

металлорежущему инструменту. Например, если при эксплуатации торцевых фрез, одна из неперетачиваемых твердосплавных пластин выйдет из строя преждевременно, возможна поломка дорогостоящего инструмента. В связи с этим задача предсказания стойкости твердосплавных пластин представляется весьма актуальной.

Поскольку основным фактором, влияющим на износ инструмента, является температура резания, то теплофизические характеристики инструментального материала, существенно влияя на эту температуру, будут тем самым влиять и на износ инструмента.

Компьютерное моделирование нагрева режущего инструмента и расчет температур на задней и передних поверхностях при различных значениях коэффициентов теплопроводности и температуропроводности показало, что между этими характеристиками и температурой на задней поверхности, которая преимущественно изнашивается в процессе эксплуатации, существует тесная зависимость.

Учитывая форму, размеры и теплофизические характеристики материала твердосплавных пластинок, для измерения температуропроводности был выбран метод "вспышки" [2], который позволяет произвести определение температуропроводности за несколько секунд. Измерение коэффициента температуропроводности проводилось следующим способом: нагревалась лицевая поверхность образца и регистрировалась хронологическая термограмма остывания этой же поверхности.

Нагрев образца осуществлялся импульсом неодимового лазера (длина волны 1,06 мкм, длительность импульса 4 мс, энергия 1,3 Дж, диаметр нагреваемой области на поверхности образца - 4 мм). Изменение температуры нагреваемой поверхности осуществлялась прибором ТАУ-4 (Томский политехнический университет) и фиксировалась на осциллографе с запоминающей электронно-лучевой трубкой. Для задержки запуска осциллографа на время излучения неодимового лазера служил генератор импульсов. Для настройки оптического канала использовался гелий-неоновый лазер, работающий в видимой части спектра. Для разделения теплового излучения образца (длина волны 2-8 мкм) и отраженного лазерного импульса (длина волны 1,06 мкм) использовался фильтр из германия, который устанавливался у приемного окна ТАУ-4.

Для анализа степени влияния температуропроводности на стойкость инструмента были отобраны следующие типы многогранных твердосплавных пластин: MP7 (9% Co, 6% TiC, 85% WC); P35 (9% Co, 91% WC, трехслойное покрытие TiC-Ti(CN)-TiN), производство Швеции.

Все пластины были тщательно проверены на наличие трещин, выкрашиваний и других дефектов на оптическом микроскопе. Стойкость пластин марки MP7 определялась при точении стали 40X на следующем режиме резания: $V=200$ м/мин, $S=0,18$ мм/об, $t=1$ мм. Критерий износа – ширина лунки износа 0,8 мм. Стойкость пластин марки P35 была взята из работы [3].

В заключении были определены коэффициенты корреляции между стойкостью твердосплавных пла-

стин и их коэффициентом температуропроводности. Коэффициент корреляции для пластин MP7 составил 0,63, для пластин P35 - 0,66. Оценка значимости корреляции проводилась по критерию Стьюдента.

В результате исследований установлено, что пластины с низким коэффициентом температуропроводности характеризуются более низким износом на начальной и нормальной стадии изнашивания.

Таким образом, между коэффициентом температуропроводности и стойкостью инструмента существует тесная корреляционная связь. Это позволяет прогнозировать стойкость режущего инструмента по изменению его температуропроводности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Этин А.О. Вильсон А.Л. Надежность инструмента, оснащенного, пластинками из современных режущих материалов. //Станки и инструмент. - 1983, №7. С.21-23.
2. Parker W. J., Jenkins R. J., Buttler C. P., Abbot G. L. Flash Method of Determining Thermal Diffusivity, Heat Capacity and Thermal Conductivity. - J. Appl. Phys., vol.32, No.9, Sept. 1961. - pp. 1679-1684.
3. Vavilov V. P., Pushnykh V. A., Shipulin A. V. Forecasting of tools wear resistance using their thermal diffusivity. // Проблемы обеспечения качества изделий в машиностроении. //Доклады международной научно-технической конференции. - Красноярск, 1994. - С.233-240.

ЭЛЕКТРОДИАЛИЗНАЯ ДЕМИНЕРАЛИЗАЦИЯ РАСТВОРОВ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО ХИТОЗАНА

Бобрешова О.В., Бобылкина О.В.,
Бобринская Г.А., Кулинцов П.И.
Воронежский государственный университет,
Воронеж

Хитозан (Хт) является дезацетилированным производным природного полисахарида – хитина. Хитозан, в отличие от практически нерастворимого хитина, растворим в кислых растворах. Так называемый низкомолекулярный хитозан (молекулярная масса менее 50 кДа), растворим не только в кислотах, но и в средах с нейтральным значением pH, что расширяет область его применения в медицине и производстве пищевых добавок, позволяя избавиться от вяжущего кислого вкуса препаратов, изготовленных на основе высокомолекулярного хитозана.

Мы полагаем весьма перспективным применение электромембранных методов доочистки хитозана от примесей. С помощью электродиализа авторам удалось снизить содержание минеральных примесей в хитозане более чем на порядок.

В то же время данные об особенностях электромембранных систем, содержащих хитозан, в литературе практически отсутствуют.

В процессе производства низкомолекулярного хитозана хитинсодержащее сырье подвергается многократной обработке различными реагентами – концентрированными щелочами и кислотами [1]. На одной из последних стадий (деминерализации) хитозан

отмывают от остатков минеральных веществ высококачественной деионизированной водой [2, 3]. Этот метод является длительным и весьма дорогостоящим, поэтому применение электромембранных методов доочистки хитозана от примесей, прежде всего хлорида и ацетата натрия, представляется весьма перспективным.

Первая попытка электродиализного обессоливания раствора низкомолекулярного хитозана описана в [4]. В результате содержание минеральных примесей снизилось более чем на порядок. В то же время наблюдалось образование осадка хитозана на поверхности катионообменной мембраны в запредельных условиях из-за перехода хитозана в нерастворимую основную форму. Следствием этого процесса является возрастание сопротивления системы и снижение эффективности деминерализации. Осадок хитозана, снятый с поверхности мембран, оказался практически нерастворимым в воде и очень слабо растворимым в соляной кислоте.

Нами были исследованы электрохимические свойства растворов хлорида низкомолекулярного хитозана [5] и показано, что поликатион хитозана практически не движется в электрическом поле, а ток переносят в основном хлорид-ионы. Коэффициент диффузии поликатиона хитозана в растворе при этом на два порядка ниже коэффициентов диффузии минеральных ионов [6]. В [7] изучена разность потенциалов на границе катионообменной мембраны-раствор, содержащий хитозан, и выявлено ее снижение с ростом содержания хитозана в системе, что обусловлено электростатическим взаимодействием поликатионов хитозана с полианионом матрицы мембраны.

В настоящей работе исследована поляризация катионообменных мембран МФ-4СК, МК-100 и МК-40 под действием постоянного тока в растворах, содержащих хлорид натрия и низкомолекулярный водорастворимый хитозан с молекулярной массой (ММ) около 40 кДа в хлор-форме, предоставленный центром «Биоинженерия» РАН (партия 15), методом вращающегося мембранного диска (ВМД). Концентрация хлорида натрия во всех растворах составляла 0,01 моль/л, концентрация хлорида хитозана – от 0 до 0,05 моль/л (по элементарным звеньям). Скорость вращения мембранного диска 100 – 300 об/мин.

Были получены дифференциальные вольтамперные характеристики (ДВАХ) для всех исследованных мембран. По положению максимума на них определяли предельную плотность тока в системе. Обнаружено, что предельные плотности тока и сопротивление системы в предельном состоянии в растворах, содержащих хитозан, выше, чем в системах с индивидуальным раствором хлорида натрия. Возрастание предельной плотности тока в данном случае нельзя объяснить увеличением числа противоионов (катионов) в растворе, так как катион хитозана вследствие своих больших размеров не проходит через катионообменную мембрану. Чтобы определить природу предельного тока на основе теории конвективной диффузии для ВМД, с помощью программного пакета «Statistica 6.0» (модуль Multiple regression) был проведен регрессионный анализ экспериментальных данных и получено уравнение, связывающее предельную плотность

тока i_{lim} , мА/см², в системе с мембраной МФ-4СК и смешанным раствором 0,01 М NaCl + C_{хт} с угловой скоростью вращения мембранного диска ω , рад/с, и концентрацией хитозана C_{хт}, моль/л: $i_{lim} = 1,3612 \omega^{1/2} + 165,1566 C_{хт}$. В системе с 0,01 М раствором хлорида натрия без добавления хитозана $i_{lim} = 1,3760 \omega^{1/2}$. Сравнение коэффициентов при $\omega^{1/2}$ показало, что на уровне статистической значимости 0,05 они равны. Это указывает на преимущественно диффузионный характер предельного тока в системах, содержащих хлорид хитозана, причем основным переносчиком тока в растворе является катион натрия. Увеличение предельной плотности тока в присутствии хитозана (отрезок, отсекаемый на оси ординат зависимостью $i_{lim} - \omega^{1/2}$) не зависит от скорости вращения мембранного диска и пропорционально содержанию хитозана в растворе. Этот отрезок может являться предельной реакционной плотностью тока, согласно [8]. Соответствующей реакцией может быть реакция депротонирования катиона хитозана в тонком слое жидкости вблизи поверхности мембраны в предельных условиях концентрационной поляризации, когда вследствие сдвига равновесия диссоциации воды образуются ионы водорода и гидроксид-ионы: $XtHCl \rightarrow Xt + H^+ + Cl^-$. Образовавшиеся в результате реакции катионы водорода поступают в фазу мембраны и участвуют в переносе тока, хлорид-ионы отводятся в объем раствора, а хитозан переходит в свою основную форму. Накопление хитозана вблизи мембраны приводит к образованию осадка, что обуславливает увеличение сопротивления ЭМС.

С учетом этих результатов, а также данных по электропроводности растворов, эффектам взаимодействия хитозана с катионообменной мембраной, полученных в предыдущих работах, была предложена схема электродиализной деминерализации раствора низкомолекулярного хитозана.

Исходное количество примесей в хитозане – 10% хлорида натрия (по массе). При составлении схемы установки руководствовались следующими условиями. Необходимо перерабатывать разбавленный раствор хитозана, вязкость которого не очень сильно превышает вязкость воды. При контакте с катионообменной мембраной хитозан взаимодействует с ее материалом, блокируя часть ионогенных групп и образуя на поверхности динамический слой с повышенным сопротивлением, а при превышении предельного тока может выпадать в осадок, увеличивая общее сопротивление системы, поэтому необходимо работать в допредельных условиях электродиализа и тщательно контролировать наступление предельного состояния на катионообменной мембране. Исходная концентрация хитозана в камерах обессоливания составляла 15,0 г/л. Были определены условия наступления предельного состояния на индивидуальной катионообменной мембране (предельная плотность тока и падение напряжения 1,3 мА/см² и 1 В). Процесс вели при падении напряжения 1 В на мембране в потенциостатических условиях. При снижении разности потенциалов изменяли силу поляризующего тока таким образом, чтобы ее величина оставалась постоянной. В процессе электродиализа контролировали сопротив-

ление раствора и содержание хлорид-ионов. В данных условиях предельное удаление минеральных примесей достигается примерно за 8 часов. В результате деминерализации был получен хорошо растворимый продукт. Образования осадка на катионообменных мембранах не наблюдалось. Определенное по количеству золы после прокалывания при 700°C до постоянной массы общее содержание минеральных примесей составило 2,0%, то есть было снижено в 5 раз по сравнению с исходным. Средняя молекулярная масса хитозана после электродиализа составила 42 кДа. По данным центра «Биоинженерия» РАН, фракционный состав полимера и индекс полидисперсности по молекулярной массе после электродиализной деминерализации следующие. Основная фракция хитозана (более 50%) имеет молекулярную массу $MW > 30$ кДа; около 40% – фракция с $MW 10 - 30$ кДа; примерно 2% – фракция 5 – 10 кДа; 4% – фракция с молекулярной массой менее 5 кДа. Индекс полидисперсности по молекулярной массе колеблется от 1,6 до 3,6 для разных молекулярных масс хитозана.

Таким образом, в результате электродиализной деминерализации разбавленного раствора низкомолекулярного хитозана, проведенной в допредельных токовых режимах при постоянном контроле падения напряжения в камере обессоливания, был получен хорошо растворимый продукт, содержание минеральных примесей в котором снижено по сравнению с исходным в 5 раз. Образования осадка на поверхности катионообменной мембраны не наблюдали, что свидетельствует о принципиальной применимости предложенного способа электродиализа для деминерализации растворов хитозана, при использовании которой не происходит потерь целевого продукта.

Авторы благодарят Варламова В. П. и Немцева С. В. (Центр «Биоинженерия» РАН, г. Москва) за предоставленный для исследований препарат хитозана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Быкова В. М., Немцев С. В. Сырьевые источники и способы получения хитина и хитозана /Хитин и хитозан: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 2002. 368 с. С. 7 – 21.
2. Албулов А. И., Шинкарев С. М., Самуйленко А. Я., Фролова М. А., Фоменко А. С., Лебедев С. И. Коррекция качества хитозановых препаратов в промышленных условиях //Материалы Седьмой Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 452 с. С. 9 - 11.
3. Роговина С. З. Твердофазная модификация хитина и хитозана в условиях механического воздействия // Хитин и хитозан: Получение, свойства, применение. М.: Наука, 2002. 368 с. С.64 – 77.
4. Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Варламов В. П., Немцев С. В. Электродиализная очистка низкомолекулярного хитозана от минеральных примесей //Материалы Седьмой Международной конференции «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: Изд-во ВНИРО, 2003. 452 с. С. 279 - 282.

5. Бобрешова О. В., Бобылкина О. В., Кулинцов П. И., Бобринская Г. А., Варламов В. П., Немцев С. В. Электропроводность водных растворов низкомолекулярного хитозана. //Электрохимия. 2004. Т. 40, № 7. С. 793 – 797.

6. Бобылкина О.В., Бобрешова О.В., Кулинцов П.И., Долгополов Р.В. Определение коэффициента диффузии катиона хитозана в водном растворе методом концентрационной цепи со статическим жидкостным соединением //Материалы II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004»), Воронеж, 10 – 15 октября 2004 г. Том 2. 366 с. С. 525 – 526.

7. Бобылкина О. В., Бобрешова О. В., Кулинцов П. И., Долгополов Р. В. Скачок потенциала на границе мембраны МК-40 в растворах хлорида натрия, соляной кислоты и моногидрохлорида лизина с добавкой хитозана // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4, Специальный выпуск ИОНИТЫ 2004. С. 217 – 223.

8. Дамаскин Б. Б., Петрий О. А. Введение в электрохимическую кинетику : учеб. пособие для вузов. – М. : Высш. школа, 1975. – 416 с.

НАПЛАВНОЙ СПОСОБ СНЯТИЯ ОТРАБОТАВШИХ ЭНЕРГБЛОКОВ АЭС С ЭКСПЛУАТАЦИИ

Васильев С.А., Пачурин Г.В., Васильев М.С.

*Нижегородский государственный
технический университет,
Нижний Новгород*

Атомные электростанции, обладая многими преимуществами перед другими источниками получения электрической энергии, несколько десятилетий назад получили значительное применение в разных регионах земного шара, в частности в США, в Японии, в странах Западной Европы. Успешно прослужив 30-40 лет, отработавшие свой срок АЭС поставили новую задачу: как избежать экологических последствий влияния выведенных из эксплуатации ядерных энергоблоков.

Возможная консервация энергоблоков на месте эксплуатации, создание, так называемых “саркофагов”, не только не дает полной гарантии исключения радиоактивных выбросов, но и требует постоянного неукоснительного внимания за состоянием бесполезно сохраняемых радиоактивных объектов в районах с повышенным народонаселением, значительных затрат на поддержание выведенной из эксплуатации АЭС в безопасном состоянии в течении длительного времени, определенном периодом полураспада, содержащихся в реакторном отделении радиоактивных веществ (30–50 лет и более). Очевидно, что такой метод вывода АЭС из эксплуатации далеко не оптимален.

Кроме того, известно, что срок эксплуатации АЭС прежде всего определяется сроком службы их реакторных отделений (РО), т.к. именно они не поддаются ремонту и не подлежат дальнейшему использованию. По-видимому, более целесообразным было бы не выводить полностью АЭС из эксплуатации на