На правах рукописи

Шеховцов Валентин Валерьевич

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОСФЕР НА ОСНОВЕ АГЛОМЕРИРОВАННЫХ ТУГОПЛАВКИХ ОКСИДОВ В ПОТОКЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПЛАЗМЫ

Специальность
01.04.07 – физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Новокузнецк – 2019

Работа выполнена в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Томский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель	доктор технических наук, доцент **Волокитин Олег Геннадьевич**
Официальные оппоненты:	**Гынгазов Сергей Анатольевич**, доктор технических наук, федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный Исследовательский Томский Политехнический университет», ведущий научный сотрудник Проблемной научно-исследовательской лаборатории электроники, диэлектриков и полупроводников Отделения контроля и диагностики Инженерной школы неразрушающего контроля и безопасности **Сандитов Дамба Сангадиевич**, доктор физико-математических наук, профессор, федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Бурятский государственный университет», профессор кафедры общей физики, заведующий лабораторией физики неупорядоченных систем
Ведущая организация	Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Защита состоится «17» декабря 2019 г. в 10:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.252.04 при Сибирском государственном индустриальном университете по адресу: 654007, г. Новокузнецк, Кемеровская обл., ул. Кирова, д. 42. Факс: (8-3843) 46-57-92, E-mail: d212_252_04@sibsiu.ru.
С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГБОУ ВО «Сибирский государственный индустриальный университет» и на официальном сайте университета http://www.sibsiu.ru

Автореферат разослан «__» _____ 2019 г.

Ученый секретарь диссертационного совета, д.х.н., профессор Горюшкин В.Ф.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В настоящее время при создании новых технологий производства конструкционных материалов и покрытий широко используются полые микросферы. Одним из распространенных видов микросфер, используемых в промышленности, на сегодняшний день, считаются алюмосиликатные полые частицы, полученные при сжигании каменного угля в топочных котлах ТЭЦ при температуре не ниже 1500 K. Механизм образования микросфер в данном случае является хаотичным и неуправляемым, с большим выделением зольного остатка. Концентрация микросфер в нем не превышает 5÷8 %, что, естественно, не удовлетворяет потребностям промышленности. Необходимо отметить, что по фазовому составу образованные алюмосиликатные микросферы сопоставимы с зольным остатком ТЭЦ. Этот вид материала представлен совокупностью тугоплавких оксидов с высокой температурой плавления (более 1850 K), и может быть использован в качестве сырья для производства микросфер.

Научные исследования технических и технологических аспектов получения микросфер из тугоплавких оксидных соединений с применением высококонцентрированных потоков термической плазмы ($T_g \geq 5000$ K) являются актуальными, что позволит определить физические критерии создания технологии получения алюмосиликатных микросфер на основе распространенного техногенного и природного сырья.

Результаты диссертации апробированы при поддержке государственных научных и научно-технических программ: грант и стипендия Президента РФ (МК-553.2018.8; СП-313.2018.1), гранты Российского фонда фундаментальных исследований (17-38-50017 мол_нр; 18-48-703004 р_мол_а), в рамках государственного задания Минобрнауки по базовой части № 11.8207.2017/Б4.

Степень разработанности темы диссертационного исследования. Широко известны результаты исследований ученых по изучению составов, морфологии и процессов образования микросфер, полученных на тепловых электростанциях: А.Г. Аншица, Т.А. Верещагина (ИХХТ СО РАН), З.Р. Исмагилова (ИК СО РАН). Проведен ряд теоретических и экспериментальных работ по анализу поведения частиц различных составов в плазменном потоке учеными В.А. Архиповым, А.С. Жуковым (НИИ ПММ ТГУ), О.П. Солоненко, П.Ю. Гуляевым (ИТПМ СО РАН), С.В. Дресвиным (СПбПУ), В.М. Асташинским (ИТМО), Г.В. Галевским (СибГИУ). Известны результаты научно-исследовательских работ по взаимодействию потоков плазмы с различными видами силикатных материалов таких ученых, как Н.И. Минько (БГТУ), Н.К. Скрипникова (ТГАСУ), В.С. Бессмертный (МИСиС), В.Е. Мессерле (ИПГ МОН РК), А.Л. Моссе (ИТМО).

Проведенный анализ опубликованных результатов теоретических и экспериментальных исследований показал, что механизму и протекающим физическим процессам при формировании полых микросфер на основе зольного вида сырья обогащённого SiO_2 уделено недостаточно внимания. В связи с этим актуальным является изучение условий формирования микросфер на основе

тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы и установление физической природы изменения свойств конденсированной фазы (оболочка микросферы) в зависимости от параметров несущей среды (плазма). Полученные новые научные данные позволят расширить производство микросфер с повышенными физико-механическими свойствами и заданными параметрическими характеристиками.

Целью работы является установление условий и физической природы процессов формирования микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы с заданными параметрическими характеристиками и свойствами.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Экспериментальные исследования влияния высококонцентрированных потоков термической плазмы на физическую природу формирования микросфер из агломерированных тугоплавких оксидных соединений.

2. Построение физической модели, отражающей влияние пористости агломерированных частиц на процессы структурообразования микросфер в системе «полая капля расплава – плазма».

3. Установление физических критериев, определяющих условия влияния высококонцентрированных потоков термической плазмы на структурно-фазовые состояния оболочки микросферы в зависимости от отношения SiO_2/Al_2O_3 в исходном составе агломерированных соединений.

4. Разработка рекомендаций по практическому использованию технических и технологических аспектов получения микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов с использованием высококонцентрированных потоков термической плазмы, представляющих основу при разработки промышленной технологии производства микросфер с заданными параметрическими характеристиками и свойствами с использованием энергии термической плазмы.

Научная новизна. Выявлены и проанализированы основные аспекты и механизмы, определяющие формирования микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидных соединений с температурой плавления $1850 \leq T_p \leq 2350$ K при сверхвысоких скоростях нагрева в условиях высококонцентрированных потоков термической плазмы. Установлены зависимости между пористостью агломератов и структурно-фазовыми состояниями оболочки микросферы при различном соотношении SiO_2/Al_2O_3 в исходном составе конденсированной фазы. Методами математического и термодинамического моделирования, описаны процессы структурообразования и газонасыщения микросферы, представленной многокомпонентной гетерогенной системой при экстремальных температурах (T_{vap}) нагрева конденсированной фазы. Установлено, что формирование конечного диаметра и толщины оболочки микросферы определяется процессом плавления конденсированной фазы и вариацией концентрации открытых и закрытых пор в исходном объеме агломерата.

Теоретическая и практическая значимость работы. Развиты представления в области получения микросфер на основе агломерированных неметаллических тугоплавких оксидов с температурой плавления

$1850 \leq T_p \leq 2350$ K при сверхвысоких скоростях нагрева в условиях термической плазмы. Получены теоретические и экспериментальные данные по влиянию энергии термической плазмы на структурообразование, морфологию и фазовый состав микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов.

Практическая значимость работы заключается в разработке технологии получения микросфер на базе агломерированных тугоплавких оксидов с использованием энергии термической плазмы с заданными параметрическими характеристиками ($D_{p,m}$, δ). Результаты диссертационной работы, подтверждены патентом на изобретение № 2664287 «Устройство для получения микросфер и микрошариков из оксидных материалов» и актом по апробированию результатов на предприятии ГК «Карьероуправление» г. Томск. Разработанный электроплазменный стенд для получения микросфер внедрен в учебный процесс Томского государственного архитектурно-строительного университета по дисциплинам «Плазменные технологии», «Новые строительные материалы, полученные по плазменной технологии», «Плазмохимия» при выполнении курсовых работ, проектов и дипломных работ по направлению 08.03.01 «Современные технологии создания и обработки строительных материалов».

Методология и методы диссертационного исследования. В основу научной гипотезы и методологии диссертационной работы положены физические процессы (нагрев, плавление, капсуляция газовой фазы с последующим расширением полой капли расплава), протекающие при формировании полых микросфер на основе агломерированных частиц в потоке термической плазмы. Капсулированная масса газовой фазы и дальнейшее ее расширение, определяющие внешний диаметр, толщину оболочки полой конденсированной частицы, могут быть описаны зависимостью исходной объемной пористости агломерата от скорости нагрева.

Теоретические и экспериментальные исследования проводились с использованием аналитического и испытательного оборудования кафедры «Прикладная механика и материаловедение» ТГАСУ, Томского материаловедческого центра коллективного пользования ТГУ, Института теоретической и прикладной механики им. С.А. Христиановича Сибирского отделения Российской академии наук.

Идентификация фазового состава проводилась на рентгеновском дифрактометре Panalytical XPERT PRO MRD Extended. Для анализа структурных связей, преобладающих в оболочке микросферы, использовался ИК-Фурье спектрометр TENSOR 27. Размер и морфология микросфер изучались на сканирующем электронном микроскопе Quanta 200 3D.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Технические и технологические параметры формирования микросфер с заданными параметрическими характеристиками ($D_{p,m}$, δ) на основе агломерированных тугоплавких соединений с температурой плавления $1850 \leq T_p \leq 2350$ K в высококонцентрированном потоке термической плазмы.

2. Зависимости влияния исходной пористости агломерированных тугоплавких оксидов и учет концентрации открытых/закрытых пор на динамику

нагрева, плавления конденсированной фазы и процессы структурообразования морфологии микросфер при сверхвысоких скоростях нагрева в высококонцентрированных потоках плазмы.

3. Физические критерии влияния высококонцентрированных потоков термической плазмы на структурно-фазовые состояния и свойства оболочки микросферы при различном отношении SiO_2/Al_2O_3 в исходном составе агломерированных соединений.

Достоверность научных положений и выводов обеспечена привлечением современных стандартизированных методов и взаимодополняющих методик исследований, применением высокоточных приборов, а также необходимым количеством экспериментальных данных для корректной статистической обработки.

Личный вклад автора заключается в постановке цели и задач работы, планировании исследований, получении объектов исследования, проведении экспериментов, обсуждении и интерпретации результатов, написании статей и докладов.

Апробация работы и публикации. Основные положения и результаты работ, составляющих содержание диссертации, обсуждались на совещаниях, семинарах, конференциях всероссийского и международного уровней, таких как International Congresson Energy Fluxes and Radiation Effects (Томск, 2016, 2018); XXXIV Сибирский теплофизический семинар (Новосибирск, 2017, 2018); Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, 2017); XI Всероссийская конференция молодых ученых «Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии» (Новосибирск, 2017); Международная конференция «Стекло: наука и практика» (Санкт-Петербург, 2017); 12-я Международная конференция «Взаимодействие излучений с твердым телом» (Минск, Беларусь, 2017); Международная научно-техническая конференция молодых ученых, аспирантов и студентов «Высокие технологии в современной науке и технике» (Томск, 2017); IV Международная конференция «Лазерные, плазменные исследования и технологии» (Москва, 2018); Российская научная студенческая конференция «Физика твердого тела» (Томск, 2018); XII Международная конференция по прикладной математике и механике в аэрокосмической отрасли (Алушта, 2018); XV Международная школа-семинар «Эволюция дефектных структур в конденсированных средах» (Барнаул, 2018), IX International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (Minsk, Belarus, 2018).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 22 научных работы, в том числе 4 статьи в рекомендуемых ВАК изданиях, 6 статей из перечня Scopus и Web of Science, 11 докладов в сборниках конференций, получен 1 патент на изобретение.

Соответствие диссертации паспорту специальности. Диссертационная работа по своим целям, задачам, содержанию, методам исследования и научной новизне соответствует п. 6 и 7 паспорта специальности (п. 6. «Разработка экспериментальных методов изучения физических свойств и создание физических основ промышленной технологии получения материалов с определенными свойствами», п. 7. «Технические и технологические приложения физики конденсированного состояния») 01.04.07 – физика конденсированного состояния (технические науки).

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав, основных выводов по работе, списка литературы из 197 наименований. Работа изложена на 161 страницах текста, содержит 48 рисунков и 24 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследований, сформулирована их цель и основные задачи, отражена научная новизна и практическая значимость результатов, представлены положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Современное состояние получения и использование микросфер различного назначения» содержится литературный обзор, в котором проанализированы перспективные направления исследований в области получения микросфер различного химического и гранулометрического состава. Рассмотрены механизмы и процессы, протекающие при формировании микросфер по традиционным технологиям. Описаны особенности взаимодействия потоков термической плазмы с оксидными материалами.

Во второй главе «Характеристика исходных материалов, методология работы и методы исследования» приводятся характеристика и критерии пригодности исследуемых тугоплавких сырьевых материалов для получения микросфер. Описаны физико-химические и механические методы анализа исходного сырья и полученных на их основе микросфер. Приведена методология работы.

Основной сырьевой материал, используемый в работе – смесь тугоплавких оксидов, представленная отходами сжигания каменного угля на ГРЭС. Данный вид материалов характеризуется высоким содержанием SiO_2 ~ 60 масс. % и Al_2O_3 > 20 масс. %, также рассмотрены материалы, состоящие из однокомпонентных оксидов SiO_2, Al_2O_3 с допустимым содержанием менее 1 масс. % примесей. В таблице 1 представлены характеристики и усредненный оксидный состав используемых материалов.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Характеристики				Содержание оксидов, масс. %						
	ρ_p	λ_p	T_{melt}	T_{vap}	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	$\Delta m_{пр}$
1. Зола ГРЭС	2,20	3,5	1850	2970	59,85	25,91	5,65	1,87	0,8	0,2	5,1
2. Кварцевый песок	2,65	13	1993	3048	98,2	0,68	0,09	0,07	след	–	0,9
3. Бемит	3,08	30	2327	3253	0,03	99,0	0,02	–	–	0,3	0,6

ρ_p – плотность, г/см^3; λ_p – коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К); T_{melt}, T_{vap} – температура плавления, испарения, К.

Стоит отметить, что выбранные сырьевые материалы с допустимым содержанием менее ≤ 1 масс. % примесей позволяют оценить процессы формирования микросфер из низко- и высокотеплопроводных материалов, что является актуальным при производстве высокоэффективных наполнителей различного назначения.

Для получения агломерированных порошков использовался метод грануляции размолотых исследуемых материалов до фракции 2÷5 мкм, в качестве

связующего применялся раствор поливинилового спирта. На рисунке 1 представлена структура полученного агломерированного порошка. При рассмотрении отдельно взятого агломерата установлено, что он включает в себя овальный обьект, состоящий из гетеродисперсных зерен диаметром d_p=2÷5 мкм. Агломерат имеет обьемную разветленную систему микропор. Диаметр полученых агломератов составил D_{p0}=20÷200 мкм, средняя обьемная пористость П=31±5%. Оценка пористости П агломерата осуществлялась из выражения $П=1-\rho_1/\rho_2$, где ρ_1, ρ_2 – плотность материала и агломерированного порошка на его основе. Плотность оценивалась гидростатическим взвешиванием.

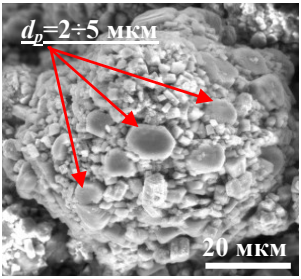
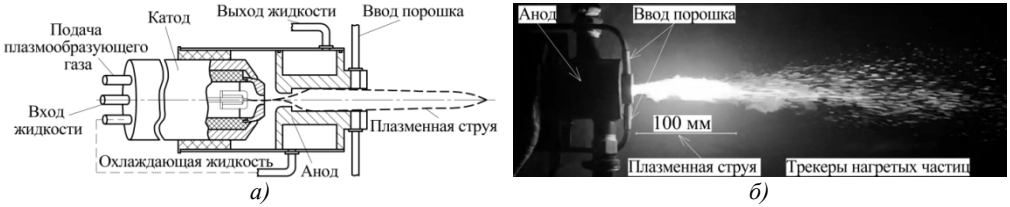


Рисунок 1 – Электронный снимок агломерированной частицы SiO_2

В третьей главе «Моделирование физических процессов формирования оксидных микросфер в среде термической плазмы» представлены результаты теоретических и экспериментальных исследований по определению динамики движения, нагрева и плавления конденсированной фазы в плазменной струе. Предложена модель формирования полых частиц. Представлены данные термодинамического моделирования процессов изменения конденсированной фазы и способности газонасыщения микросфер при сверхвысоких скоростях нагрева.

В рамках диссертационной работы разработана конструкция электроплазменного стенда (рисунок 2) для получения микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов (патент на изобретение № 2664287). В основу работы электроплазменного стенда положен сложный цепной механизм, связанный с интенсивным нагревом, плавлением и ускорением частиц в потоке термической плазмы.



а) *б)*

а – схема; *б* – фотография процесса работы
Рисунок 2 – Электроплазменный стенд для получения микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов

В качестве источника генерации тепловой энергии служит модифицированный электродуговой плазмотрон марки ВПР 410 (катод). Анодный узел выполнен в виде полой медной вставки длиной l_c=40 мм, внутренний диаметр выходного сечения d_c=10 мм. Инжекция порошка осуществляется тангенциально непосредственно перед выходным сечением анодного узла. Транспортировка частиц выполняется посредством

кольцевого дозатора. Расход транспортирующего (G_{tr}) и плазмообразующего (G_g) газа осуществляется системой ротаметров серии LZT-06. Производительность электроплазменного стенда при данных мощностях составляет 4÷8 кг/ч.

В таблице 2 представлены теплофизические характеристики воздушно-плазменной струи при расходе G_g=1 г/с.

Таблица 2 – Теплофизические характеристики плазменной струи

№	I, А	U, В	P, кВт	η, %	H_g, кДж/кг	T_g, К	u_g, м/с
1	200	97	19,4	61,4	24131,9	6100	424
2	250	94	23,5	63,1	29936,8	6700	515
3	300	90	27,0	65,6	35739,3	7300	627

По результатам калориметрирования установлена удельная среднемассовая энтальпия H_g плазменной струи на срезе выходного сечения сопла анодного узла, которая находится в интервале от 24131 до 35739 кДж/кг, что соответствует среднемассовой температуре T_g=6000 ÷ 7300 К.

Для сокращения времени отработки технологических параметров плазменного воздействия на агломерированные частицы разработана физико-математическая модель динамики движения, нагрева и плавления одинарной агломерированной частицы вдоль оси x потока термической плазмы. Предложенная модель позволяет путем проведения параметрических расчетов выбрать геометрические и режимные параметры электроплазменной установки, обеспечивающие требуемую динамику движения, нагрева и плавления частиц. Скорость u_p, температура T_p и доля расплавленной массы φ агломерированной частицы определяются из численного решения системы дифференциальных уравнений:

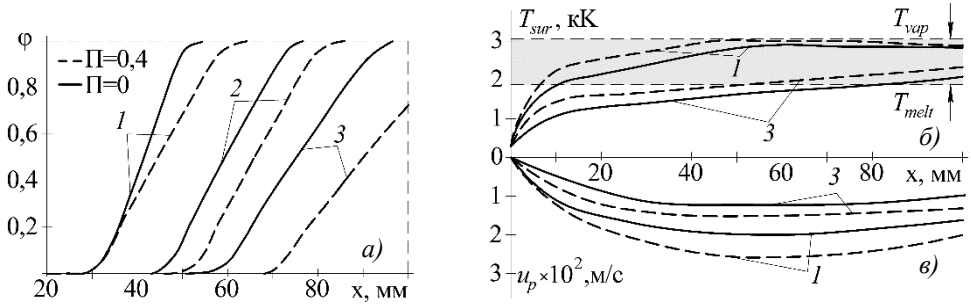
$$\begin{cases} \dfrac{du_p}{dt} = C_D \dfrac{\pi D_{p0}^2}{4m_p} \dfrac{\rho_f \left|u_g - u_p\right| \left(u_g - u_p\right)}{2}; \\ \dfrac{dT_p}{dt} = \dfrac{\pi D_{p0}}{c_p m_p} \lambda_p \mathrm{Nu} \left(T_g - T_{melt}\right); \\ \dfrac{d\varphi}{dt} = \dfrac{\pi D_{p0}}{L_p m_p} \lambda_p \mathrm{Nu} \left(T_g - T_{melt}\right), \end{cases} \quad (1)$$

где T_g и u_g – локальная температура и скорость плазмы; ρ_f, λ_f – плотность и теплопроводность несущей среды при учете пленочной температуры T_f=0,5(T_g+T_p); Nu=2+0,16Re$^{2/3}$ – число Нуссельта; C_D – коэффициент сопротивления; D_{p0}, m_p, c_p, – диаметр, масса и теплоемкость частицы; T_{melt}, L_p – температура плавления и теплота испарения материала.

Проведенные численные исследования позволили установить динамику нагрева агломерированных частиц D_{p0}=50÷150 мкм при различных технологических

режимах (таблица 2) электроплазменного стенда. На рисунке 3 представлена динамика нагрева частиц α-SiO_2, движущихся вдоль оси *x* плазменного потока с заданным профилем температуры и скорости при технологическом режиме № 2 (таблица 2).

Анализ полученных данных позволил установить, что температура поверхности T_{suf} пористой частицы достаточно стремительно достигает $T_{sur}>T_{melt}$ от места ввода в плазменную струю, однако при рассмотрении формирования расплавленной массы φ частицы наблюдается противоположная ситуация.



а – доля расплавленной массы; *б* – температура поверхности; *в* – скорость частицы.
1 – D_{p0}=50 мкм; *2* –100 мкм; *3* –150 мкм

Рисунок 3 – Зависимость динамики движения, нагрева и плавления агломерированной частицы α-SiO_2 пористостью П=0 и П=0,4 от координаты вдоль оси *x* для режима № 2

С увеличением $D_{p0} \leq 100$ мкм можно наблюдать существенную разницу в доле расплавленной массы. Данный эффект связан с возникновением градиента температуры в пористой частице. Таким образом, при получении полых частиц из агломератов необходимо уделять внимание исходной пористости частиц. Частицы с меньшей пористостью разгоняются медленнее, скорость частицы прямо пропорциональна её исходной массе. Разность скорости сплошных и пористых частиц может достигать в зависимости от их диаметра и пористости Δ= 20÷120 %.

На рисунке 4 представлены результаты термодинамического моделирования многокомпонентной оксидной системы в интервале температур 1000÷4000 K. Под системой подразумевается отдельно взятая гетерогенного состава частица (D_{p0}≤100мкм) с безградиентным распределением температуры по объему частицы, так как по оценкам критерия Био ($Bi=\alpha_p D_{p0}/\lambda_p$ <1) для рассматриваемого диапазона размеров частиц разница температур в центре и

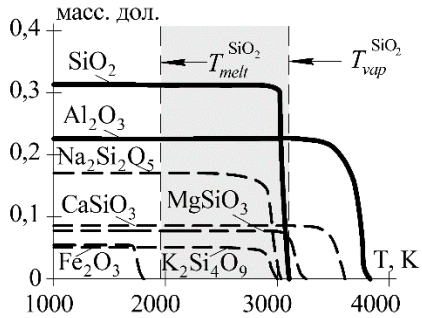


Рисунок 4 – Зависимость массовой доли конденсированной фазы от температуры при нагреве зольного остатка

на поверхности частицы не превышает 2 %. Также стоит отметить, что при реализованном режиме истечения плазменной струи число Вебера ($We_p=\rho_f D_{p0}(u_f-u_p)^2/\sigma_p$) соответствует докритическому режиму устойчивости частицы ($We_{crt}\leq 10$), что позволяет исключить процесс дезинтеграции расплавленной капли при движении в плазменной струе. Из полученной зависимости видно, что при достижении границы T_{melt} диоксида кремния SiO_2 оксид железа Fe_2O_3 переходит в газообразное состояние, остальные фазы находятся в конденсированном состоянии. В области границы T_{vap} активно развиваются процессы диссоциации нестабильных соединений присущих силикатным системам ($MgSiO_3$, $K_2Si_4O_9$, $CaSiO_3$). Таким образом, рассматривая данную многокомпонентную систему, можно сделать вывод о допустимом перегреве частицы на 800 K выше T_{melt} с целью достижения полной гомогенизации по объему расплавленной капли за счет тепловой диффузии.

В отличие от известных моделей образования микросфер на основе агломерированных частиц, в работе предложен вариант, учитывающий наличие капсулированного газа в пористой частице (αП), где значение α может варьироваться в диапазоне α = 0÷1. При попадании агломерата в плазменную струю, частица проходит четыре этапа (рисунок 5):

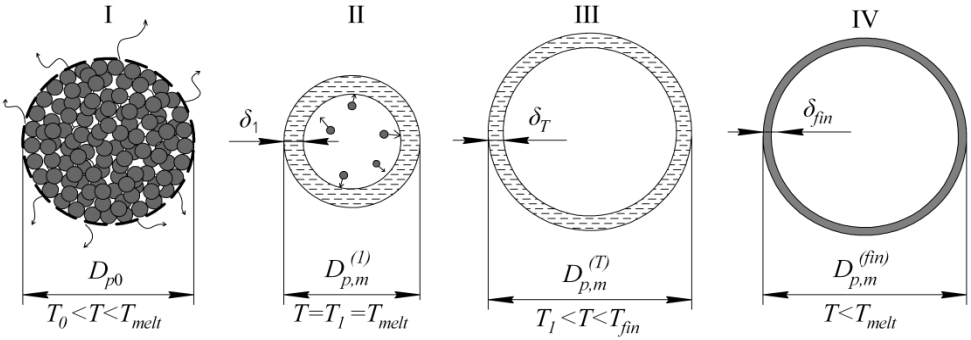


Рисунок 5 – Динамика образования полой микросферы в потоке плазмы

I. Прогрев частицы от начальной температуры T_0 до температуры плавления T_{melt}. На данном этапе газовая фаза – воздух, содержащийся в порах, расширяется и выходит через открытые поры частицы.

II. Формирование первичной внешней оболочки δ_1. При нагреве агломерированных частицы до T_{melt} образуется жидкая оболочка из сплавленных зерен. Эта оболочка капсулирует некоторую массу газа. Материал внутри первичной частицы расплавляется и под действием давления газа и поверхностного натяжения осаждается на внутренней поверхности жидкой оболочки.

III. Формирование конечной оболочки δ_{fin}. При нагреве частицы от T_{melt} до конечной температуры T_{fin} давление в газовой полости будет возрастать, что приведет к увеличению диаметра полой частицы и уменьшению толщины ее оболочки. Значение конечной температуры не должно превышать температуру испарения $T_{fin}<T_{vap}$. При этом внешний и внутренний диаметры полой частицы D_{fin}, d_{fin} и толщина оболочки δ_{fin}

формируются под действием трех сил: давление газа внутри оболочки p; поверхностное натяжение σ_p; внешнее давление p_0. Определение значений диаметра полой частицы и толщины ее оболочки проводится из условия баланса этих сил.

IV. Охлаждение оболочки после выхода из зоны плазменной струи.

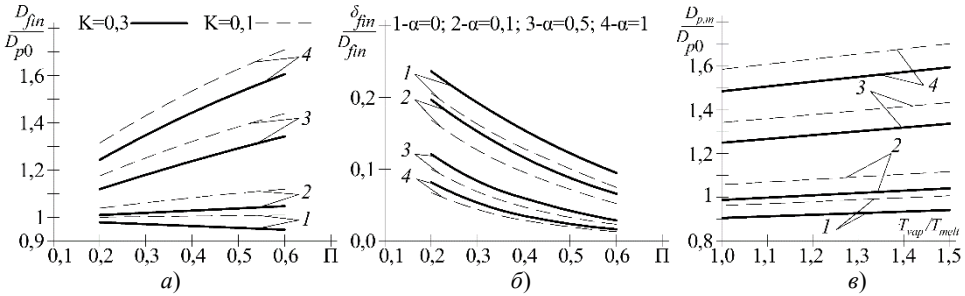
Для оценки параметрических характеристик полой микросферы ($D_{p,m}$, $d_{p,m}$, δ) выведена следующая система уравнений:

$$\begin{cases} \left(\dfrac{d_{p,m}}{D_{p0}}\right)^3 \left[1 + K\left(\dfrac{D_{p0}}{D_{p,\mathrm{m}}} + \dfrac{D_{p0}}{d_{p,m}}\right)\right] = \alpha\Pi\dfrac{T_p}{T_0} + (1-\alpha)\Pi, \\ \left(\dfrac{D_{p,m}}{D_{p0}}\right)^3 - \left(\dfrac{d_{p,m}}{D_{p0}}\right)^3 = 1 - \Pi, \end{cases} \qquad (2)$$

где D_{p0} – исходный диаметр агломерированной частицы; $D_{p,m}$, $d_{p,m}$ – внешний и внутренний диаметры полой микросферы; П – пористость; α – объемная доля газа, содержащаяся в замкнутых порах агломерата; T_0, T_g – начальная и текущая температура частицы, $K=(4\sigma_p)/(p_0 D_{p0})$ – безразмерный параметр характеризующий влияние поверхностного натяжения. Толщина пленки расплавленного материала определяется формулой $\delta=0{,}5(D_{p,m}-d_{p,m})$.

Система уравнений (2) решалась численно в следующем диапазоне параметров: 50 мкм $\le D_{p0} \le$ 150 мкм; ρ_p = 2,65 г/см^3; $0{,}2 \le \Pi \le 0{,}6$; T_{melt} = 1993 K; T_{vap}=3048 K; σ_p = 0,37 Н/м; $p_0 = 10^5$ Па; $T_{melt} \le T \le T_{vap}$, $0 \le \alpha \le 1$. Параметр K для рассматриваемой задачи варьируется в диапазоне $0{,}1 \le K \le 0{,}3$

На рисунке 6 представлены результаты численного расчета динамики и эволюции полой частицы на основе агломерата в зависимости от исходной пористости частиц в потоке термической плазмы.



а – изменение диаметра частицы; *б* – относительная толщина оболочки в зависимости от пористости агломерированной частицы; *в* – диаметр полой частицы в зависимости от температуры при дальнейшем нагреве (П = 0,6)

Рисунок 6 – Результаты численных расчетов динамики и эволюции микросферы

Рассматривая динамику и эволюцию полой частицы на основе агломерата, при изменении начальной пористости (П=0÷0,6), можно увидеть существенное различие характеристик частицы ($D_{p,m}$, δ), вызванное различным содержанием

открытых и закрытых пор. Если в частице не было замкнутых пор (α=0), то конечный диаметр не отличается от начального, причем для частиц (D_{p0}≤50 мкм), для которых поверхностное натяжение существенно (K≥0,3), он может оказаться меньше начального. При незначительной концентрации замкнутых пор отличие D_{p0} от D_{fin} не превышает 10 %. Если же доля замкнутых пор значительна (α = 1), то разница между D_{fin} и D_{p0} может достигать до 70 %. При дальнейшем нагреве полой капли расплава до T_{vap} видно незначительное (≤5%) расширение газовой полости. Таким образом, установлено, что значения внешнего и внутреннего диаметра жидкой пленки, а также ее толщина определяются, главным образом, в процессе плавления $T_p \geq T_{melt}$ и слабо меняются при дальнейшем нагреве до температуры испарения конденсированного материала. Предложенный механизм позволяет контролировать параметрические характеристики получаемых микросфер за счет теплофизических характеристик плазменной струи обеспеченных технологическими режимами электроплазменного стенда.

В рамках экспериментальной диагностики конденсированной фазы в плазменной струе произведена оценка скорости и температуры конденсированных частиц многокомпонентного оксидного состава (зольный остаток ТЭЦ). Измерения температуры частиц основаны на методе спектрально-яркостной пирометрии, в соответствии с которым по интегральному спектру излучения потока определяется опорная (спектральная) температура ансамбля частиц (близкая к максимальной температуре). Для избежания ошибок при измерении температуры, связанных с полосовым излучением плазмы в диапазонах 540÷630 и 755÷780 нм, был выбран рабочий спектральный диапазон оптической системы 705÷745 нм. Для этого в оптический канал цифровой камеры был установлен полосовой фильтр с центральной длиной волны 725 нм и шириной полосы 40 нм (CWL 725 нм, FWHM 40 нм). Измеренная по диапазону 705÷745 нм опорная (спектральная) температура составила 2649 K с интервалом достоверности ±68 K по уровню 99 %. Скорость частиц конденсированной фазы в двухфазном потоке определялась времяпролетным методом, основанным на идентификации треков, снятых с использованием цифровой видеокамеры (рисунок 7).

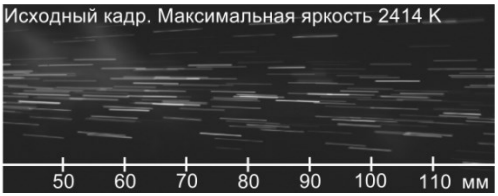
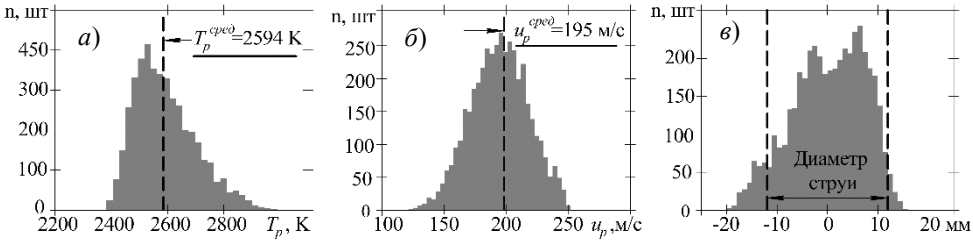


Рисунок 7 – Кадр участка гетерофазной струи от среза сопла 50÷110 мм. Время экспозиции τ=2 мкс

На рисунке 8 представлены результаты измерений характеристик дисперсной фазы потока, а именно распределение скорости, температуры и радиальной координаты. В рассматриваемом сечении было идентифицировано 4377 частиц. Установлено, что диапазон скоростей частиц составляет 150÷250 м/с, при этом среднее значение ~ 195 м/с, а стандартное отклонение составляет 19 м/с. Среднее значение температуры частиц на дистанции 80 мм равно 2594 K, при этом общий диапазон температур в данном сечении струи составляет 2400÷2900 K, что свидетельствует о полном плавлении всех частиц, введенных в поток. Ширина струи

порошка, под которой понимается диаметр, в пределах которого находится 90 % частиц, составляет 23,5 мм.



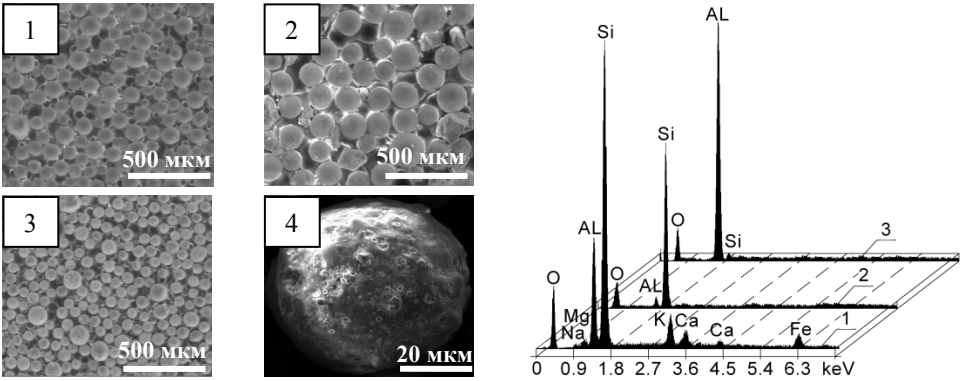
а – температура; *б* – скорость; *в* – радиальная координата

Рисунок 8 – Результаты измерения характеристик частиц агломерированного порошка на дистанции 80 мм от среза сопла плазмотрона

При анализе динамики изменения средних значений скорости и температуры частиц вдоль оси *x* струи установлено, что на участке струи 50÷110 мм среднемассовая скорость и температура частиц снижаются (200→180 м/с и 2600→2540 K) соответственно. Это связано с тем, что область интенсивного нагрева-ускорения частиц расположена на дистанциях 0÷40 мм от сопла плазмотрона.

В четвертой главе «Исследование структурно-фазовых состояний и свойств оболочки микросферы» описаны физические процессы, протекающие при формировании оболочки микросфер в потоке термической плазмы.

На рисунке 9 показана морфология поверхности полученных микросфер в сравнении с традиционными алюмосиликатными микросферами ТЭЦ.



а *б*

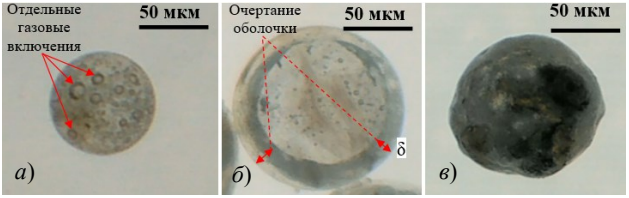
1 – зола ГРЭС; 2 – кварцевый песок; 3 – бемит; 4 – алюмосиликатная микросфера

Рисунок 9 – Электронные снимки микросфер (*а*) и EDX-спектры (*б*) полученных микросфер на основе исследуемых материалов

Визуальная оценка коэффициента сферичности и округленности полученных микросфер по диаграмме Крумбьена–Шлосса соответствует 0,9. При сравнении оболочки полученных частиц с традиционными алюмосиликатными микросферами (рисунок 9)

видно отсутствие ярко выраженных дефектов, в виде пор, приплавленых частиц исходного сырья. Оценивая спектры элементного состава (EDX), можно видеть, что отсутствует испарение элементов. Таким образом, принятое допущение в предложенной физико-математической модели об отсутствии потери массы, является обоснованным. Также можно отметить, что результаты, полученные для многокомпонентной оксидной системы (зола ГРЭС) согласуются с результатами термодинамического моделирования и диагностики нагрева частиц в плазменном потоке.

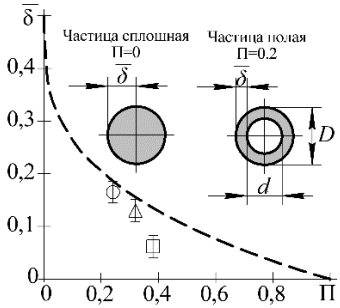
Основными физическими параметрами микросфер является диаметр $D_{p,m}$, плотность ρ_p и относительная толщина оболочки $\delta/D_{p,m}$. На рисунке 10 представлены снимки оптической микроскопии обработанных порошков на основе зольного остатка ТЭЦ фракцией 90÷100 мкм при различном расходе плазмообразующего газа (G_g=0,5÷1,5 г/с). Из анализа полученных данных, установлено, что при минимальном расходе (G_g=0,5 г/с) осуществляется перегрев частиц с последующим формированием плотных микросфер ($D_{p,m}$=(65±3) мкм, ρ_p=1,98 г/см^3) с отдельными газовыми включениями в поверхностном слое. При расходе (G_g=1,0 г/с) осуществляется рациональный режим нагрева, способствующий образованию полой микросферы ($D_{p,m}$=(110±2) мкм, ρ_p=0,83 г/см^3) с толщиной стенки 4÷5 мкм. Увеличение расхода (G_g=1,5 г/с) приводит к остекловыванию поверхности агломерата, формируется тонкая пленка ≤1 мкм диаметр и плотность частицы находятся при начальных условиях ($D_{p,m}$=(95±2) мкм, ρ_p=1,36 г/см^3.



а – плотная микросфера с отдельными газовыми включениями в поверхностном слое; *б* – полая микросфера; *в* – остеклованный агломерат

Рисунок 10 – Снимки оптической микроскопии обратного агломерированного порошка в плазменной струе

На рисунке 11 представлена зависимость относительной толщины оболочки δ/D_p=0,5(1–П$^{1/3}$) от пористости агломерированного порошка, маркерами отмечены экспериментальные данные, полученные при обработке агломерированного порошка П=31±5. Заниженный показатель относительной толщины оболочки у микросфер на основе зольного остатка ГРЭС может быть обоснован процессами дегидратации и декарбонизации, что подтверждается предварительными оценками потерь при прокаливании (5,1 масс. %), а также пониженной динамической вязкостью расплава. По сравнению с SiO_2 эта величина

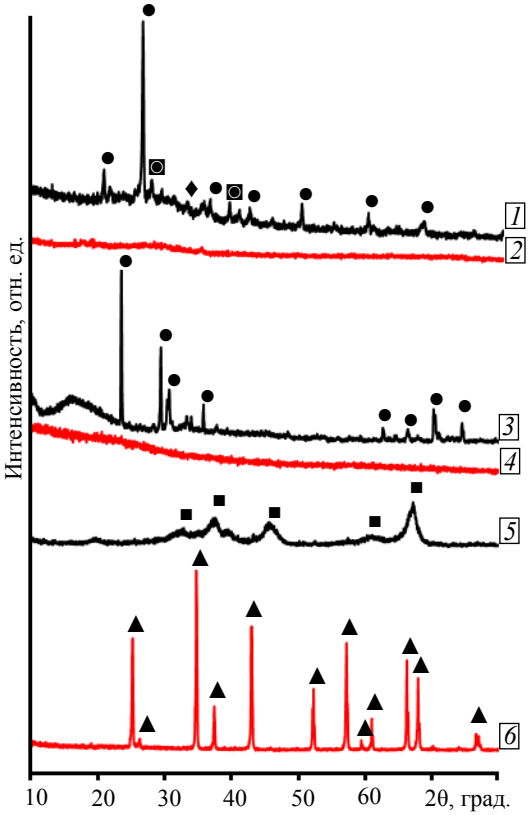


■ – состав №1; ▲ – №2; ● – №3 (табл. 1)

Рисунок 11 – Зависимость относительной толщины оболочки от пористости агломерированного порошка

составляет $\eta_{SiO_2}/\eta_{ЗШО}=5\cdot10^4$. Экспериментальные данные, полученные для SiO_2 и Al_2O_3, показали хорошее согласование с расчетной зависимостью, среднеквадратичное отклонение составляет 8 и 6 % соответственно.

Для исследования фазовых переходов и изменения структурных связей проведен анализ оболочки микросфер, полученных в потоке термической плазмы, на основе исследуемых материалов. На рисунке 12 представлены результаты рентгенофазовых исследований исходного агломерированного порошка (*1*, *3*, *5*) и полученных на его основе микросфер (*2*, *4*, *6*).



1 – зола ГРЭС; *2* – микросферы на основе золы ГРЭС; *3* – кварцевый песок; *4* – микросферы на основе кварцевого песка; *5* – бемит; *6* – микросферы на основе бемита
● – α-SiO_2; ♦ - $3Al_2O_3\cdot2SiO_2$;
◙ - $CaCO_3$; ■ – γ-Al_2O_3; ▲ – α-Al_2O_3
Рисунок 12. Рентгеновские дифрактограммы

Связь между исходными агломерированными порошками с высоким содержанием $SiO_2 \geq 50$ масс. % наблюдается по ярко выраженным пикам, соответствующим β-кварцу (d=0,425; 0,335; 0,246; 0,228; 0,182; 0,154; 0,138 нм). У зольного остатка, идентифицированы пики, характерные для фаз муллита (d=0,270 нм) и кальцита (d=0,305; 0,212 нм) наряду с большим количеством стеклофазы. Полученные микросферы на основе материалов с содержанием $SiO_2 \geq 50$ масс. % характеризуются рентгеноаморфным состоянием.

Исходный фазовый состав на основе бемита представлен скрытокристаллической модификацией γ–Al_2O_3, что подтверждается характерными дифракционными максимумами (d=0,241; 0,205; 0,199; 0,161; 0,139 нм). Оболочка микросфер, полученных на основе бемита, характеризуется высокотемпературной стабильной модификацией α–Al_2O_3, чему соответствуют дифракционные максимумы (d=0,382; 0,343; 0,254; 0,237; 0,208; 0,176; 0,159; 0,154; 0,151; 0,140; 0,114; 0,112 нм).

На рисунке 13 представлены ИК-спектры поглощения агломерированных порошков и полученных на их основе микросфер.

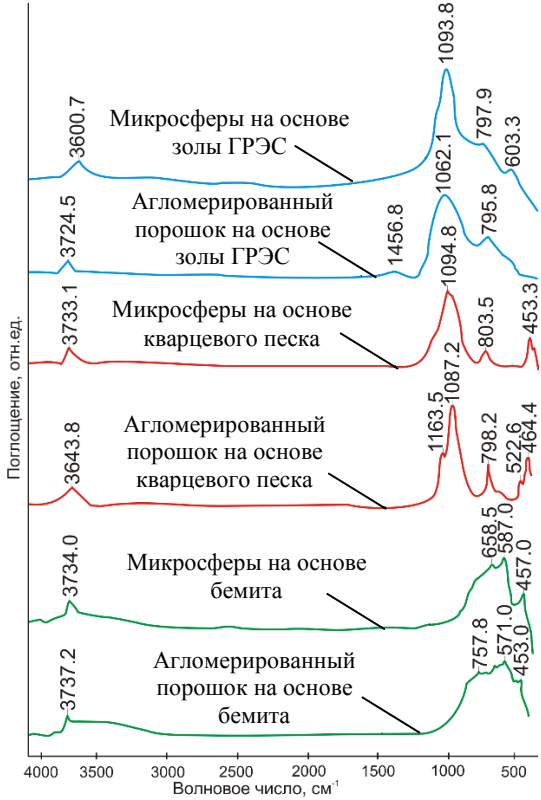


Рисунок 13 – Ик-спектры поглощения агломерированных порошков и полученных микросфер на их основе

При сравнении ИК-спектров с высоким содержанием $SiO_2 \geq 50$ масс. % в исходном состоянии и полученных микросфер на их основе выявлено смещение основных полос поглощения (полосы поглощения 1093,8 и 1094,8 см$^{-1}$). Это связано с увеличением среднего расстояния (Si, Al)–O и упорядочиванием каркасной сетки за счет ее аморфизации.

Рассматривая ИК-спектр поглощения для полученных микросфер на основе бемита наблюдается смещение полосы 757,8 см$^{-1}$ → 658,5 см$^{-1}$, что свидетельствует о формировании упорядоченной структуры с плотной гексагональной упаковкой атомов.

Для всех исследуемых порошков и полученных микросфер на их основе наблюдаются полосы поглощения с небольшой интенсивностью в области 3800 – 3600 см$^{-1}$, которые отвечают валентным колебаниям связи –OH.

В пятой главе «Апробация и перспективы использования результатов работы» представлены рекомендации по дальнейшему развитию исследуемой области и практическому использованию полых микросфер, полученных на основе агломерированных тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы.

На основе проведенных исследований и полученных результатов выпущена экспериментальная партия керамического кирпича с содержанием полых микросфер с относительной толщиной оболочки δ/D_p=0,06 в количестве 1000 шт. на ГК «Карьероуправление» г. Томска со следующими характеристиками: средняя плотность 1100÷1200 кг/м^3, прочность при сжатии 15÷18 МПа, коэффициент теплопроводности 0,18÷0,2 Вт/м·К.

В заключении сформулированы основные научные результаты диссертационной работы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе изложены новые научно-обоснованные технические, технологические решения, позволяющие использовать тугоплавкие оксиды в производстве микросфер с заданными параметрическими характеристиками и свойствами в условиях термической плазмы. Методами физического материаловедения установлены особенности формирования структуры, фазового состава и свойств микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов. Выполненные теоретические и экспериментальные исследования позволяют сделать следующие выводы:

1. Воздействие энергии термической плазмы (тепловая мощность плазменной струи 19÷27 кВт, массовый расход плазмообразующего газа (воздух) 0,6÷1 г/с, давление – атмосферное) на тугоплавкие агломерированные частицы диаметром $D_p \leq 150$ мкм и объёмной пористостью П=0,20 ÷ 0,40 приводит к формированию микросфер с относительной толщиной оболочки δ_p/D_p=0,06÷0,17.

2. Предложенный механизм, адекватно описывает процесс формирования микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы. Газонасыщение полой микросферы осуществляется на этапе формирования первичной пленки расплава на поверхности агломерированной частицы и определяется исходной пористостью агломерата. Основное расширение оболочки микросферы (до 70 %) происходит в процессе нагрева агломерата до температуры плавления конденсированной фазы. При дальнейшем нагреве $T_{melt}<T_{vap}$ полой капли расплава до температуры испарения конденсированной фазы расширение газовой полости не превышает 5 %, что говорит о возможности регулирования параметрических характеристик (диаметр, толщина оболочки) получаемых полых микросфер.

3. Структура оболочки полых микросфер характеризуется аморфизацией конденсированной фазы в процессе нагрева и плавления агломерированных порошков на основе сырьевых материалов с содержанием кристаллического диоксида кремния ≥ 50 масс. % в ламинарной плазменной струе, обоснованной смещением основных полос поглощения в ИК-спектре конденсированного материала: зольный остаток (1062,1→1094,8 см$^{-1}$); кварцевый песок (1087,8→1093,8 см$^{-1}$).

4. Показано, что при нахождении в плазменной струе полой капли расплава (микросфера), сформированной на основе агломерированной частицы, состоящей из тугоплавких оксидных соединений ($SiO_2 \geq 50$ масс. %), допустим перегрев расплавленной оболочки на 800 K выше температуры плавления диоксида кремния без потери массы, что позволяет достичь полной гомогенизации конденсированной фазы. Данное утверждение обосновано результатами термодинамического моделирования и экспериментальной диагностикой температуры конденсированных частиц в плазменной струе.

5. Установленные технологические аспекты лежат в основе создания физических основ промышленной технологии производства микросфер из агломерированных оксидных соединений с температурами плавления от 1900 до 2300 K на основе природных и техногенных материалов (кварцевый песок, бемит, зольный остаток ГРЭС).

6. Научные результаты диссертационной работы по установлению физической природы получения микросфер на основе агломерированных тугоплавких оксидов с использованием энергии термической плазмы, использованы в научной и образовательной практике Томского государственного архитектурно-строительного университета при подготовке студентов и аспирантов, апробированы на кирпичном заводе ГК «Карьероуправление» г. Томска.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ:

Публикации в журналах из перечня ВАК

1. **Шеховцов, В. В.** Использование низкотемпературной плазмы для получения зольных микросфер / В. В. Шеховцов, В. А. Власов, Г. Г. Волокитин, О. Г. Волокитин // *Известия вузов. Физика.* – 2016. – Т. 59. № 9/3. – С. 305 – 308.
2. **Шеховцов, В. В.** Технология получения микросфер различной структуры на основе золошлаковых отходов плазменным методом / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин // *Техника и технология силикатов.* – 2017. – Т. 24. – № 3 – С. 2 – 6.
3. Власов, В. А. Физические процессы, происходящие при образовании полых сферических частиц SiO_2 в потоке термической плазмы / В. А. Власов, **В. В. Шеховцов**, О. Г. Волокитин, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, А. А. Клопотов // *Известия вузов. Физика.* – 2018. – Т. 61. – № 4. С. 92 – 98.
4. **Шеховцов, В. В.** Исследование полых микросфер, полученных на основе золошлаковых отходов ТЭС Кемеровской области в потоке термической плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, В. И. Отмахов, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова // *Стекло и керамика*. – 2018. – № 1. – С. 36 – 39.

Статьи в рецензируемых журналах

5. **Shekhovtsov, V.** Aluminosilicate microsphere synthesis in plasma flow / V. Shekhovtsov, G. Volokitin, N. Skripnikova, O. Volokitin, N. Tsvetkov // *Materials Science Forum*. – 2017. – Vol. 906. – P. 131 – 136.
6. **Shekhovtsov, V.** Efficiency of Thermal Plasma Treatment of Aluminosilicate Particles / V. Shekhovtsov, G. Volokitin, N. Skripnikova, O. Volokitin, N. Tsvetkov, R. Gafarov // *Key Engineering Materials Submitted*. – 2017. – Vol. 769. – P. 23-28.
7. **Shekhovtsov, V. V.** Fly ash particles spheroidization using low temperature plasma energy / V. V. Shekhovtsov**,** O. G. Volokitin, A. A. Kondratyuk, R. E. Vitske // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2016. – Vol. 156. – No. 1. – P. 012043.
8. **Shekhovtsov, V. V.** Plasma treatment of agglomerating aluminosilicate powders based on coal ash / V. V. Shekhovtsov, G. G. Volokitin, N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin, R. Gafarov // AIP Conference Proceedings. – 2017. – Vol. 1800. – Iss. 1. – P. 020008.
9. Vlasov, V. A. Calculation of the melting process of a quartz particle under low-temperature plasma conditions / V. A. Vlasov, O. G. Volokitin, G. G. Volokitin, N. K.

Skripnikova, **V. V. Shekhovtsov** // *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*. – 2016. – Vol. 89. No. 1, P. 152-156.

10. Volokitin, O. Prospects of Application of Low-Temperature Plasma in Construction and Architecture / O. Volokitin, **V. Shekhovtsov** // Glass Physics and Chemistry. – 2018. – Vol. 44. – No. 3. – P. 250–252.

Патенты

11. Устройство для получения микросфер и микрошариков из оксидных материалов: пат. 2664287 Рос. Федерация: / **Шеховцов В. В.**, Волокитин Г. Г., Скрипникова Н. К., Волокитин О. Г., Чибирков В. К.; заявитель и патетообладатель Том. гос. архит.-строит. ун-т. – № 2017114900; заявл. 14.09.2016; опубл. 16.08.2018, Бюл. № 23.

Статьи в сборниках конференций

12. **Shekhovtsov, V.** Receiving ash microspheres by using low-temperature plasma energy / V. Shekhovtsov, G. Volokitin, O. Volokitin // *International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects*: Abstracts. – Tomsk, 2016. – P. 242.
13. **Шеховцов, В. В.** Влияние плазменного потока на частицы SiO_2 различной пористости / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин // *Вычислительная механика и современные прикладные программные системы*: сборник материалов XX юбилейной конференции. – 2017. – С. 582 – 584.
14. **Шеховцов, В. В.** Плазменная сфероидизация алюмосиликатных частиц / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова // *Взаимодействие излучений с твердым телом*: сборник трудов 12-й Международной конференции. Минск, Беларусь, 2017. – С. 87 – 88.
15. **Шеховцов, В. В.** К вопросу образования полых микросфер в потоке термической плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, Р. Е. Гафаров // *Высокие технологии в современной науке и технике*: сборник научных трудов VI Международной научно-технической конференции молодых ученых, аспирантов и студентов. – Томск, 2017. – С. 393 – 394.
16. Волокитин, О. Г. Плазменная технология переработки силикатных и тугоплавких неметаллических материалов / О. Г. Волокитин, Г. Г. Волокитин, Н. К. Скрипникова, **В. В. Шеховцов** // *Физика низкотемпературной плазмы*: сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием. – Казань, 2017. – С. 180.
17. **Шеховцов, В. В.** Получение полых микросфер в потоке плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин // *Лазерные, плазменные исследования и технологии*: сборник научных трудов IV Международной конференции. – Москва, 2018. – С. 272 – 273.
18. **Шеховцов, В. В.** Динамика расплавления частицы SiO_2 в потоке плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин // *Проблемы механики: теория, эксперимент и новые технологии*: тезисы докладов XI Всероссийской конференции молодых ученых. – Новосибирск, 2017. – С. 143 – 144.

19. **Шеховцов, В. В.** Расчет времени нагрева и испарения тугоплавких оксидов в потоке термической плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин, Р. Е. Гафаров // *Физика твердого тела*: сборник материалов XVI Российской научной студенческой конференции. – Томск, 2018. – С. 34 – 36.
20. **Шеховцов, В. В.** Нагрев и плавление пористых частиц керамики при получении микросфер в потоке термической плазмы / В. В. Шеховцов, О. Г. Волокитин // *Прикладная математика и механика в аэрокосмической отрасли*: сборник материалов XII Международной конференции. – Алушта, 2018. – С.84 – 86.
21. Архипов, В. А. Эволюция пористых частиц в потоке термической плазмы / В. А. Архипов, **В. В. Шеховцов**, О. Г. Волокитин // *Сибирский теплофизический семинар*: сборник трудов Всероссийской конференции. – Новосибирск, 2018. – С. 125.
22. **Shekhovtsov, V. V.** Microspheres based on gold waste in stream high-temperature gas / **V. V. Shekhovtsov,** G. G. Volokitin, N. K. Skripnikova, O. G. Volokitin // *Energy Fluxes and Radiation Effects*: book of abstracts International Congress. – Tomsk, 2018. – P. 642.

Подписано в печать __.__.2019.
Формат 60×84 1/16. Бумага офсет. Гарнитура Таймс.
Усл. печ. л. 1,2. Тираж 100 экз. Заказ №
Изд-во ТГАСУ, 634003, г. Томск, пл. Соляная, 2.
Отпечатано с оригинал-макета автора в ООП ТГАСУ.
634003, г.Томск, ул. Партизанская, 15.