

чилась в 1,5...2 раза и составила 4...6 МПа, что удовлетворяет требованиям производства, согласно которым они не должны разрушаться при загрузке в печь.

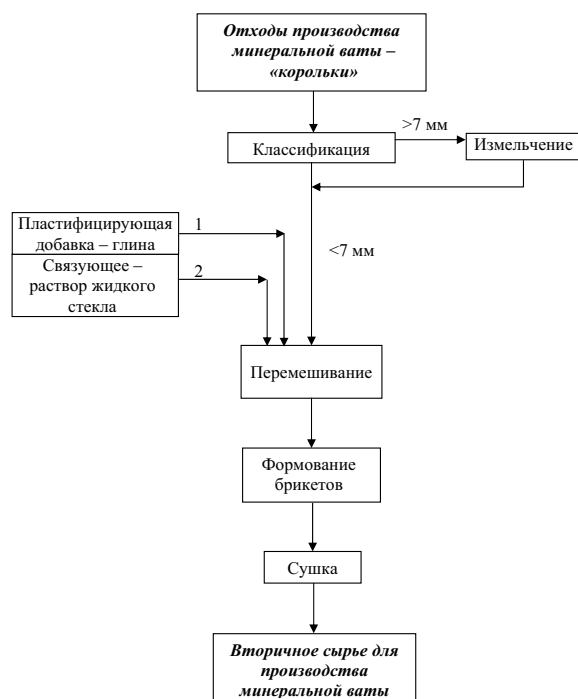


Рис. 6. Схема утилизации отходов производства минеральной ваты

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горяинов К.Э., Горяинова С.К. Технология теплоизоляционных материалов. — М.: Стройиздат, 1982. — 376 с.
2. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. — М.: Металлургия, 1983. — 176 с.
3. Равич Б.М. Брикетирование руд и рудно-топливных шихт. — М.: Недра, 1968. — 122 с.

В результате проведенных исследований был установлен состав рабочей смеси и основные технологические параметры процесса формования:

- состав рабочей смеси: "корольки" : глина : жидкое стекло = 8,33 : 1,25 : 0,42;
- давление прессования – 100...130 МПа;
- сушка обдувом "горячим" воздухом при температуре 200...250 °С;
- время сушки – 10...15 мин.

В работе предложена технологическая схема формования "корольков" (рис. 6), согласно которой "корольки" из расходного бункера поступают на классификатор. Фракция с размером частиц менее 7 мм направляется на приготовление рабочей смеси, а куски размером более 7 мм поступают на измельчение. В смеситель дозатором подаются "корольки", глина и раствор жидкого стекла. Время перемешивания составляет 6...8 мин. Приготовленная таким образом рабочая смесь подается в расходный бункер валкового пресса. Спрессованные брикеты из пресса поступают на сетчатый конвейер конвективной сушилки. Для сушки брикетов используются дымовые газы, отводимые от вагранки с температурой не более 250 °С. Высушенные брикеты поступают в емкость для сбора готовой продукции.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложен способ утилизации "корольков", позволяющий использовать их в качестве вторичного сырья в технологии производства минеральной ваты.

4. Вакалова Т.В., Хабас Т.А., Эрдман С.В., Верещагин В.И. Практикум по основам технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. — Томск: Изд-во ТПУ, 1999. — 169 с.
5. Китайцев В.А. Технология теплоизоляционных материалов. — М.: Гос. изд-во литературы по строительству, архитектуре и строительным материалам, 1959. — 352 с.

УДК 546.831.4

## СИНТЕЗ И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ТОНКОПЛЕНОЧНОЙ И ДИСПЕРСНОЙ СИСТЕМЫ $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$

В.В. Козик, Л.П. Борило, В.Ю. Бричкова

Томский государственный университет  
E-mail: anton\_br@rambler.ru

Синтезированы пленки  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  с содержанием оксида фосфора до 20 %, изучены свойства пленкообразующих растворов и свойства двойных оксидов.

Тонкопленочные материалы применяют в быстро развивающихся областях электронной техники, светотехнической промышленности, строительной индустрии. Свойства тонкопленочных материалов отличаются от свойств материалов в массивном

состоянии. Это связано с тем, что для таких систем существенным является отношение площади поверхности к объему твердого тела, то есть сказывается так называемый фактор дисперсности (наноструктурный фактор) [1]. Немаловажным фактором для

тонкопленочных материалов является также гетерогенность, или многофазность, указывающая на наличие межфазной поверхности и поверхностных эффектов, связанных в первую очередь с поверхностью подложки, которая оказывает структурирующее действие на формирование пленки [2].

Кремнеземистый фосфат, кубическая или псевдокубическая фаза  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ , представляет собой высокоогнеупорный материал. Эта система интересна тем, что ее компоненты и бинарные смеси, близкие к ним по составу, легко образуют стекла, тогда как их соединения легко кристаллизуются. В структуре  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  элементарная ячейка представлена редкой координацией  $[\text{SiO}_6]$ . Она аналогична  $\alpha$ -кristобалиту и поэтому способствует кристаллизации кремнезема из расплавов метафосфата натрия [3].

Целью данной работы являлось получение тонких пленок  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  из пленкообразующих растворов (ПОР), а также установление взаимосвязи между условиями получения и физико-химическими свойствами тонкопленочных и дисперсных систем на основе  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ .

#### Экспериментальная часть

Тонкие пленки двойных оксидов  $\text{SiO}_2$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  получали золь-гель методом путем осаждения из спиртовых растворов ПОР на основе тетраэтоксилана с добавлением фосфорной кислоты на подложках из кремния и стекла методом центрифугирования со скоростью вращения центрифуги 2000...3000 об/мин. Формирование пленок проводили в два этапа температурной обработки в атмосфере воздуха: при 333 К (1 ч) и 873 К (30 мин).

Физико-химические процессы в ПОР изучали методами вискозиметрии (ВПЖ-2), процессы, протекающие при формировании пленок, – методами дифференциально-термического, ИК-спектроскопического и масс-спектрометрического анализов. Свойства полученных пленок изучали эллипсометрически (ЛЭФ-3М).

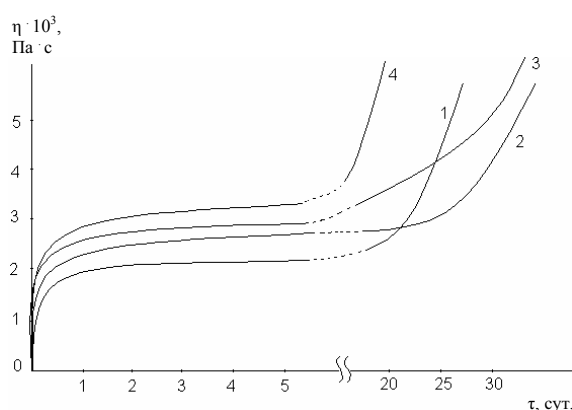
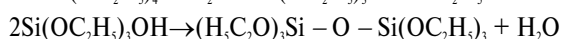
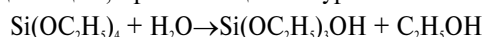


Рис. 1. Зависимость вязкости ПОР на основе тетраэтоксилана от времени старения при концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : 1) 0; 2) 59,6; 3) 134; 4) 224 ммоль/л

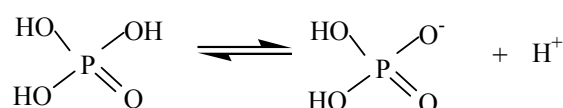
Получение пленок из растворов основано на способности исходных веществ вступать в реакцию гидролитической поликонденсации и образовывать коллоидные растворы. При этом происходит увеличение массы частиц и, следовательно, изменение вязкости растворов. Важной в технологическом плане является стабильность вязкости ПОР во времени. По экспериментально найденной взаимосвязи между вязкостью и временем хранения растворов можно судить о возможности их использования для получения пленок. На рис. 1 приведены кинетические кривые изменения вязкости ПОР на основе тетраэтоксилана, содержащих фосфорную кислоту, концентрацию которой изменяли от 0 до 224 ммоль/л.

Свежеприготовленный раствор тетраэтоксилана в водноспиртовой смеси еще не является пленкообразующим и при нанесении его на подложку испаряется без остатка. Образование пленки происходит только после 2-х сут. созревания раствора. Вязкость системы в это время меняется резко (рис. 1, 1-ая кривая) в результате гидролиза и поликонденсации, протекающим по уравнениям:

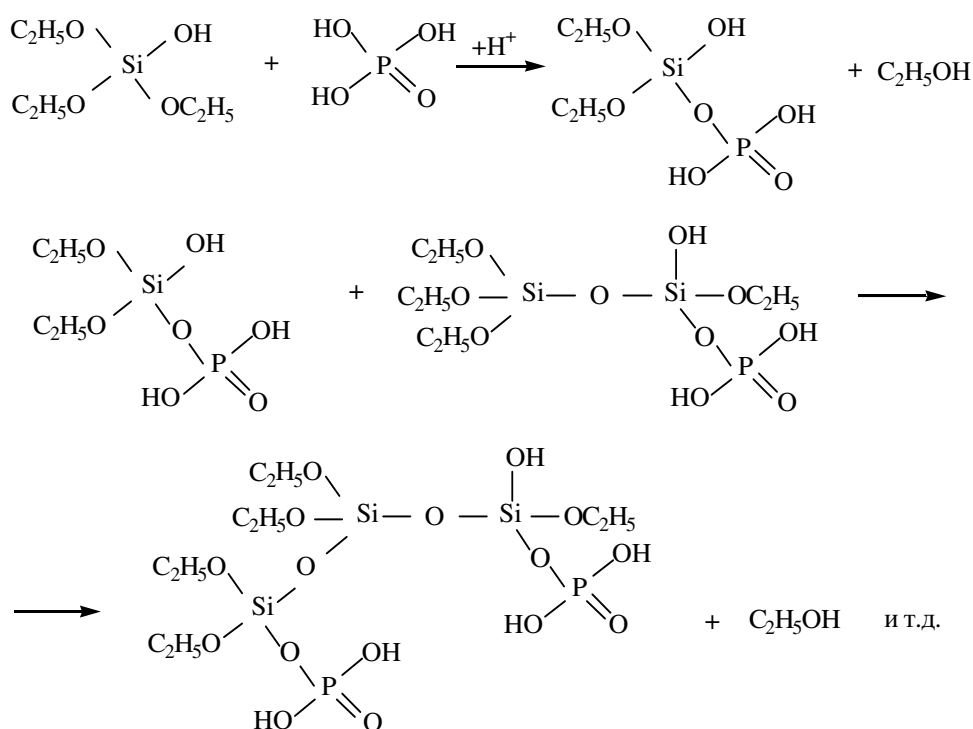


По истечении 2-х сут. процессы в ПОР замедляются, и вязкость меняется медленно. Реакции гидролиза и поликонденсации продолжают, но протекают с очень малой скоростью в связи с пространственными затруднениями. После накопления в растворе три- и тетраилоксанов с концевыми группами -ОН вязкость начинает увеличиваться вследствие процессов циклизации силоксанов, обусловленных подвижностью связи Si-O. Раствор через некоторое время из золя превращается в гель. При этом пленки из таких растворов получаются неравномерными и часто отслаиваются, что делает их непригодными для использования.

При введении в систему  $\text{H}_3\text{PO}_4$  стабилизация реологических свойств ПОР происходит в течение одних суток, что объясняется ускорением процессов гидролиза и конденсации за счет увеличения кислотности среды. В то же время, временная область пригодности ПОР для получения пленок расширяется (рис. 1, 2-ая кривая). Это связано с тем, что пространственные затруднения, создаваемые объемистыми анионами  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  (реже  $\text{PO}_4^{3-}$ ), препятствуют циклизации силоксанов. Фосфорная кислота является довольно-таки сильной кислотой по первой ступени диссоциации ( $\text{p}K_1=2,12$ ):

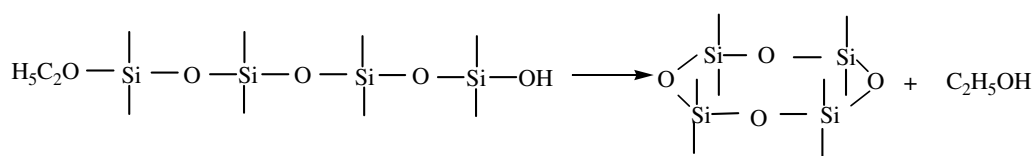


Образующийся анион нуклеофильно замещает этокси- или гидроксогруппу силоксана по  $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму:

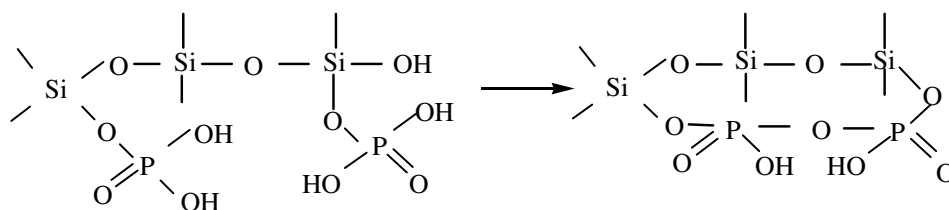


В случае высокой концентрации фосфорной кислоты пространственные затруднения имеют малую значимость по сравнению с ее катализирующим действием и, как следствие этого, – происходит резкое увеличение вязкости на относительно ранних этапах созревания ПОР и гелеобразование в растворе (рис. 1, кривые 3, 4).

При нанесении ПОР на подложку по данным весового анализа происходит уменьшение массы пленки в течение 15...20 мин ( $T=298\text{ K}$ ). Очевидно, сначала с поверхности улетучивается растворитель, а затем происходит циклизация полиорганосилоксанов. В системе, не содержащей  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , имеет место следующий процесс циклизации силоксанов:



В присутствии  $\text{H}_3\text{PO}_4$  анионы  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  встраиваются в каркас образующегося цикла:



Данные термического (рис. 2), ИК-спектроскопического и масс-спектрометрического (табл. 1, 2) анализов, проведенных для пленок и высушенных порошков ПОР, показывают, что процесс образования  $\text{SiO}_2$  происходит в три стадии.

Первая стадия идет в температурном интервале 298...473 К, связанным с испарением воды в результате образования конденсированных силанольных групп (конденсация по -ОН группам) с поверхности пленок и частиц порошка полисилоксанов. На второй стадии (температурный интервал 473...823 К) отщепляется этиловый спирт и уксусная кислота, образующаяся в процессе окисления объемных этоксигрупп.

Таблица 1. Газовыделение при ступенчатом прогреве ПОР по данным масс-спектров

Газообразный продукт	$\text{C} \cdot 10^{-3}$ , мас. % (при различных температурах прогрева, К)					
	333	373	473	573	673	873
$\text{H}_2\text{O}$	0	7532	1250	5600	140	0
$\text{CO}_2$	0	0	0	0	3	52
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	1400	180	58	620	110	0
$\text{CH}_3\text{COOH}$	63	0,8	0	39	14	0,8
$\text{C}_x\text{H}_y$	0	0	0	0	39	4

На третьей стадии (823...973 К) происходит сгорание продуктов термоокислительной деструкции полисилоксанов и образование  $\text{SiO}_2$ .

**Таблица 2.** Отнесение полос ИК-спектров пленок, полученных из ПОР при различных температурах прокаливания

Колебания (тип)	Наличие полос в ИК-спектрах, см <sup>-1</sup> (при различных температурах, К)					
	298	333	373	473	573	773
$\text{H}-\text{O}-\text{H}$ $\text{Si}-\text{O}-\text{H}$	-	3550	3660	3680	-	-
Валентные $\text{CH}_2$ ; $\text{CH}_3$	2995 2870	2995 2865	2935	2935	2935	-
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{O} \\ / \\ \text{H} \end{array}$	-	1640	1640	1640	1640	-
Деформационные $\text{CH}_2$ ; $\text{CH}_3$	1455 1400	1455 1400	-	-	-	-
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	1175 1090	1090	1095	1100	1100	1100
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \backslash \\ \text{O} \\ / \\ \text{Si} \end{array}$	-	960	-	-	-	-
$\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$	800 600	800 600	800 600	800 600	800	800
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \backslash \\ \text{Si} \\ / \\ \text{O} \end{array}$	465	460	460	460	460	460

Сравнительный анализ процессов формирования  $\text{SiO}_2$  в объемной фазе и в тонком слое приведен в табл. 3.

Результаты показывают, что процессы в тонком слое энергетически выгоднее, протекают быстрее и при более низких температурах. Это обусловлено размерными эффектами, связанными с малой толщиной пленки, а также влиянием поверхности подложки, что сказывается на лимитирующей стадии процесса формирования пленок.

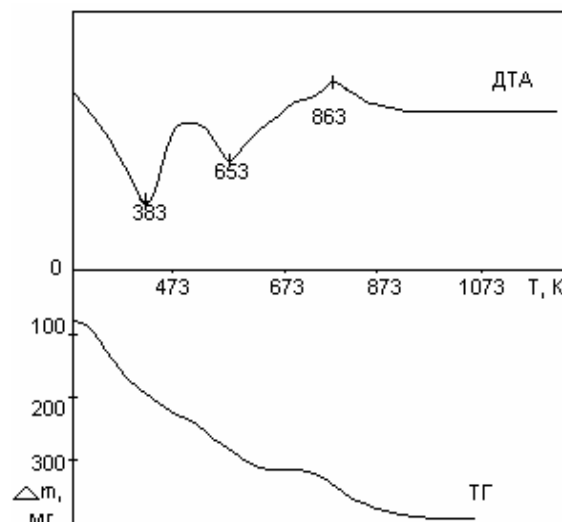
Для первой стадии процесса получения порошка  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  были рассчитаны кинетические параметры. Энергия активации  $E_a$  составила 15,4 кДж/моль, что говорит об облегчении процессов удаления молекул воды по сравнению с чистой системой вследствие ослабления межмолекулярных связей. На начальной стадии созревания ПОР с увеличением содержания  $\text{H}_3\text{PO}_4$  получают более тонкие пленки. С увеличением времени хранения ПОР повышение концентрации  $\text{H}_3\text{PO}_4$  приводит к образованию более толстых пленок, что согласуется с данными реологических исследований.

В свою очередь, повышение степени структурирования ПОР при увеличении времени его созре-

**Таблица 3.** Кинетические параметры получения порошка  $\text{SiO}_2$  (по данным дифференциально-термического анализа)

Стадии формирования	Порошок $\text{SiO}_2$				Пленка $\text{SiO}_2$			
	Тинтерв, К	Степень превращ., %	Относит. скорость процесса, г/мин	$E_a$ , кДж/моль	Тинтерв, К	Степень превращ., %	Относит. скорость процесса, г/мин	$E_a$ , кДж/моль
1	298...473	33,0	6,3	41,4	298...423	20,5	3,2	10,4
2	473...823	29,5	6,2	51,8	423...673	59,5	2,9	16,0
3	823...973	37,65	7,9	68,5	673...773	20	3,4	17,4

вания приводит к уменьшению показателя преломления получаемых из них пленок (табл. 4).



**Рис. 2.** Дериватограмма высушенного при  $T=333$  К ПОР

**Таблица 4.** Изменение оптических свойств пленок ( $d$  — толщины;  $n$  — показателя преломления) в зависимости от состава и времени созревания ПОР

Содержание $\text{P}_2\text{O}_5$ , %	Оптические свойства пленок			
	$d$ , нм		$n$	
	4 дня	21 день	4 дня	21 день
0	-	204,32	-	1,346
5	161,53	187,30	1,481	1,412
10	121,91	184,33	1,485	1,418
15	133,52	197,11	1,497	1,408
20	141,52	214,22	1,495	1,468
25	84,45	247,70	1,487	1,413
30	72,79	-	1,469	-

### Выводы

Синтезированы пленки  $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$  с содержанием оксида фосфора от 0 до 20 %, установлены их оптические свойства и изучены закономерности в изменении реологических свойств ПОР. Проведен сравнительный анализ процессов формирования  $\text{SiO}_2$  в объемной фазе и в тонком слое.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Козик В.В., Борило Л.П., Турецкова О.В., Шульпеков А.М. Тонкопленочные композиционные материалы на основе SiO<sub>2</sub> и оксидов PЗЭ // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2002. — Т. 4. — № 3. — С. 231–235.

2. Борило Л.П. Тонкопленочные неорганические наносистемы. — Томск: Изд-во Том. ун-та, 2003. — 134 с.

3. Эйтель В. Физическая химия силикатов. — М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. — 1056 с.

УДК 621.1.016

## УТОЧНЕННАЯ МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОПТИМАЛЬНОГО ДИАМЕТРА ГАЗОПРОВОДА

С.В. Голдаев

Томский политехнический университет  
Тел.: (382-2)-56-40-10

*Предложена уточненная методика расчета оптимального диаметра газопровода, в которой учтена зависимость коэффициента гидравлического сопротивления от диаметра трубы и режима движения газа. Показано, что приближенная методика, предполагающая постоянным упомянутый коэффициент, дает на 10...12 % завышенные значения оптимального диаметра и на 2...3 % — суммарные затраты на строительство и эксплуатацию газопровода.*

Доставка и распределение природного газа потребителям (промышленным, энергетическим, бытовым) требуют больших затрат денежных и материальных средств, в том числе одного из наиболее дефицитных видов проката — труб. Поэтому снижение стоимости и металлоемкости систем газоснабжения имеет важное значение [1]. При транспортировке газа по трубам преодолеваются гидравлические сопротивления, на что тратятся определенные энергетические затраты. Кроме того, поддержание газопровода в рабочем состоянии вызывает дополнительные издержки [2]. В связи с этим возникает необходимость расчета оптимальных значений диаметра газопровода  $D_{оп}$  для транспортировки заданного количества газа.

Цель работы заключалась в том, чтобы на основе предложенного уточненного метода расчета  $D_{оп}$  определить погрешность известного приближенного алгоритма [3].

Предполагались известными следующие исходные данные: молекулярная масса перекачиваемого газа (метан, пентан и т.п.)  $M$ ; его объемный расход при нормальных физических условиях  $V_0$ , м<sup>3</sup>/с; длина горизонтального газопровода  $L$ , м; КПД насоса  $\eta_n$ , передачи  $\eta_p$ , двигателя  $\eta_d$ . Стоимости: электроэнергии  $Ze$ , за 1 кВт·ч, амортизации  $Za_1$  и эксплуатации трубопровода  $Zr_1$  руб. в год на 1 м длины и 1 м диаметра.

В приближенной методике принималось, что коэффициент трения постоянен и равен  $\lambda_p$ , и что потери на местные сопротивления составляют  $k_m$  ( $k_m < 1$ ) от потерь на трение [3]. Такое допущение, использованное в [3], объясняется, вероятно, тем, чтобы вычисления не были итерационными. Как подчеркивается в [1], гидравлический расчет газопроводов следует выполнять с учетом зависимости коэффициентов гидравлического сопротивления от режима движения газа (ламинарный, переходный, турбулентный).

Расчет выполнялся для условной температуры  $T$ . Принималось (с последующей проверкой), что падение давления в трубопроводе невелико, и среднее давление примерно равно атмосферному.

Как известно [1], процесс оптимизации состоит из следующих операций: 1) составление целевой функции (ЦФ) и 2) отыскание значений параметров, при которых ее значение будет экстремальным.

Использовался экономический критерий оптимальности, учитывающий приведенные затраты. Суммарная годовая стоимость газопровода как функция диаметра  $D$ , выражалась уравнением [3]

$$E_s = B / D^5 + (Za_1 + Zr_1)LD, \\ B = Ze_n(1 + k_m)(\lambda_p / 2)L \cdot r_g(4V / \pi)^2, \quad (1)$$

где  $r_g$ ,  $V$  — плотность газа и объемный расход газа;  $Ze_n$  — стоимость электроэнергии с учетом продолжительности эксплуатации газопровода в течении года.

С использованием аналитического условия минимума ЦФ ( $\partial E_s / \partial D = 0$ ,  $\partial^2 E_s / \partial D^2 > 0$ ), в [3] получено выражение для оптимального значения диаметра газопровода

$$D_{оп} = [5B / (Za_1 + Zr_1)L]^{1/6}. \quad (2)$$

Уточненный метод расчета основывался на том, что коэффициент сопротивления являлся функцией от  $D$  и вычислялся следующим образом [4].

Для труб круглого сечения при ламинарном режиме течения газа (критерий Рейнольдса  $Re < 2300$ ) —

$$\lambda_{lm} = 64 / Re, \quad Re = 4\rho V / (\mu D), \quad (3)$$

где  $\mu$  — коэффициент динамической вязкости.

При турбулентном режиме течения ( $Re > 2300$ ) для шероховатых труб —

$$\lambda_{tb} = 0,11(k_{э} / D + 68 / Re)^{0,25}, \quad (4)$$