить систему логических уравнений, описывающих условия его работы в виде:

$$\begin{cases} y_1 = \bar{R} \cdot \bar{T}_3 \cdot y^{III} + \bar{R} \cdot T_3 \cdot p_M + R \cdot p_K \cdot \bar{T}_1 + R \cdot p_M \cdot T_1 \cdot \bar{T}_2; \\ y_2 = \bar{R} \cdot p_K \cdot \bar{T}_1 + \bar{R} \cdot p_M \cdot T_1 \cdot \bar{T}_2 + R \cdot \bar{T}_3 \cdot y^{III} + R \cdot T_3 \cdot p_M. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь y^{III} – введенная внутренняя переменная; $\bar{T}_1, \bar{T}_2, \bar{T}_3, \bar{R}$ – сигналы переключения распределителей; p_M, p_K – различные уровни давления питания.

В уравнениях (4) \bar{R} и R выносим за скобки, а выражения в скобках запишем через введенные внутренние переменные y^I и y^II , тогда $y^I = \bar{T}_3 \cdot y^{III} + T_3 \cdot p_M$; $y^II = p_K \cdot \bar{T}_1 + p_M \cdot T_1 \cdot \bar{T}_2$. Вводя внутреннюю переменную y^{IV} , получим $y^{IV} = p_a \cdot \bar{T}_2 + p_M \cdot T_1 \cdot T_2$.

Применив метод безразмерной декомпозиции [7] для синтеза уравнений:

$$\begin{cases} y^{II} = p_K \cdot \bar{T}_1 + p_M \cdot T_1 \cdot \bar{T}_2; \\ y^{IV} = p_M \cdot T_1 \cdot T_2, \end{cases} \quad (5)$$

где в y^{IV} , $p_a \cdot \bar{T}_2 = 0$, получаем схему универсального модуля, построенную на серийно-выпускаемой отечественной пневмоаппаратуре (рис. 2).

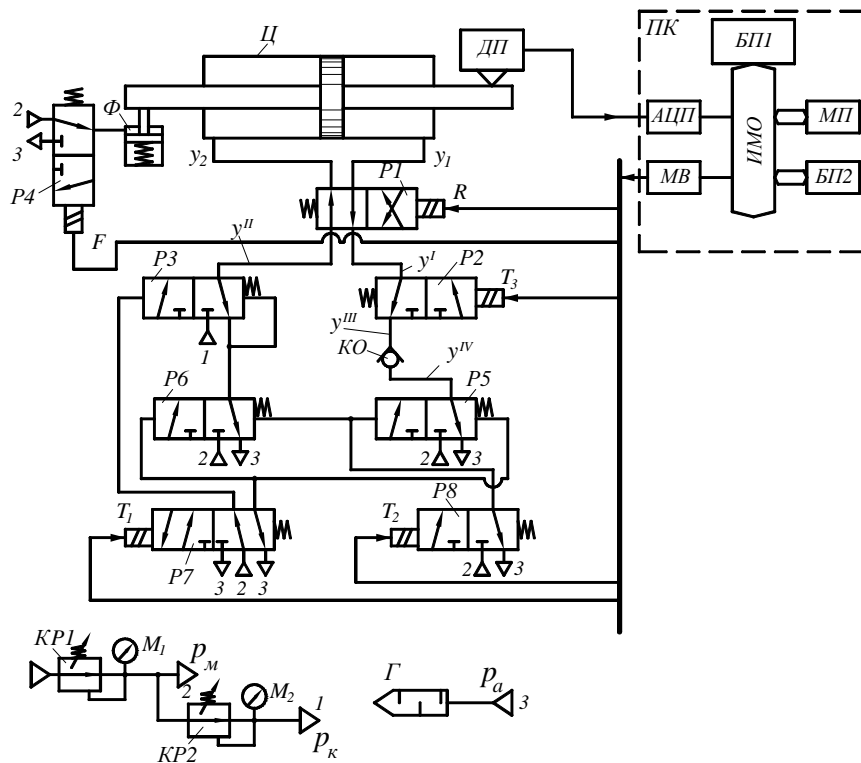


Рисунок 2 – Универсальный пневматический модуль, настроенный с использованием серийно-выпускаемой аппаратуры

На рис. 2 ПК – программируемый контроллер; ДП – датчик положения; БП1 – блок питания интерфейсной магистрали; БП2 – блок питания свободнокомпонуемых модулей контроллера; МП – микропроцессорный модуль; АЦП – аналогово-цифровой преобразователь; МВ – модуль вывода дискретных сигналов; ИМО – интерфейсная магистраль.

На рис. 3 представлена схема универсального пневматического модуля с использованием пневмораспределителя P3 реализующего систему уравнений (5) [8].

Пневматическая часть схемы управления (рис. 3) имеет три уровня давления (p_m – давление на выходе редукционного клапана KP1, близкое к магистральному; p_k – давление, настраиваемое с помощью редукционного клапана KP2; p_a – атмосферное давление). Распределитель P1 обеспечивает отслеживание линии переключения. Распределители P2 и P3 обеспечивают всю необходимую гамму коммутационных ситуаций для каждой из трех фаз движения, а также в фазе фиксации.

При отслеживании линии переключения для повышения устойчивости этого процесса желательно выбирать давление p_k в варианте б (см. табл. 3) близкое к магистральному p_m , а в варианте в – близкое к атмосферному давлению p_a .

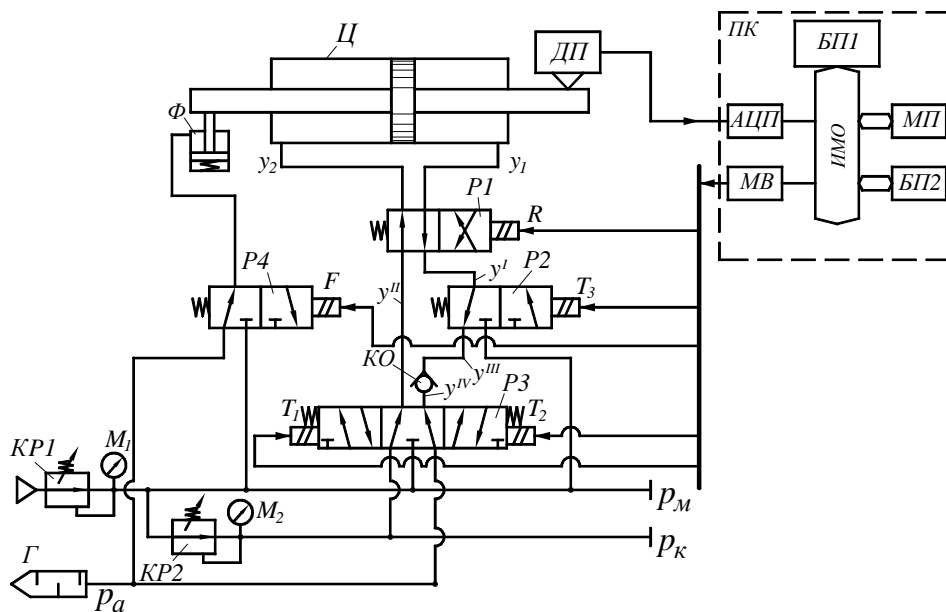


Рисунок 3 – Универсальный пневматический модуль для трех этапного позиционирования на базе 5-ти линейного 3-х позиционного распределителя

Все алгоритмы управления, реализуемые с помощью этого пневматического модуля и представляющие практический интерес, представлены в таблице 4, причем нумерация схем соответствует порядку, изложенному в таблицах 1, 2 и 3.

Наиболее перспективными алгоритмами управления из приведенных в табл. 4 представляются I.2.б, I.3.б, I.2.в, IV.2.в. Причём последний, при определённых условиях эксплуатации, рассматривается как энергосберегающий. Однако, как показали исследования проведенные на ЭВМ, наиболее рациональными при самых разнообразных условиях эксплуатации оказались алгоритмы I.3.б и I.2.б. Проигрывая схемам IV.2.в и I.2.в в энергетических характеристиках, они проявили исключительную "всеядность"

при варіюванні масової навантаження в широких межах, при різних комбінаціях координат позиціонування, виявились найменш чутливими до затримок в часі спрацювання пневморозподільця PI і фіксатора Φ , а також найбільш придатними при роботі в умовах навантаження типу "сухе тертя".

Таблиця 4 – Програма управління пневморозподільцями при різних способах позиціонування

Номер схеми	Фази движенья	T_1	T_2	T_3	R	Номер схеми	Фази движенья	T_1	T_2	T_3	R
I.1.a движение вправо	разгон	1	0	0	0	III.3.б движение вправо	разгон	1	0	0	0
	грубое тормо- жение	1	0	0	1		грубое тормо- жение	0	1	0	0
	отслеж. линии пере- ключе- ния	1	0	0	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$		отслеж. линии пере- ключе- ния	0	1	1	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$
	фикса- ция	1	0	1	0		фикса- ция	0	1	1	0
I.2.б движение вправо	разгон	1	0	0	0	IV.2.в движение вправо	разгон	1	0	0	0
	грубое тормо- жение	0	1	0	0		грубое тормо- жение	0	1	0	0
	отслеж. линии пере- ключе- ния	0	1	1	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$		отслеж. линии пере- ключе- ния	0	0	0	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$
	фикса- ция	1	0	1	0		фикса- ция	0	0	0	0
I.3.б движение вправо	разгон	1	0	0	0	IV.3.в движение вправо	разгон	1	0	0	0
	грубое тормо- жение	0	1	1	0		грубое тормо- жение	0	1	1	0
	отслеж. линии пере- ключе- ния	0	1	1	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$		отслеж. линии пере- ключе- ния	0	0	0	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$
	фикса- ция	1	0	0	0		фикса- ция	0	0	0	0
I.2.в движение вправо	разгон	1	0	0	0	V.1.a движение вправо	разгон	1	0	0	0
	грубое тормо- жение	0	1	0	0		грубое тормо- жение	1	0	0	1
	отслеж. линии пере- ключе- ния	0	0	0	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$		отслеж. линии пере- ключе- ния	1	0	0	$\frac{1 - \text{sign}U}{2}$
	фикса- ция	1	0	1	0		фикса- ция	1	0	0	1

На рис. 4 представлен расчётный переходной процесс, полученный на ЭВМ, при работе ПА со схемой на рис. 3 при алгоритме управления I.3.б.

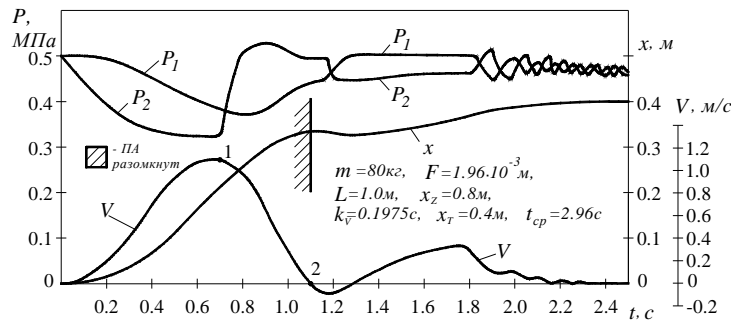


Рисунок 4 – Переходний процес для ПА с алгоритмом І.3.б при первонаочальном процессе позиционирования

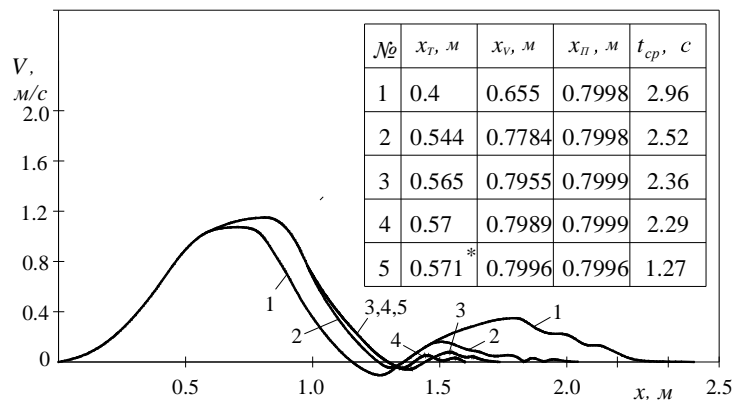


Рисунок 5 – Процесс самообучения ПА при трёхэтапном процессе позиционирования

Показан переходный процесс при первом тестировании, когда координата позиционирования выбирается равной: $x_T = \frac{(x_0 - x_z)}{2}$, где x_0 – начальная координата позиционирования. Абсолютная устойчивость процесса отработки линии переключения в третьей фазе движения РО, который начинается после его первой остановки, позволяет достаточно эффективно произвести тестирование и определить оптимальную координату "грубого" торможения (рис. 5).

Как видно, в результате пяти опытов контроллер автоматически определяет координату радикального торможения x_T^* , добиваясь оптимизации переходного процесса как по быстродействию, так и по точности.

Блок-схема программы микропроцессорного управления ПА с трёхэтапным режимом позиционирования представлен на рис. 6. При реализации первого этапа производится выбор направления движения (условный оператор 1 на блок-схеме), разгон влево или вправо (операторы 6, 17). При достижении координаты торможения, контролируемой оператором 5 или (16), происходит переключение на второй режим – режим радикального или "грубого" торможения (оператор 9). При снижении скорости РО до некоторой малой величины ϵ_v (условная нулевая скорость) с помощью условных операторов 7 и 14 и оператора 15 происходит запоминание координаты остановки РО (x_v^{i+1}).

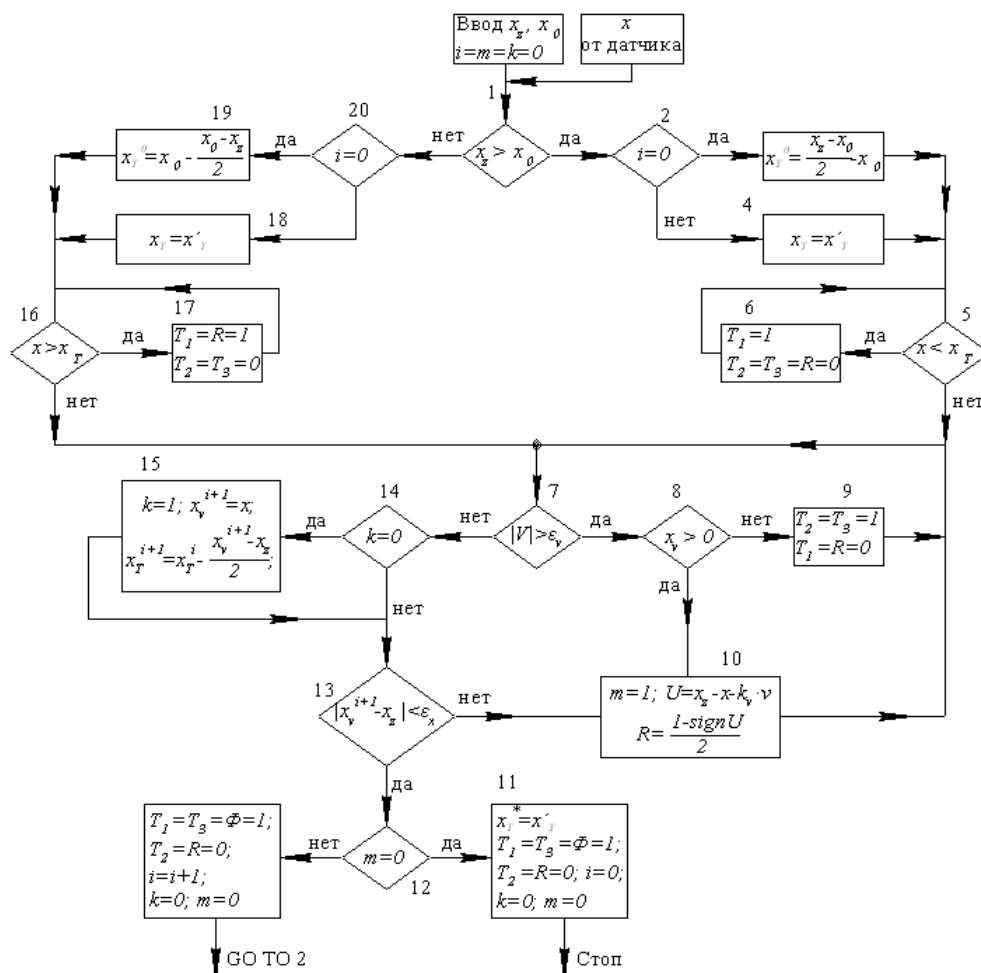


Рисунок 6 – Блок-схема программы управления ПА с трёхэтапным процессом позиционирования и самообучением для варианта I.3.б

Если это была первая остановка после торможения ($k = 0$), то с помощью оператора 15 произойдёт вычисление ошибки $x_v^{i+1} - x_T$ и корректировка координаты торможения x_T . С помощью условного оператора 13 произойдёт сравнение ошибки остановки РО ($x_v^{i+1} - x_T$) с заданной точностью позиционирования ϵ . Если ошибка больше заданной, то начинается третий этап позиционирования, при котором вычисляется функция переключения U и производится управление реверсным распределителем PI (сигнал R) в зависимости от знака функции U (оператор 10). Таким образом, происходит отслеживание линии переключения и компенсация вносимых в систему первичных ошибок.

Оптимальная координата торможения x_T^* будет определена, если после $i + 1$ опыта в результате фиксации в блоке 15 координаты первой остановки x_v^{i+1} будут положительно пройдены тесты 12 и 13.

Вывод

Предложенная структура ПА с рациональной программой управления распределителями даёт возможность эффективно реализовать стратегию управления многопозиционным ПА с режимом самообучения, которая решает задачу оптимизации процес-

са позиціонування як по точності, так і по швидкодії. Виділені також алгоритми управління (IV.2.в і I.2.в), які забезпечують режим енергозбереження при роботі подібних ПА. Економічною цілювартною комбінацією дешевої стандартної пневмоапаратури з доступними в даний час програмованими засобами управління робить такі методи дискретного управління ПА всі більш востребованими.

Литература

1. Електрогидравлические следящие системы. Под. ред. В.А. Хохлова. – М.: Машиностроение.– 1971. – 432 с.
2. Техническая кибернетика. Теория автоматического управления. Книга 1. Под ред. В.В. Солодовникова. – М: Машиностроение.– 1969.– 768 с.
3. Крейнин Г.В., Солнцева К.С., Франк В., Умбрихт А. Исследование позиционного пневматического привода // *Машиноведение*.– 1989.– №4.– с. 74–79.
4. Крутиков Г.А., Кудрявцев А.И., Пекарь Л.А. К вопросу выбора способа торможения пневмоприводов с большими присоединёнными массами // *Пневматика и гидравлика. Приводы и системы управления*. – М.: Машиностроение.– 1987– вып. 13 – с. 51–58.
5. Черкашенко М.В., Юдицкий С.А. Автоматизация программирования микропроцессорных контроллеров для управления системами гидро- и пневмоприводов.– М.:ВНИИТЭМР.– 1990.– 36 с.
6. Крутиков Г.А., Вурье Б.А. Выбор оптимального управления релейным многопозиционным пневмоприводом // *Автоматизация и современные технологии*.– М.: Машиностроение.– 1995.– №9.– с. 5–10.
7. Cherkashenko M. Synthesis of schemes of hydraulic and pneumatic automation // *5 International Fluid Power Symposium in Aachen, Germany. March 2006 –Fundamentals, V1*. – p. 147–154.
8. Черкашенко М.В. Анализ многовыходных схем гидропневмоавтоматики // *Інтегровані технології та енергозбереження*.– 2005.– №4.– с. 120–125.

Bibliography (transliterated)

1. Jelektrogidravlicheskie sledjashhie sistemy. Pod. red. V.A. Hohlova. – М.: Mashinostroenie.– 1971. – 432 p.
2. Tehnicheskaja kibernetika. Teorija avtomaticheskogo upravlenija. Kniga 1. Pod red. V.V. Solodovnikova. – М: Mashinostroenie.– 1969.– 768 p.
3. Krejnin G.V., Solnceva K.S., Frank V., Umbriht A. Issledovanie pozicionnogo pnevmaticheskogo privoda *Mashinovedenie*.– 1989.– #4.– p. 74–79.
4. Krutikov G.A., Kudrjavcev A.I., Pekar' L.A. K voprosu vybora sposoba tormozhenija pnevmoprivodov s bol'shimi prisoedinjonnymi massami *Pnevmatika i gidravlika. Privody i sistemy upravlenija*. – М.: Mashinostroenie.– 1987– vyp. 13 – p. 51–58.
5. Cherkashenko M.V., Judickij S.A. Avtomatizacija programmirovanija mikroprocessornyh kontrollerov dlja upravlenija sistemami gidro- i pnevmoprivodov.– М.:VNIITJeMR.– 1990.– 36 p.
6. Krutikov G.A., Vur'e B.A. Vybor optimal'nogo upravlenija relejnym mnogo-pozicionnym pnevmoprivodom *Avtomatizacija i sovremennye tehnologii*.– М.: Mashinostroenie.– 1995.– #9.– p. 5–10.

7. Cherkashenko M. Synthesis of schemes of hydraulic and pneumatic automation 5 International Fluid Power Symposium in Aachen, Germany. March 2006 –Fundamentals, V1. – p. 147–154.

8. Cherkashenko M.V. Analiz mnogovyhodnyh shem gidropnevmoavtomatiki Integrovani tehnologii ta energozberezhenja.– 2005.– #4.– p. 120–125.

УДК 621.05

Черкашенко М.В., Крутиков Г.А.

СИНТЕЗ ВІЛЬНОПРОГРАМОВАНИХ ПНЕВМОАГРЕГАТІВ

Запропонована структура пневмоагрегата (ПА) з раціональною програмою керування розподільниками, яка дає можливість ефективно реалізувати стратегію керування багатопозиційним ПА з режимом самонавчання, що розв’язує задачу оптимізації процесу позиціонування як за точністю, так і за швидкістю.

Cherkashenko M.V., Krutikov G.A.

SYNTHESIS OF IS FREE PROGRAMMED PNEUMOAGGREGATES

The structure of the pneumoaggregate (PA) with the rational control program of distributors which gives the Possibility to realize effectively the control strategy a multiposition PA with a condition of self-training which solves optimization problem of the process positioning both behind exactitude, and behind speed is offered.

«ИНТЕГРИРОВАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЕ»

Ежеквартальный научно-практический журнал

Редколлегией к опубликованию принимаются статьи по следующим научным направлениям:

- ✓ энергетика и энергосбережение; энерготехнология энергоемких отраслей промышленности; нетрадиционная энергетика; ресурсосбережение; энергетика и окружающая среда;
- ✓ теплоиспользующие установки; моделирование процессов промышленного оборудования; процессы и аппараты различных отраслей промышленности (химической, пищевой, мед. оборудования и проч.);
- ✓ применение ЭВМ в технологических процессах; автоматизированные системы управления и обработки информации;
- ✓ тепло- и массообменные процессы и оборудование специальной техники; тепловые процессы и криогенное оборудование медицинского назначения;
- ✓ электроэнергетика; оборудование электростанций и передача электроэнергии;
- ✓ экономические аспекты энергетики и промышленной экологии; коммерческий инжиниринг, реинжиниринг и технологический менеджмент,

а также другим направлениям, на стыке различных отраслей знаний.

Материалы к опубликованию в каждый последующий номер принимаются до 20 числа последнего месяца предыдущего квартала. Рукописи авторам не возвращаются.

Материал должен быть подготовлен на IBM-совместимом компьютере и распечатан в 2-х экземплярах. К материалам должен прилагаться диск CD-R или CD-RW со статьей, набранной в редакторе текстов MS Word for Windows версий 97, XP, 2000 или 2003.

К статье необходимо приложить экспертное заключение о возможности опубликования материалов в открытой печати и рецензию доктора наук по профилю подаваемой статьи.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ СТАТЬИ:

Размер бумаги А4 (210x297 мм); левое и правое поля – 25 мм, верхнее и нижнее – 30 мм; рекомендуемый шрифт Times New Roman Суг; размер шрифта – 10; межстрочный интервал – 1.

ПОРЯДОК РАЗМЕЩЕНИЯ МАТЕРИАЛА:

- непосредственно под верхней границей слева БОЛЬШИМИ БУКВАМИ печатается УДК статьи;
- пропустив одну строку, по центру печатаются инициалы и фамилии авторов;
- пропустив одну строку, по центру полужирным шрифтом БОЛЬШИМИ БУКВАМИ печатается название статьи;
- пропускается одна строка и с абзаца (1,25 см) печатается основной текст, отформатированный по ширине страницы;
- перед и после формул и уравнений должно быть расстояние в одну пустую строку до текста с интервалом 1;
- формулы и уравнения должны быть выровнены по центру;
- номера формул и уравнений выровнены по правому краю;
- размер шрифта формул и уравнений для основного текста – 12 пт.;
- рисунки, схемы и графики должны быть выполнены в черно-белом изображении;
- пропустив одну строку, следует список литературы, оформленный в соответствии с требованиями ДСТУ;
- в конце статьи на украинском (русском – для статьи на украинском языке), русском и английском языках должны быть напечатаны УДК, авторы, название и аннотация.

РЕДКОЛЛЕГИИ

Украина, 61002,
Харьков-2, ул. Фрунзе, 21,
НТУ «ХПИ», редколлегия журнала
«Интегрированные технологии и энергосбережение»,
секретарю редколлегии Горбунову К.А.
Тел. (057) 707-69-58.
(057) 707-61-99
Email: sita_gor@mail.ru

СТАТЬИ, ОФОРМЛЕННЫЕ НЕ В СООТВЕТСТВИИ С ПРАВИЛАМИ,

РЕДКОЛЛЕГИЕЙ НЕ РАССМАТРИВАЮТСЯ

**НА ЖУРНАЛ ОТКРЫТА ПОДПИСКА
В ПОЧТОВЫХ ОТДЕЛЕНИЯХ УКРАИНЫ**

ПОДПИСНОЙ ИНДЕКС 22786