

8. Jaeger W., Wendler U., Lieske A., Bohrisch J. Novel modified polymers with permanent cationic groups. *Langmuir* **15**, 4026-4032 (1999).

9. Bohrisch J., Schimmel T., Engelhardt H., Jaeger W. Charge interaction of synthetic polycarboxybetaines in bulk and solution // *Macromolecules* **35**, 4143-4149 (2002).

10. Koetz J., Hahn M., Philipp B. Synthese, charakterisierung und symplexbildung von polyampholyten aus ungesattigten dicarbonsaure und allylaminderivaten. 3. Mitt.: Symplexbildung mit polyampholytischen aus maleinaure und allylaminderivaten // *Acta Polym.* **40**, 401-404 (1989).

11. Merle Y. Synthetic polyampholytes. 5. Influence of nearest-neighbor interaction on potentiometric curves // *J. Phys. Chem.* **91**, 3092-3098 (1987).

12. Schott H. Shifts in the apparent ionization constant of the carboxylic acid groups of gelatine // *J. Pharm. Sci.* **74**(12), 1317-1321 (1985).

13. Лебедев В.С., Логинова Н.Н., Гавурина Р.К. Влияние цис- и транс-конфигураций этилен-1,2-дикарбоксикислот на свойства их сополимеров с 2-метил-5-винилпиридин // *Высокомол. соед.* **6**, 1174-1180 (1964).

14. Huheey J.E. *Inorganic Chemistry*, New York: Harper and Row, 1972.

15. Ehrlich G., Doty P. Macro-ions. III. The solution behavior of a polymeric ampholyte // *J. Am. Chem. Soc.* **76**, 3764-3777 (1954).

16. Кудайбергенов С.Е., Шайхутдинов Ш.Ш., Рафиков С.Р., Бектуров Е.А. О гидродинамических свойствах амфотерных сополимеров // *Доклады АН СССР*, **246**(1), 147-149 (1979).

17. Higgs P.G., Joanny J.F. Theory of polyampholyte solutions // *J. Chem. Phys.* **94**(2), 1543-1554 (1991).

Резюме

Интас-Арал 1033 жобасы аясында Арал өңірінің минералданған жерасты және теңіз суын тұзсыздандыруға қабілетті арнайы бейімделген амфотерлі гидрогелдік материалдар жасалған.

Сызықтық және тігілген полиамфолиттер тұзды сулы ерітіндіде антиполиэлектрлиттік қасиет көрсетеді, яғни изоэлектрлік нүктенің маңында полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесі тұз концентрациясының өсуіне қарай айтарлықтай артады. Бұл нәтижелерді қарама-қарсы зарядтар арасындағы ішкі және молекулааралық байланыстардың ыдырауымен түсіндіруге болады. Әр түрлі тұздардың сызықтық және тігілген полиамфолиттердің тұтқырлығы мен ісіну дәрежесіне әсері зерттелген.

Амфотерлік макромолекулалардың төмен молекулалық электрлиттер қосқанда ісіну және сыртқы электр өрісінің әсерінен сығылу қабілеті тұзсыздандыру үшін қолданылған.

Амфотерлік гидрогелдердің көмегімен тұзсыздандыру процесін қамтамасыз ететін зертханалық қондырғы даярланған.

Summary

Specially tailored amphoteric hydrogel materials that are able to desalinate the underground mineralised and seawater of Aral region were developed in the frame of INTAS-Aral 1033 Project. It was shown that both linear and crosslinked polyampholytes in aqueous salt solutions exhibit *antipolyelectrolyte* character, e.g. the viscosity and swelling degree of polyampholytes significantly increases with increasing of salt concentration. These results were interpreted in the light of disrupting of intra- or interionic contacts between the opposite charges. The influence of various salts on the viscosity of linear and swelling degree of crosslinked polyampholytes was studied. The ability of amphoteric macromolecules to swell upon addition of low molecular weight electrolytes and shrink under the action of externally imposed DC electric field was used for desalination. Laboratory equipment was designed to provide water desalination process by amphoteric hydrogels.

*Институт полимерных материалов
и технологий, г. Алматы*

Поступила 2.02.06г.

К. Ж. СИМБИНОВА, С. Р. ДЮСЕКЕНОВА, С. А. БЕКЕНОВ, Р. Д. СИМБИНОВ

ИЗМЕНЕНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ УГЛЕТЕРМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В СИСТЕМЕ Cr – O – C

Метод полного термодинамического анализа (ПТА), реализованный в ИКС – ПП «Астра» с БД ASTRA.BAS, широко используется для термодинамического моделирования (ТМ) в высокотемпературных неорганических системах [1–3]. Использование ТМ позволяет количественно моделировать и прогнозировать результаты химических взаимодействий и фазовых превращений в сложных неорганических системах [4].

Ранее [5] было показано, что при дополнении ПТА термодинамически-диаграммным методом

анализа с изображением результатов в координатах концентрационного треугольника Гиббса возможно построение диаграмм фазовых равновесий тройных систем типа Me – O – C и изучение на их основе различных углетермических процессов получения металла. Рассмотрим особенности процессов восстановления оксида хрома по диаграмме фазового равновесия системы Cr – O – C [6].

Как было установлено, диаграмма системы Cr – O – C при температуре 1773–2173 К делится на пять областей устойчивого образования различных фаз.

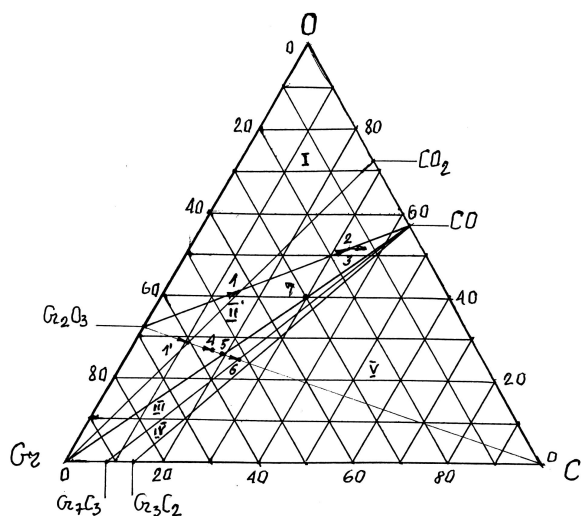


Диаграмма фазового равновесия системы Cr – O – C при T = 1773–2173 К

На рис. видно, что эти области ограничены канодами, соединяющими различные фазы:

Область	Каноды	Устойчивая фаза
1	треуг. Cr ₂ O ₃ -O-CO	к Cr ₂ O ₃
2	треуг. Cr ₂ O ₃ -CO-Cr	к Cr ₂ O ₃ , к Cr
3	треуг. Cr-CO-Cr ₇ C ₃	к Cr, к Cr ₇ C ₃
4	треуг. Cr ₇ C ₃ -CO-Cr ₃ C ₂	к Cr ₇ C ₃ , к Cr ₃ C ₂
5	треуг. Cr ₃ C ₂ -CO-C	к Cr ₃ C ₂ , к C
6	линия Cr – CO	к Cr

Индекс к указывает на конденсированность фазы. Уровень окислительно-восстановительного потенциала системы оценивается отношением O/C в системе, при этом для CO оно равно 1,33, а для CO₂ – 2,66. Установлено, что на тройной диаграмме отсутствует монофазная область к Cr. Это фаза может быть преобладающей только на линии Cr–CO, являющейся границей области 2 и 3. Область 2 – переменного фазового состава от Cr₂O₃ до Cr названа нами областью металлизации, а область 3 – область переменного фазового состава от Cr до Cr₇C₃ – областью карбидообразования. Поэтому химизм взаимодействия Cr₂O₃ с различными восстановителями является определяющим для выбора наиболее оптимального направления металлургического процесса.

Для анализа протекающих процессов были выбраны составы рабочих тел, приведенные в табл. 1.

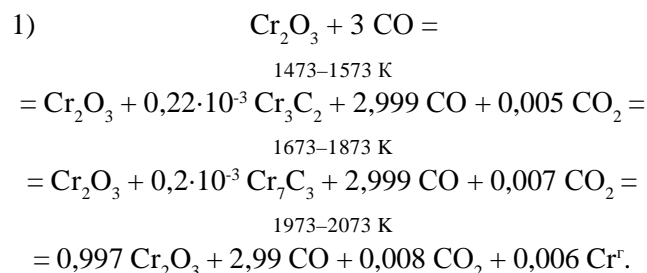
Рассмотрим процессы восстановления Cr₂O₃ газообразным восстановителем CO. Взаимодействие будет протекать по каноды, соединяющей две фазы Cr₂O₃ и CO, что на рис. отмечено стрелками с номе-

Таблица 1. Составы рабочих тел

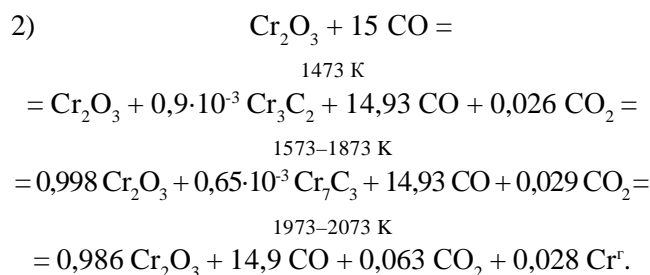
№ состава	Содержание компонентов, %			Отношение	
	Cr	O	C	O/C	C/Cr
1	44,07	40,68	15,25	2,66	0,346
2	18,20	50,35	31,45	1,6	1,728
3	15,0	50,0	35,0	1,43	2,33
1'	61,18	28,24	10,6	2,66	0,17
4	57,15	26,37	16,48	1,60	0,29
5	55,32	25,53	19,15	1,33	0,346
6	52,45	24,21	23,24	1,04	0,443
7	30,0	40,0	30,0	1,33	1,0

рами различных составов, при этом номер состава соответствует номеру реакции. С левой стороны любой реакции записывается мольный состав исходных фаз или состав рабочего тела, а с правой стороны – результаты ПТА при различных температурах, т.е. химизм их взаимодействия с указанием всех значащих фаз. Температура записывается над реакцией.

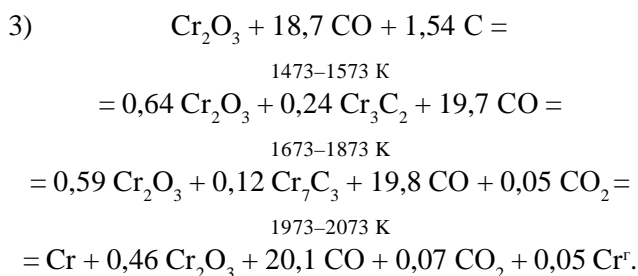
В т. 1 взаимодействует 1 моль Cr₂O₃ и 3 моль CO с характеристиками: O/C = 2,66; C/Cr = 0,35:



Результаты ПТА показывают, что взаимодействие по реакции 1 практически не происходит. Поэтому увеличим концентрацию газа восстановителя в 5 раз. Это будет состав т. 2 с характеристиками: O/C = 1,8; C/Cr = 1,75:



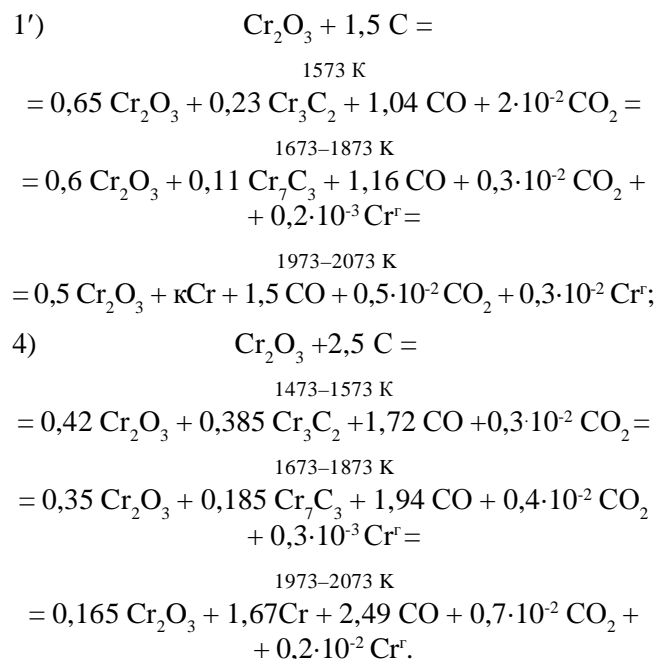
По реакции 2 оксид хрома также не восстанавливается. Это свидетельствует о том, что газ CO является инертным по отношению к фазе Cr₂O₃, поэтому дальнейший процесс восстановления необходимо осуществлять только за счет конденсированного углерода. Переместим состав т. 2 в т. 3, т.е. в область металлизации со следующими характеристиками: O/C = 1,43; C/Cr = 2,33:



По этой реакции степень восстановления хрома составила 50%. Химизм взаимодействия исходных фаз показывает, что первоначальной фазой восстановления является карбид хрома Cr_3C_2 , образовавшийся за счет расхода твердого углерода, при этом количество газа CO увеличивается. На второй стадии восстановителем выступает карбид хрома Cr_7C_3 и образуется карбид хрома Cr_7C_3 и количество CO возрастает. На третьей стадии восстановителем является карбид хрома Cr_7C_3 и образуется металлический хром и количество газа CO увеличивается. Так как состав т. 3 попал в область II, то в результате взаимодействия образовались две конденсированные фазы kCr_2O_3 и kCr . Это утверждение вытекает из анализа диаграммы фазового равновесия $\text{Cr}-\text{O}-\text{C}$. При движении состава рабочего тела по каноды $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CO}$ в направлении т. 1 и 2 в системе увеличивается содержание кислорода в газовой фазе, который взаимодействует с конденсированным углеродом с образованием фазы CO , поэтому в т. 1 и 2 присутствуют только 2 фазы: kCr_2O_3 и CO , количество которых можно определить по правилу рычага. При перемещении в направлении т. 3, т.е. при неизменном содержании кислорода в рабочем теле, достигается избыток конденсированного углерода, который вступает во взаимодействие с конденсированной фазой Cr_2O_3 , химизм которого раскрывается реакцией 3 и находится в полном соответствии с термодинамическим и фазовым равновесием. В т. 3 в результате взаимодействия образуются две конденсированные фазы kCr_2O_3 и kCr , что свидетельствует о недостаточном количестве углерода до полного восстановления Cr_2O_3 , поэтому все процессы восстановления необходимо осуществлять от каноды $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{CO}$ в направлении фазы kC до пересечения с линией $\text{Cr}-\text{CO}$, где единственной конденсированной фазой является фаза kCr . При этом содержание углерода в системе будет определяться соотношением фазы kC и CO по каноды $\text{C}-\text{CO}$.

Рассмотрим реакции прямого восстановления Cr_2O_3 твердым углеродом в направлении $\text{Cr}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{C}$ последовательно в т. 1' при $\text{O/C} = 2,66$ и $\text{C/Cr} = 0,17$

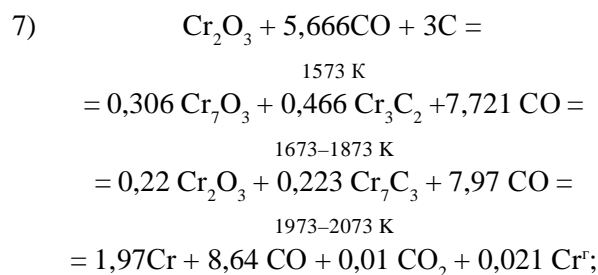
и в т. 4 при $\text{O/C} = 1,6$ и $\text{C/Cr} = 0,29$, т. е. с постепенным увеличением расхода углерода:

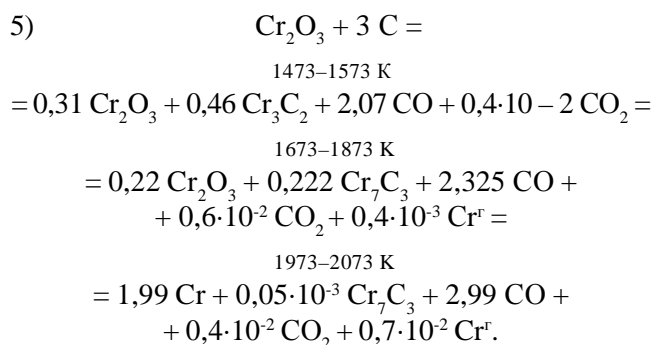


Реакции 3, 1' и 4 являются типичными реакциями твердофазного восстановления при температурах, меньше температур плавления, так как протекают за счет затрат конденсированного углерода на взаимодействие с конденсированным кислородом и жидкофазного восстановления при температурах выше температур плавления. При этом для реакций 1' и 4 газовая фаза в системе появляется как результат химического взаимодействия исходных фаз. Поэтому процессы, протекающие в области II, относятся к процессам твердо- и жидкофазной металлизации.

Степень восстановления оксида хрома составила: по реакции 1' – 50%, а по реакции 4 – 83% и по сравнению с реакцией 3 при значительно меньшем расходе углерода.

Рассмотрим химизм взаимодействия исходных фаз для составов в т. 7 на линии $\text{Cr}-\text{CO}$ при $\text{O/C} = 1,33$ и $\text{C/Cr} = 1,0$ и в т. 5 на пересечении линий $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{C}$ и $\text{Cr}-\text{CO}$ с характеристиками: $\text{O/C} = 1,33$; $\text{C/Cr} = 0,35$:

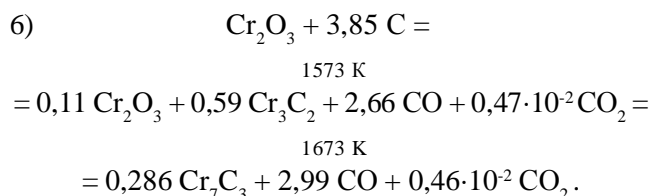




Степень восстановления в этих реакциях составила 99,5% независимо от расхода восстановителя. Следовательно, для любого состава, находящегося на линии Cr – CO, достигается полное восстановление оксида хрома до металлического хрома. На участке от т. 5 до фазы CO процесс восстановления протекает за счет твердого углерода, но в газовой фазе CO, что характерно для реальных процессов, протекающих в ферросплавных печах, а от т. 5 до фазы Cr за счет твердого углерода с образованием газовой фазы, что характерно для условий плавления в вакууме.

Следовательно, оптимальным условием полного восстановления оксида хрома твердым углеродом является отношение O/C в системе 1,33, C/Cr = 0,35 и T = 1973–2073 К. В этом случае получается практически безуглеродистый металлический хром.

Для получения углеродистого хрома необходимо увеличивать расход твердого углерода в системе по линии Cr₂O₃ – C таким образом, чтобы состав попал в область III – kCr kCr₇C₃ или в предельном случае на линию Cr₇C₃ – CO в т.б с характеристиками: O/C = 1,04; C/Cr = 0,44:



По этой реакции оксид хрома восстанавливается до карбида хрома Cr₇C₃, количество углерода в котором составляет 9%.

Для получения хрома с промежуточным содержанием углерода, т. е. от 0 до 9%, процесс необходимо вести таким образом, чтобы составы располагались в области устойчивого образования фаз kCr, kCr₇C₃, т. е. в треугольнике Cr–CO–Cr₇C₃ или в зоне карбидообразования.

Рассмотрим химизм взаимодействия оксида хрома с восстановителем при введении в состав рабочего

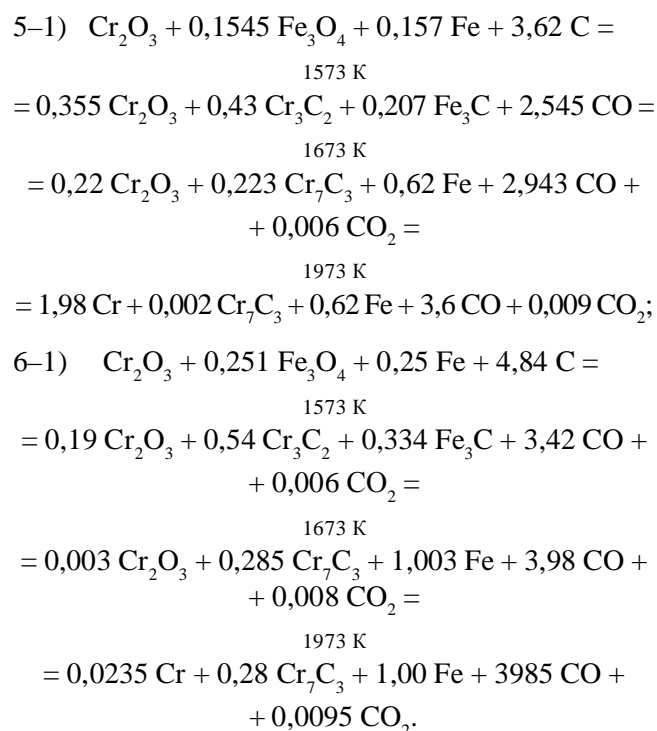
тела железа. В соответствии со стандартом содержание железа в феррохроме колеблется от 23% для высокоуглеродистого FeCr до 32% для низкоуглеродистого FeCr. Поэтому состав рабочего тела рассчитывается таким образом, чтобы содержание железа изменялось в указанных пределах.

Расчет составов рабочих тел проводился при O/C = 1,33 для низкоуглеродистого феррохрома на основе состава т. 5 и при O/C = 1,1 для высокоуглеродистого феррохрома на основе состава т. 6. (табл. 2).

Таблица 2. Составы рабочих тел

Реакция	Состав	Содержание компонентов, %				
		Cr	Fe	O	C	Σ
5–1	т. 5	43,33	14,44	24,12	18,10	100
6–1	т. 6	36,85	19,85	22,70	20,6	100

Результаты термодинамического моделирования процессов взаимодействия для указанных составов следующие:



Результаты ПТА показали, что при T = 1973 К по реакции 5–1 получили низкоуглеродистый феррохром, а по реакции 6–1 – высокоуглеродистый феррохром, при этом химизм взаимодействия исходных фаз с образованием целевого продукта сохраняется.

На основании изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Установлен химизм взаимодействия исходных фаз в системе Cr – O – C и показаны стадии процесса восстановления оксида хрома конденсированным углеродом, состоящие из твердофазного и жидкофазного взаимодействия.

2. Роль восстановителя при твердофазном и жидкофазном взаимодействии играет конденсированный углерод и углерод карбидов хрома и процесс протекает только в атмосфере CO при O/C = 1,33, чем и определяется общий расход углерода. Участия в восстановлении оксидов хрома газ CO не принимает.

3. Твердофазные и жидкофазные реакции восстановления в основном лимитируются диффузионными процессами, интенсификация которых возможна только при их отделении друг от друга. Поэтому первые твердофазные стадии химизма взаимодействия, протекающие с образованием карбида хрома, можно рассматривать как предварительную стадию подготовки сырья к металлургическому переделу, а жидкофазную – как основную стадию процесса получения металла.

Таким образом, использование ПТА в системах Me–O–C позволяет установить химизм взаимодействия исходных фаз и выбрать оптимальные пути организации металлургического процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сиярев Г.Б., Ватолин Н.А., Трусов Б.Г., Моисеев Г.К. Применение ЭВМ для термодинамических расчетов металлургических процессов. М.: Наука, 1982. 203 с.
2. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
3. Моисеев Г.К., Ватолин Н.А., Маршук Л.А., Ильиных Н.И. Температурные зависимости, приведенные энергии Гиббса некоторых неорганических веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 1997. 230 с.
4. Моисеев Г.К., Вяткин Г.П. Термодинамическое моделирование в неорганических системах. Екатеринбург: УрО РАН, 2002. 256 с.
5. Симбинов Р.Д., Малышев В.П. Термодинамическое, стехеометрическое и эксергетическое моделирование фазовых равновесий. Алматы: Фылым, 1990. 100 с.
6. Симбинов Р.Д., Нурманова Ш.Г. Термодинамическое моделирование высокотемпературных процессов в системе Cr–O–C // Вестник МОН РК, НАН РК. 2003. № 2. С. 37-40.

Поступила 3.02.06г.

Т. Д. КАРИМБАЕВ, М. Ж. ЖУМАБАЕВ, Б. М. МЫКТЫБЕКОВ

О НЕКОТОРЫХ УРАВНЕНИЯХ В ЗАДАЧАХ ОСЕСИММЕТРИЧНОЙ ДЕФОРМАЦИИ ОРТОТРОПНЫХ ЦИЛИНДРОВ

В связи с широким применением и большими возможностями компьютерной техники появляется возможность решения прикладных задач численными методами и методами, в которых рационально сочетаются численные и аналитические методы, то есть возникает необходимость разработки численно-аналитических методов решения задач механики деформируемого твердого тела, в том числе методов решения задач напряженно-деформированного состояния ортотропных цилиндров [1–4]. Следовательно, представляют интерес различные формы разрешающих уравнений, полученные относительно отдельных компонентов вектора перемещений и напряжений. Такие соотношения могут быть записаны в виде дифференциальных или интегральных уравнений, удобных для исследования как отдельных, так и общих особенностей поведения ортотропных цилиндров. Ниже приведены некоторые

дифференциальные и интегральные уравнения, полученные относительно отдельных компонентов вектора перемещений.

Задача об осесимметричной деформации полого ($r_a \leq r \leq r_b$) цилиндра конечной длины $0 \leq z \leq L$ из ортотропного материала формулируется следующим образом. Необходимо найти решение уравнений равновесия

$$\begin{aligned} r(\sigma_r)_{,r} + \sigma_r - \sigma_\varphi + r(\sigma_{rz})' &= 0, \\ r(\sigma_{rz})_{,r} + \sigma_{rz} + r(\sigma_z)' &= 0 \end{aligned} \quad (1)$$

ортотропного цилиндра [5], для которого компоненты тензора деформаций определяются из следующих физических и кинематических соотношений:

$$\begin{aligned} \varepsilon_r = (u)_{,r} &= (\sigma_r - \nu_{r\varphi} \sigma_\varphi - \nu_{rz} \sigma_z) / E_r, \\ \varepsilon_\varphi = u/r &= (-\nu_{\varphi r} \sigma_r + \sigma_\varphi - \nu_{\varphi z} \sigma_z) / E_\varphi, \\ \varepsilon_z = (w)' &= (-\nu_{zr} \sigma_r - \nu_{z\varphi} \sigma_\varphi + \sigma_z) / E_z, \\ \varepsilon_{rz} = (u)' + (w)_{,r} &= \sigma_{rz} / G_{rz}. \end{aligned} \quad (2)$$