

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Международное общество ученых технического образования
Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



**Международная научно-техническая
конференция**

**НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ
В ОБЛАСТИ ИННОВАЦИОННОГО
РАЗВИТИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРОИЗВОДСТВЕ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

18-20 ноября 2015 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

УДК 65+691+001.895 /: 005.745 (06)

ББК 35:38.3я73

Н 72

Новейшие достижения в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов: материалы Междунар. науч.-техн. конф., Минск, 18-20 ноября 2015 г. – Мн. : БГТУ, 2015. – 481 с.
ISBN 978-985-530-503-4

В материалах конференции обобщены результаты исследований в области новейших достижений и инновационного развития технологий силикатных материалов и изделий, микробиологических производств, водоподготовки и очистки сточных вод, ресурсосбережения и защиты окружающей среды, целлюлозно-бумажных, лесохимических и деревообрабатывающих производств, технологии электрохимических производств, процессов и аппаратов химических производств, технологии неорганических веществ. Также в материалах отражены новейшие достижения в области инновационного развития нефтехимии и производства полимерных материалов, аналитической и физической химии. Экономические аспекты в области инновационного развития в химической промышленности и производстве строительных материалов

Сборник предназначен для специалистов, работающих в области химической промышленности и производства строительных материалов, научных сотрудников, аспирантов и студентов ВУЗов.

Рецензент: зам. директора по научной работе ИОНХ НАН Беларуси,
д-р хим. наук Кулак А.И.

Редакционная коллегия:

Главный редактор профессор И.М. Жарский

Члены редколлегии: зав. кафедрой ТСиК, д-р техн. наук, проф.
 Левицкий И.А.
 зав. кафедрой ПЭ, канд. техн. наук, доц.
 Марцуль В.Н.
 зав. кафедрой ХПД, д-р техн., наук проф.
 Черная Н.В.

ISBN 978-985-530-503-4

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2015

ОРГКОМИТЕТ

Председатель

ЖАРСКИЙ И.М. – ректор БГТУ, профессор

Члены оргкомитета

ДОРМЕШКИН О.Б. – проректор по научной работе, профессор,
д-р техн. наук, зам. председателя

АСТРЕЛИН И.М. – зав. кафедрой НТУ(КПИ), д-р хим. наук
(г. Киев, Украина)

БЕЛКИН П.Н. – зав. кафедрой КГУ им. Н.А. Некрасова, д-р техн. наук
(г. Кострома, РФ)

ДЕНИС Лех – ректор Белостокского технического университета,
д-р техн. наук (Польша)

ДОЛИНИНА Т.Н., зав. кафедрой СБУАиА, канд. эконом. наук

КОШЕВАР В.Д. – зав. лабораторией ИОНХ НАН Беларуси, д-р хим.
наук (г. Минск)

КУЛАК А.И. – зам. директора по научной работе ИОНХ НАН Белору-
си, д-р хим. наук (г. Минск)

ЛЕВДАНСКИЙ А.Э. – зав. кафедрой ПиАХП, д-р техн. наук

ЛЕВИЦКИЙ И.А. – зав. кафедрой ТСиК, д-р техн. наук

ЛЕОНТЬЕВ В.Н. – зав. кафедрой БтиБЭ, канд. хим. наук

МАРЦУЛЬ В.Н. – зав. кафедрой ПЭ, канд. техн. наук

НАЗАРЕНКО В.В. – Председатель Государственного комитета по
стандартизации Республики Беларусь

ПРОКОПЧУК Н.Р. – зав. кафедрой ТНС и ППМ, член-кор., д-р техн.
наук

РЫЩЕНКО М.И. – зав. кафедрой НТУ «ХПИ» д-р техн. наук (г. Харь-
ков, Украина)

СВЕТЦОВ В.И. – проректор по учебной работе ИГХТУ, д-р хим.
наук (г. Иваново, РФ)

СВИРИДЕНОК А.И. – зав. отделом НИЦ ПР НАН Беларуси, акаде-
мик, д-р техн. наук (г. Гродно)

СИНЯК Н.Г. – зав. кафедрой ОПиЭН, канд. эконом. наук

ХАРША Ратнавира, профессор Норвежского университета естествен-
ных наук

ЧЕРНАЯ Н.В. – зав. кафедрой ХПД, проф., д-р техн. наук

ЧЕРНИК А.А. – зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук

ЧЕРНИК Е.О. – зав. сектором ИВОНД

СЕКЦИЯ

**НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ В ТЕХНОЛОГИИ
СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ**

Председатель – зав. кафедрой технологии стекла и керамики
д-р техн. наук, профессор Левицкий Иван Адамович

Секретарь – канд. техн. наук, доцент
Папко Людмила Федоровна

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

КАФЕДРЕ ТЕХНОЛОГИИ СТЕКЛА И КЕРАМИКИ – 80 ЛЕТ

Кафедра технологии стекла и керамики (до 1996 г. – кафедра технологии силикатов) была образована в мае 1935 г. в Белорусском политехническом институте. В 1976 г. в связи с необходимостью сосредоточить подготовку инженерных кадров по химическим специальностям в одном вузе кафедра была переведена в Белорусский технологический институт им. С. М. Кирова (в настоящее время Белорусский государственный технологический университет).

С более подробными сведениями о многогранной деятельности кафедры технологии стекла и керамики в период с 1935 г. по 2010 г. можно ознакомиться в статьях [1–4].

В настоящее время профессорско-преподавательский состав кафедры включает 13 человек, в их числе 3 доктора технических наук (профессоры Н.М. Бобкова, И.В. Пищ, И.А. Левицкий), 10 кандидатов технических наук, в их числе доценты Е.М. Дятлова, И.М. Терещенко, Л.Ф. Папко, Ю.Г. Павлюкевич, Ю.А. Климош, Е.Е. Трусова, М.В. Дяденко; старшие преподаватели А.П. Кравчук, Р.Ю. Попов; ассистент А.И. Позняк. В научно-исследовательском подразделении кафедры работает 8 человек, в том числе ведущий научный сотрудник кандидат технических наук Г.Е. Рачковская; старшие научные сотрудники, кандидаты технических наук С.Е. Баранцева и К.Б. Подболотов; научные сотрудники О.В. Кичкайло и кандидат технических наук А.А. Хорт; младшие научные сотрудники С.К. Мачучко и Г.Б. Захаревич, инженер Д.О. Сушко.

За истекшее пятилетие коллектив кафедры плодотворно работал в области подготовки специалистов с высшим образованием, совмещая ее с научной деятельностью. За истекшие 5 лет кафедрой подготовлено 236 инженеров-химиков-технологов в области производства стекла, ситаллов, керамических и огнеупорных материалов. Подготовлено 4 магистра технических наук, в их числе А.Н. Шиманская (2013), Н.Н. Гундилович (2014), Е.Ф. Полуянович (2015), Б.П. Жих (2015).

Закончили аспирантуру кафедры и защитили кандидатские диссертации 4 человека. Е.Е. Богдан в 2011 г. защитила диссертационную работу на тему «Получение объемноокрашенной архитектурно-строительной керамики на основе полиминерального глинистого и техногенного сырья» (научный руководитель профессор И.А. Левицкий). В 2012 г. диссертационную работу «Стекла для получения воло-

конно-оптических элементов» защитил М.В. Дяденко (научный руководитель профессор И.А. Левицкий). А.И. Позняк в 2013 г. защитила диссертацию на тему «Ресурсосберегающая технология получения керамических плиток для внутренней облицовки стен» (научный руководитель профессор И.А. Левицкий). А.А. Хорт в 2015 г. защитил диссертационную работу на тему «Керамические сегнетоэлектрические материалы для чувствительных элементов полупроводников газовых датчиков диоксида углерода» (научный руководитель доцент Е.М. Дятлова).

С целью подготовки практико-ориентированного обучения при кафедре действуют 2 филиала на ОАО «Керамин» и ОАО «Гомель-стекло».

За истекшие 5 лет на кафедре подготовлено и издано: 2 монографии, учебных пособий с грифом Министерства образования Республики Беларусь – 3 и учебно-методических пособий с грифом учебно-методического объединения – 2, учебно-методических пособий – 3, конспектов лекций – 1.

Объем финансирования научно-исследовательских работ за истекшие 5 лет составит 8,1 миллиардов рублей, в том числе бюджетное финансирование составило 7,0 миллиардов рублей, работы по хозяйственным договорам – 1,1 миллиардов рублей. За этот период проведены исследования по 41 теме.

По результатам исследований подано 77 заявок на предполагаемые изобретения. Получено 59 патентов, в том числе 57 – Республики Беларусь, 2 – Российской Федерации.

По итогам ежегодных конкурсов на лучшую организационную и изобретательскую работу по патентованию разработок университета в 2011, 2012 и 2013 гг. кафедра награждена Дипломом 1 степени с присвоением звания «Лучшая кафедра по организации изобретательской работы».

Сотрудники кафедры активно участвовали в работе международных и республиканских симпозиумов, конференций и семинаров. Количество докладов составило 417, в том числе за рубежом – 124, проводимых в БГТУ – 120.

Разработки университета экспонировались на 95 выставках, на которых демонстрировалось более 450 экспонатов. Принято участие в следующих выставках: г. Хошимин, Вьетнам (2011); г. Дамаск, Сирия (2011), г. Джакарта, Индонезия (2012), г. Ханой, Вьетнам (2012), г. Харбин, Китай (2012, 2014), г. Дели, Индия (2012), г. Рига, Латвия (2012), г. Улан-Батор, Монголия (2013), г. Нью-Дели, Индия (2013), Малайзия (2013), Хошимин, Вьетнам (2014), г. Ганновер, Германия

(2014), Сербия (2014), г. Абу-Даби, ОАЭ (2015), г. Йоханнесбург, ЮАР (2015), г. Москва (2011), г. С-Петербург (2011, 2012, 2013, 2014), г. Львов, Украина (2011), г. Екатеринбург (2012, 2013) г. Астана, Казахстан (2013), г. Новосибирск (2014), г. Баку, Азербайджан (2015), г. Сочи (2015) и ряде республиканских выставок.

Результаты исследований опубликованы в более 570 работах, в том числе опубликовано 146 статей, 187 материалов конференций, 245 тезисов докладов. За рубежом опубликовано 203 работы, в том числе на иностранном языке – 68.

На кафедре активно функционирует научная школа по физико-химии силикатов и тугоплавких неметаллических материалов.

Разработаны научные основы создания стеклокомпозиционных материалов для светодиодных преобразователей оптоэлектронных устройств и получены нанокристаллические функциональные материалы с регулируемыми оптическими свойствами методами коллоидной химии под руководством профессора Н.М. Бобковой с участием кандидата технических наук Е.Е. Трусовой.

Осуществлена разработка составов защитных лакокрасочных материалов, обладающих улучшенными антикоррозионными свойствами, проведены исследования по влиянию поверхностно-активных веществ и электролитов на реологические и физико-химические свойства керамических масс с целью создания энергосберегающих технологий (профессор И.В. Пищ).

Проведены научные исследования и разработаны составы стекол для световедущей жилы и оболочек жесткого оптического волокна; разработана технология утилизации шламов гальванического производства в качестве вторичного сырья для получения керамических и стекловидных материалов строительного назначения; разработаны составы и технология получения керамических плиток сниженной материалоемкости для внутренней облицовки стен с использованием природного и минерального сырья и техногенных отходов (профессор И.А. Левицкий, доценты Л.Ф. Папко, Ю.Г. Павлюкевич и М.В. Дяденко, старший научный сотрудник С.Е. Баранцева, научные сотрудники: кандидат технических наук А.И. Позняк и О.В. Кичкайло).

Под руководством доцента Е.М. Дятловой выполнены исследования процессов переноса вещества и энергии при экзотермическом синтезе в сложных металлооксидных системах с целью создания новых огнеупорных керамических материалов; комплексное исследование каолинов Республики Беларусь, обоснование методов обогащения, разработка составов и технологии получения на их основе керамических строительных и огнеупорных материалов и изделий; разра-

ботка физико-химических основ и технологических параметров получения керамических материалов и покрытий для электрических плечных нагревателей и защиты конструктивных элементов теплотехнических установок; разработка и исследование сенсорных платформ на основе нанокompозитов из смешанных оксидов переходных металлов для создания химических микросистем; создание высокотермостойких керамических материалов и энергоэффективной технологии их получения для огнезащиты строительных конструктивных элементов специального назначения (старший преподаватель, кандидат технических наук Р.Ю. Попов, научный сотрудник, кандидат технических наук А.А. Хорт, старший научный сотрудник, кандидат технических наук К.Б. Подболотов, инженеры Д.О. Сушко и Т.О. Синякина).

Разработка технологии получения, исследование оптических, физико-технических свойств и структуры новых наноструктурированных материалов для функциональных элементов оптико-электронных и лазерных приборов и систем выполнены под руководством ведущего научного сотрудника, кандидата технических наук Г.Е. Рачковской с участием младшего научного сотрудника Г.Б. Захаревич.

Разработка технологии производства вспененных водоустойчивых материалов на основе кремнегеля и усовершенствование технологии производства накладных хрустальных изделий с внедрением на ПРУП «Борисовский хрустальный завод» выполнена под руководством доцента, кандидата технических наук И.М. Терещенко с участием старшего преподавателя, кандидата технических наук А.П. Кравчука и инженера Б.П. Жих.

Синтез нанокристаллических сегнетоэлектрических керамических материалов путем экзотермического взаимодействия в растворах органо-солевых композиций и разработка технологических основ получения огнеупорных и тугоплавких теплоизоляционных материалов из местного минерального сырья и промышленных отходов методами высокотемпературного синтеза выполнялись под руководством старшего научного сотрудника, кандидата технических наук К.Б. Подболотова с участием инженеров Д.О. Сушко и Т.О. Синякиной.

Под руководством доцента, кандидата технических наук Ю.Г. Павлюкевича осуществляется разработка физико-химических основ и технологических процессов получения листового стекла, упрочненного ионным обменом; разработка технологии получения высокоглиноземистых проницаемых материалов для микро- и ультрафильтрации дисперсных систем (аспирант Н.Н. Гундилович).

Разработаны ресурсосберегающие составы керамической массы для изготовления плиток с заданными показателями водопоглощения и морозостойкости для ОАО «Березастройматериалы» (старший научный сотрудник, кандидат технических наук С.Е. Баранцева).

Выполнен ряд работ по хозяйственным договорам профессорами, докторами технических наук Н.М. Бобковой и И.А. Левицким; доцентами, кандидатами технических наук И.М. Терещенко и Е.Е. Трусовой; старшим преподавателем, кандидатом технических наук Р.Ю. Поповым; ведущим научным сотрудником, кандидатом технических наук Г.Е. Рачковской.

Кафедра продолжает активное сотрудничество с зарубежными партнерами: Вильнюсским государственным техническим университетом имени Гедеминаса, Российским химико-технологическим университетом им. Д.И. Менделеева, Белгородский государственный технологический университет имени Шухова, Южно-Российский технический университет «НПИ», Ростовский государственный строительный университет, Національний університет «Львівська політехніка», Национальный технический университет «ХПИ», Ярославским государственным техническим университетом, Северодонецким технологическим институтом имени В. Даля, Астраханским государственным техническим университетом и другими.

Материально-техническая база кафедры была пополнена следующим оборудованием: весы электронные SPS202Г, весы аналитические РА21, печь СВЧ «Горизонт», печь муфельная LHS/14 Nabertherm (Германия), измеритель теплопроводности ИТП МГИ «100 зонд», устройство перемешивающее RW20, весы электронные MWP600, многоцелевой прибор для определения теплоемкости DSC404F3 Pegasus, Netzsch (Германия), многоцелевой прибор для определения температуропроводности и теплопроводности LFA 457 MicroFlash (2012); электрическая печь сопротивления лабораторная СНОЛ 8/1600; электрическая печь СНОЛ 6,7/1300 в комплекте с нагревательным блоком (2013); градиентная лабораторная печь SP30-13; щековая дробилка ВВ-50; анализатор влажности «Эвлас-2М»; точильно-шлифовальный станок Verta 51G; компрессор ECO; цифровые терморегуляторы, градиентная лабораторная печь SP30-13; щековая дробилка ВВ-50; точильно-шлифовальный станок Verta 51G; компрессор ECO; цифровые терморегуляторы (2014); градиентная лабораторная печь SP30-13; точильно-шлифовальный станок Verta 51G; компрессор ECO; цифровой терморегулятор ESCN-2RMT-500 (2015).

Активно продолжалась научно-исследовательская работа студентов. За указанный период студентами и с их участием опубликова-

но 9 статей, 139 материалов конференций, 166 тезисов докладов. Студенты являются соавторами 18 заявок на изобретения и 17 патентов. Было представлено на внутривузовский конкурс 75 работ студентов, на республиканский – 72. По результатам республиканского конкурса 1 работа признана лауреатом конкурса, первого места удостоено 35 работ, второго – 20.

В 2011, 2012, 2013 и 2014 гг. кафедра награждена дипломом 1 степени по результатам конкурса Совета НИРС БГТУ на лучшую организацию НИРС в номинации «Лучшая кафедра по организации научно-исследовательской работы студентов».

За достигнутые успехи в педагогической и научной деятельности сотрудники кафедры отмечены рядом наград. Доцент Е.М. Дятлова награждена медалью «За трудовые заслуги» (2015), профессор И.А. Левицкий – Почетной грамотой Совета Министров Республики Беларусь (2014) и Почетной грамотой НАН Беларуси (2015), профессор Н.М. Бобкова – Почетной грамотой Министерства образования Республики Беларусь (2015). Почетной грамотой БГТУ в 2015 г. награждены профессора И.В. Пищ, Н.М. Бобкова, И.А. Левицкий; доцент Ю.Г. Павлюкевич; ведущий научный сотрудник Г.Е. Рачковская; заведующий учебной лабораторией В.К. Шабан и другие.

ЛИТЕРАТУРА

1 Левицкий, И. А. Кафедре технологии стекла и керамики БГТУ – 65 лет / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2000. – № 12. – С. 3–6.

2 Левицкий, И. А. Кафедре технологии стекла и керамики БГТУ – 65 лет / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Труды БГТУ. Сер. III Химия и технология неорганических веществ. – 2000. – Вып. VIII. – С. 361–373.

3 Левицкий, И. А. К 70-летию кафедры технологии стекла и керамики Белорусского государственного технологического университета / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Стекло и керамика. – 2005. – № 6. – С. 3–6.

4 Левицкий, И. А. 70 лет кафедре технологии стекла и керамики БГТУ / И. А. Левицкий, Н. М. Бобкова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – № 5. – С. 2–7.

5 Левицкий, И.А. Кафедре технологии стекла и керамики – 75 лет / И. А. Левицкий, Н.М. Бобкова. – ТРУДЫ БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических веществ, 2010.– Мн. – Вып. XVIII. – С. 8–18.

О.В. Суворова¹, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
suvorova@chemy.kolasc.net.ru (ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия)

Д.В. Макаров², зав. лабораторией, д-р техн. наук
makarov@inep.ksc.ru (ИППЭС КНЦ РАН, г. Апатиты, Россия)

Р.Г. Мелконян³, проф., д-р техн. наук
mrg-kanazit@mail.ru (МГТУ, Москва)

И.С. Кожина¹, вед. технолог

ЭФФЕКТИВНОСТЬ УПЛОТНЕНИЯ СТЕКОЛЬНОЙ ШИХТЫ ИЗ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ МЕТОДОМ ОКАТЫВАНИЯ

Известно, что процесс приготовления стекольной шихты является определяющим при производстве высококачественных стеклоизделий. Одним из способов улучшения технологических свойств сырьевых материалов и шихт на их основе является уплотнение. Как показала практика стекольного производства, технология уплотнения стекольных шихт, успешно функционирующая в условиях одного производства, чаще всего, не может быть перенесена на производства других видов стекол без корректировки основных технологических параметров процесса, а в ряде случаев, без проведения дополнительных исследований. Кроме того, стремление стекольных производств перейти на местное сырье требует новых технологических решений, позволяющих использовать некондиционные природные и техногенные сырьевые материалы без существенных изменений технологии варки и негативного влияния на качество стекла [1–3].

В настоящей работе основное внимание уделено определению эффективности уплотнения шихты методом окатывания.

В качестве объекта исследования в данных экспериментах использовали шихту для получения черного стекла [4]. Сырьевыми компонентами являются: эгириновый концентрат, получаемый при переработке апатито-нефелиновых руд, кварц и карбонатит из вскрышных пород Ковдорского месторождения комплексных руд при следующем соотношении компонентов, мас. %: эгириновый концентрат 73, кварц 15, карбонатит 12.

С целью установления оптимальных условий получения гранулированной шихты проведена серия опытов с различными видами связующего и способами изготовления гранул. В экспериментах в качестве связующего опробованы вода, растворы жидкого стекла (ЖС), сульфитно-спиртовой барды (ССБ), поливинилового спирта (ПВС), каолин и плитонит.

Критерием оценки качества была выбрана механическая прочность гранул. Первоначально прочность проверяли по методу сбрасы-

вания образцов на мраморную плиту с высоты 300, 400, 500 мм [2]. Прочность оценивали по числу сбрасываний гранул не вызывающих их разрушения. Для гранул, которые выдержали испытание на сбрасывание, механическую прочность оценивали по сопротивлению раздавливанию, которое рассчитывали как среднеарифметическое значение раздавливающей нагрузки на 10 гранул фракции крупностью 5–10 мм.

Неудовлетворительно с образованием большого количества осыпи гранулируются шихты с водой, каолином и, особенно, с плитонитом. Прочность таких гранул недостаточная. В обычных условиях стабильно проходит процесс гранулирования шихт с ЖС, ССБ, ПВС. Количество осыпи не превышает 2–3 %. Гранулы получаются мельче и ровнее. Результаты испытаний гранул на раздавливание представлены в таблице.

Таблица – Механическая прочность гранул

№ п/п	Связующее	Содержание связующего, мас. %	Прочность гранул, кг/гран	Прочность гранул, МПа
1	ЖС	10	рассыпались	–
2		12	5.12	0.23
3		14	26.0	2.02
4		15	67.4	5.60
5		16	44.6	4.06
6		18	54.2	6.64
7		20	140.0	15.30
8		30	не формуются	–
9	ССБ	10	17.6	2.60
10		15	23.0	3.80
11		20	30.0	4.54
12	ПВС	5	11.0	0.12
13		10	3.75	0.39
14		15	15.5	1.35
15		20	21.5	2.15

Прочность на сжатие гранул, используемых в промышленной печи, должна составлять не менее 1,7 МПа [2]. Это значение достигается при введении в состав черного стекла от 14 % ЖС, 10 % ССБ и 20 % ПВС. Внешний вид материала, полученного в турбо-лопастном смесителе-грануляторе при скорости вращения смесительного ротора 900–2800 об/мин и увлажнении шихты 10–12 %, представлен на рисунке. К сожалению, способы гранулирования стекольных шихт обладают рядом существенных недостатков, прежде всего, связанных с высокой влажностью и низкой механической прочностью гранул. Гранулы, полученные при разных условиях, отличаются по крупности, влажности, однородности, прочности и другим характеристикам.

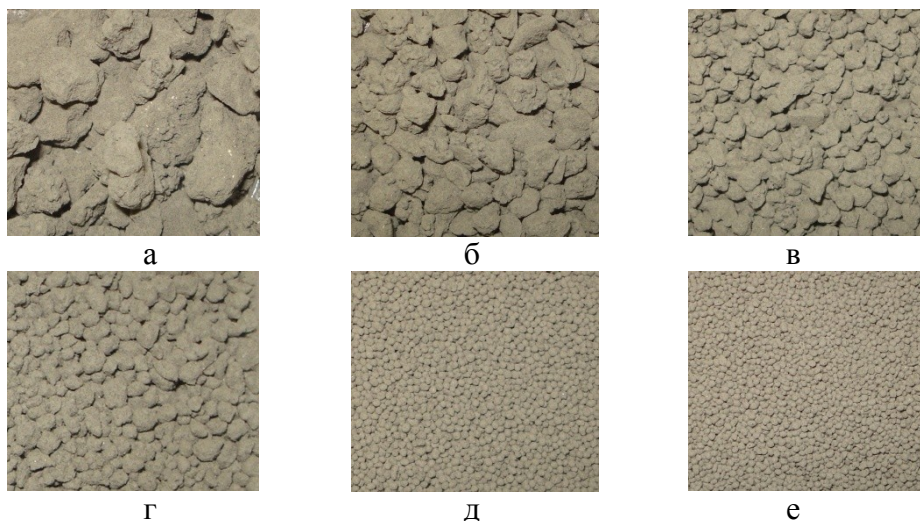


Рисунок – Гранулированная шихта крупностью, мм: +5 (а); +3 (б); +2 (в); +1 (г); +0.63 (д); +0.25 (е)

Анализ полученных результатов показал, что для достижения оптимальной прочности гранул шихты эгиринового состава необходимо применение связующего ЖС, ССБ, ПВС. Однако применение некоторых добавок требует корректировки рецепта шихты, режима варки стекла и т.д. Из гранулированной шихты получен стеклокристаллический материал, имеющий глубокий черный цвет. Технология позволяет придать поверхности стекла металлический блеск, что может быть использовано в производстве художественных изделий. Изготовленные стеклоплитки могут быть использованы в промышленном и гражданском строительстве для облицовки зданий и внутренних помещений. Кроме того, материал отличается высокими физико-химическими (кислото-, щелоче- и водостойкость, термостойкость) и механическими свойствами, что позволяет использовать его, например, в химических производствах.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Назаров В.И., Мелконян Р.Г., Калыгин В.Г. Техника уплотнения стекольных шихт (под общей редакцией проф. О.С. Чехова). М.: Легпромбытиздат, 1985. – 176 с.
- 2 Мелконян Р.Г. Аморфные горные породы и стекловарение. – М.: “НИА Природа”, 2002. – 266 с.
- 3 Крашенинникова Н.С., Казьмина О.В. Уплотнение как способ улучшения технологических свойств стекольных шихт. Вопросы теории и практики. Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 168 с.
- 4 Пат. 2049746 РФ, МПК⁶С03С 3/097, 4/02. Черное стекло / Макаров В.Н., Локшин Э.П., Суворова О.В; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер.сырья Кол. науч. центра РАН. - №93033786/33; заявл. 01.07.93; опубл. 10.12.95, Бюл. № 34.

Т.К. Иванова, асп.
И.П. Кременецкая, канд. техн. наук
ivanovatk@chemy.kolasc.net.ru
(ИХТРЭМС КНЦ РАН, г. Апатиты)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВЫСОКОКОНЦЕНТРИРОВАННЫХ РАСТВОРОВ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫМ СЕРПЕНТИНОМ

Проблема очистки промышленных стоков от тяжелых металлов (ТМ), а в перспективе локализация загрязнения и извлечение металлов из природно-антропогенных водных объектов, была и остается крупномасштабной задачей, актуальность которой возрастает с каждым годом. Для решения данной проблемы необходимо большое количество относительно недорогих и легкодоступных реагентов. Особый интерес в связи с этим представляют техногенные отходы с подходящими свойствами.

В настоящей работе исследована возможность использования для извлечения ТМ термоактивированного серпентинито-магнезита, основным компонентом которого является хризотил (Халиловское месторождение магнезита, Оренбургская обл.). Образование активной метастабильной фазы в результате обжига халиловского серпентинита исследовано ранее [1]. Показано, что метасерпентин является щелочным реагентом, способным снижать кислотность растворов ТМ.

Подщелачивание является основным методом очистки воды от катионов металлов, образующих нерастворимые гидроксиды. При реакциях гидролиза возможно также образование трудно растворимых основных солей, состав которых определяется характеристиками полученных систем, прежде всего значением pH. Среда осаждения влияет и на распределение металлов по формам нахождения в растворе, что оказывает влияние на концентрацию металлов в равновесии с осажденной фазой [2]. Таким образом, pH является важным технологическим параметром, влияние которого на процесс осаждения основных компонентов исходного загрязненного раствора исследовано в настоящей работе.

В качестве раствора, загрязненного токсичными металлами, была взята проба подотвальных вод Гайского ГОКа. Пробу можно охарактеризовать как кислый раствор (pH = 2,3) с высоким содержанием тяжелых металлов (Fe– 2506 мг/л, Cu– 700 мг/л, Zn– 592 мг/л, Ni – 4,2 мг/л).

Выполнено две серии экспериментов. В первой серии в качестве щелочного реагента применяли термоактивированный серпентин. Термическую обработку серпентина проводили по разработанной ранее

методике [3]. Во второй серии для увеличения щелочности раствора использовали безводный Na_2CO_3 , который традиционно применяют для раздельного осаждения металлов из высококонцентрированных растворов. Навески метасерпентина (0,2–4,0 г) и соды (0,1–2,0 г) помещали в 50 мл раствора, полученную суспензию периодически перемешивали, смесь выдерживали одни сутки. При отборе проб контролировали pH суспензии, затем ее разделяли фильтрованием через мембранный фильтр с размером пор 0,45 мкм, фильтрат анализировали.

По мере увеличения количества реагентов, вводимых в раствор, наблюдается закономерное снижение концентраций металлов и увеличение значения pH (рисунок 1). Эффективность применения реагентов для извлечения ТМ оценивали по таким показателям, как максимальная степень очистки, остаточная концентрация компонентов.

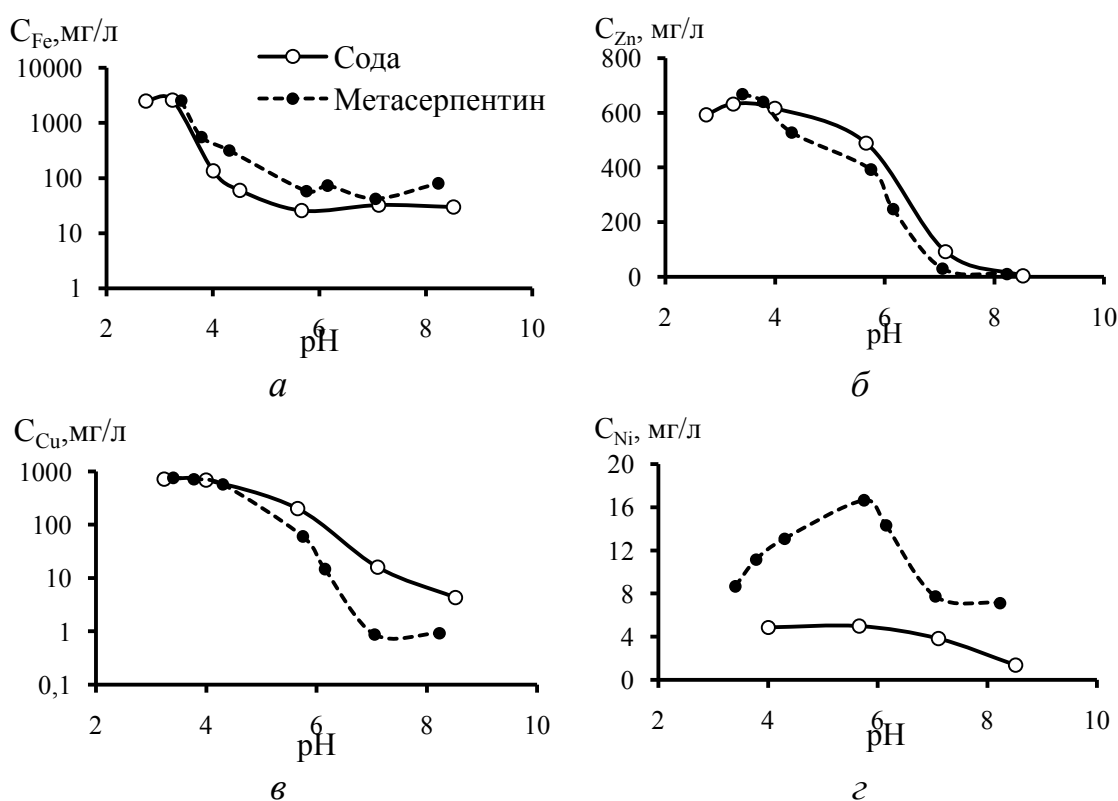


Рисунок 1 – Влияние pH осаждения на концентрацию в растворе железа (а), цинка (б), меди (в) и никеля (г)

Полученные зависимости показали, что состав реагента влияет на процесс осаждения ТМ. Степень очистки раствора от железа метасерпентином меньше чем содой (рисунок 1а). Если при добавлении в раствор соды уже при pH=5,6 степень извлечения Fe составила 99 мас.%, то при добавлении магнезиально-силикатного реагента степень извлечения 97 мас.%, при этом остаточные концентрации отличаются в два раза и составляют 25 и 60 мг/л соответственно. Наиболее веро-

ятной причиной такого отличия является замедление процесса превращения $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ в системах с метасерпентином. Конечные степени извлечения железа выравниваются и составляют 99 мас. %.

В отличие от железа степень очистки растворов от цинка практически во всем диапазоне полученных значений pH выше для магнезиального реагента по сравнению с содой. В данном случае определяющим фактором является, по-видимому, ускорение гидролиза металла на поверхности частиц реагента. На рисунке 1б видно, что процесс осаждения цинка магнезиальным реагентом протекает эффективнее, чем при применении безводного Na_2CO_3 . Конечные степени извлечения металла составили 99 мас. %.

Аналогичная закономерность наблюдается и для меди (рисунок 1в). Кривая остаточных концентраций меди при взаимодействии с метасерпентином несколько смещена в левую сторону. Это говорит о том, что по сравнению с Na_2CO_3 осаждение меди реагентом происходит более эффективно. Степень извлечения меди при максимальных навесках составляет для обоих реагентов величину более 99%.

Иначе обстоит дело с осаждением никеля. Результаты экспериментов показали, что при взаимодействии метасерпентина с кислым раствором идет процесс выщелачивания металла из реагента (рисунок 1г).

Согласно данным химического анализа, метасерпентин содержит 0,26 мас. % никеля. При навеске метасерпентина 0,2 г в раствор переходит 42 мас. % никеля, при увеличении навески pH раствора растет, а количество выщелоченного никеля уменьшается. При внесении в систему навески 4 г происходит увеличение значения pH до 8,2, количество Ni, перешедшего в раствор, составляет 1 мас. % (таблица).

Таблица – Количество выщелоченного из метасерпентина никеля в зависимости от pH раствора

Навеска, г/л	0,4	1,0	2,0	4,0	5,0	6,0	8,0
pH	3,4	3,8	4,3	5,8	6,2	7,1	8,2
Количество выщелоченного Ni, мас. %	42	27	17	12	8	2	1

Полученные экспериментальные данные показали, что термостатизированный серпентин не уступает по способности осаждать ТМ безводному Na_2CO_3 . Установлено, что степень очистки растворов достигает 97–99 мас. %. В данных экспериментах исключением является никель. В процессе взаимодействия метасерпентина с кислым раство-

ром идет процесс выщелачивания металла из реагента. Для снижения концентрации никеля необходимо увеличить расход реагента.

Следует отметить, что условия практически полного извлечения железа отличаются от параметров осаждения меди и цинка, что свидетельствует о возможности выделения железосодержащего осадка из исходного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кременецкая И.П., Кoryтная О.П., Васильева Т.Н. Реагент для иммобилизации тяжелых металлов из серпентинсодержащих вскрышных пород // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение, 2008. – №4. – С. 33–40.

2 Орлов Ю.Ф., Маслов Е.И., Белкина Е.И. Растворимость гидроксидов металлов // Журнал неорганической химии, 2013. Т.58. – № 11. – С. 1458–1466.

3 Пат. 2136608 РФ, МПК⁶ С 02 F 1/62, 1/28, 1/66. Способ очистки воды открытых водоемов от закисления и ионов тяжелых металлов / Макаров В.Н., Кременецкая И.П., Васильева Т.Н., Кoryтная О.П.; Ин-т химии и технологии редких элементов и минер.сырья Кол. науч. центра РАН. – №98106699/25; заявл. 09.04.98; опубл. 10.09.99, Бюл № 25.

Olga Kizinievič, PhD

olga.kizinievic@vgtu.lt (Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

Grigory Yakovlev, Dr. Prof.

(Kalashnikov Izhevsk State Technical University, Izhevsk, Russia)

Viktor Kizinievič, PhD

(Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

CONSTRUCTION CERAMIC WITH CARBON NANOTUBES

Research deals with the possibility to improve the properties of ceramic products by utilising the modifying additive of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), mixed with carboxymethylcellulose (CMC), which has the properties of dispersant, (MWCNTs+CMC).

Mixture of the clay and sand (raw mix - M), which is used the most often in ceramics production in Lithuania, was used in the research. M consists of 60–65 % of clay and 35–40 % of sand. Chemical composition of M is: SiO₂–67.52 %, Al₂O₃–17.09 %, Fe₂O₃–6.56 %, CaO–2.14 %, MgO–1.88 %, R₂O–4.23 %, SO₃–0.58 %. Mineralogical analysis of mixture M showed the domination of chlorite, illite, quartz, feldspar, dolomite, calcite minerals. The modifying additive (MWCNTs+CMC) GraphistrengthTM CW2-45 was produced by company “Arkema” (France). It is a masterbatch that contains high concentration MWCNTs perfectly dispersed in carboxymethylcellulose (CMC). GraphistrengthTM CW2-45 is provided in the form of pellets with the following key characteristics: aspect – black pellets; composi-

tion (in mass percent) MWCNTs 45, CMC 55 (purity>90 %). The walls of nanotubes consist of several layers. The outer diameter of MWCNTs varies in the range of 10–15 nm, length – in the range of 1–15 μm .

Composition of formation masses (% of the mass): A - mixture of the clay and sand – 100 %, B - mixture of the clay and sand 99.9955 % and Modifying additive (MWCNTs+CMC) – 0.0045 % (the amount of modifying additive used was sufficient in order to reach MWCNT amount in formation mass equal to 0.0045 % of mass). The burning of the samples (50×50×50 mm) was carried out at 1000 °C and 1050 °C temperatures, burning period lasted for 34 h by keeping at the highest burning temperature for 4 hours. Compressive strength of the ceramic body was determined according to the standard LST EN 772-1:2003, net dry density – LST EN 772-13:2003, water absorption – LST EN 772-21:2011, initial rate of water impregnation – LST EN 772-11.

It was found that the compressive strength of reference samples (formation mass A) dried at 105 °C temperature reaches 3.0–3.5 MPa. After adding the modifying additive to formation mass B, compression strength increases up to 5.5–5.7 MPa. Density values of samples of formation mass B dried at 105 °C temperature indicate that density increases from 1970 to 2000 kg/m^3 when modifying additive is added to the formation mass, i.e. by 1.5 % when compared to the density of formation mass A where this additive was not used. Microstructure investigations of formation masses A and B, dried at 105 °C temperature, showed (Fig. 1 a) that after the adding of formation mass modifying additive (formation mass B, Fig. 1 b), formation mass became more dense than formation mass without this additive (formation mass A). No deep pores are seen, it looks like ceramic matrix merges. Microstructure investigations, conducted by using high resolution SEM JSM 7600F, helped us to determine the MWCNTs adhesion with clay. Fig. 1 shows that MWCNTs surface is highly covered with clay, they are perfectly ingrown into the clay (Fig. 1 c). Moreover, it was determined that MWCNTs keep the particles of dried clay's tightly together. It is evident that MWCNTs additive act as an additive bridging the micro-cracks during the drying of clay slurry.

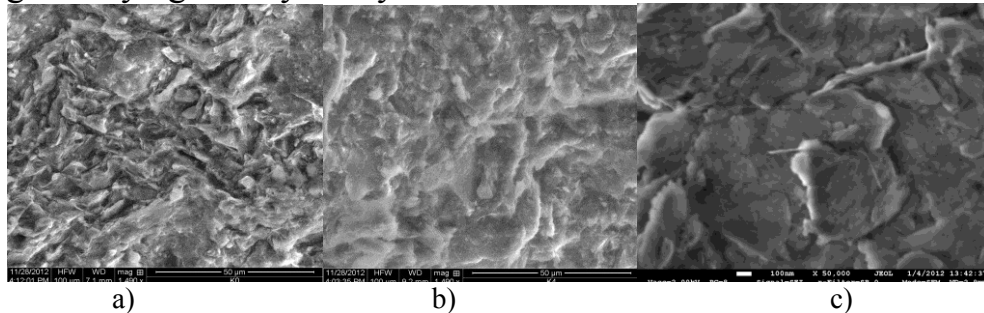


Fig. 1. SEM photos of microstructure of A and B formation masses, dried at 105 °C: a – A formation mass; b and c – B formation mass

Density of the reference sample A, burned at 1000°C and 1050°C temperature, reaches respectively 1710 kg/m³ and 1750 kg/m³, compressive strength – 25 MPa and 39 MPa, water absorption – 14.2 % and 11.6%. When modifying additive is added to the formation mass (formation mass B) and it is burned at 1000°C and 1050°C temperatures, the density and compressive strength of the ceramic bodies obtained increase. Water absorption becomes lower than the one of formation mass A where this additive was not used. Density of ceramic body B, burned at 1000°C temperature, increased up to 1790 kg/m³, i.e. by 4.5 %, compressive strength up to 37 MPa, i.e. by 32 %, water absorption decreased up to 10.9 %, i.e. by 23%. When the burning at 1050 °C temperature was carried out, density increased up to 2010 kg/m³, i.e. by 12.9 %, compressive strength increased up to 59 MPa, i.e. by 34 %, water absorption decreased up to 4.9 %, i.e. by 57 % when compared with the reference ceramic body A burned at the corresponding temperature. Results of microstructure investigations of reference ceramic body (ceramic body A) and ceramic body with modifying additive (ceramic body B) are provided in Fig.2. Microstructure's view of formation mass B burned at 1050 °C temperature, shows that the density of the microstructure of ceramic body is sufficiently large. There are not a lot of pores with spherical and oblong shape. Most of them have closed structure, and the porosity of such ceramic body is small.

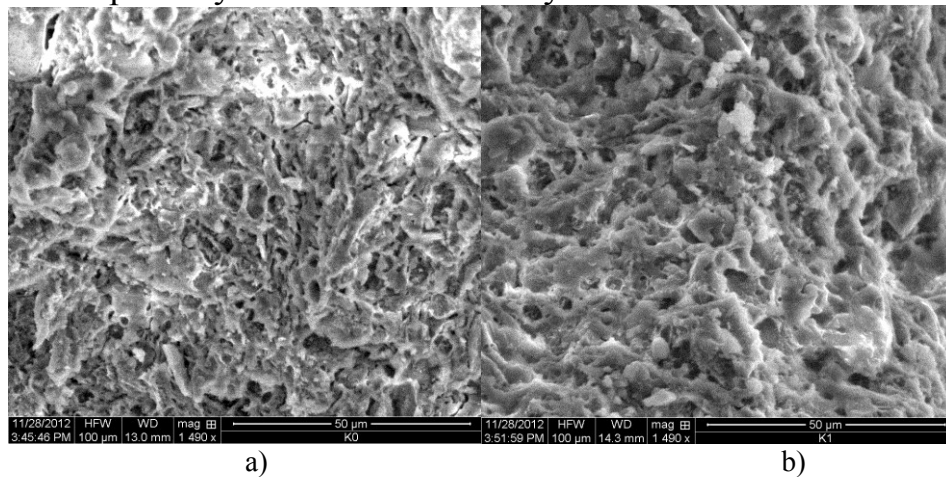


Fig. 2. SEM photos of microstructure of A and B ceramic bodies, burned at 1050 °C: a) A ceramic body; b) B ceramic body

After the implementation of X-ray analysis of ceramic bodies burned at different temperatures, it was identified that during the burning of semi-manufactures silica, hematite, anorthite, feldspar minerals are created. Those are typical minerals created during the burning of clay materials. Depending on the highest burning temperatures, intensity values of these minerals slightly differ. X-ray pattern shows that modifying additive does

not have considerable influence on mineralogical composition of ceramic bodies, because silica, hematite, feldspar minerals, same ones as in the samples without this additive, are identified in X-ray pattern (Fig.3 a).

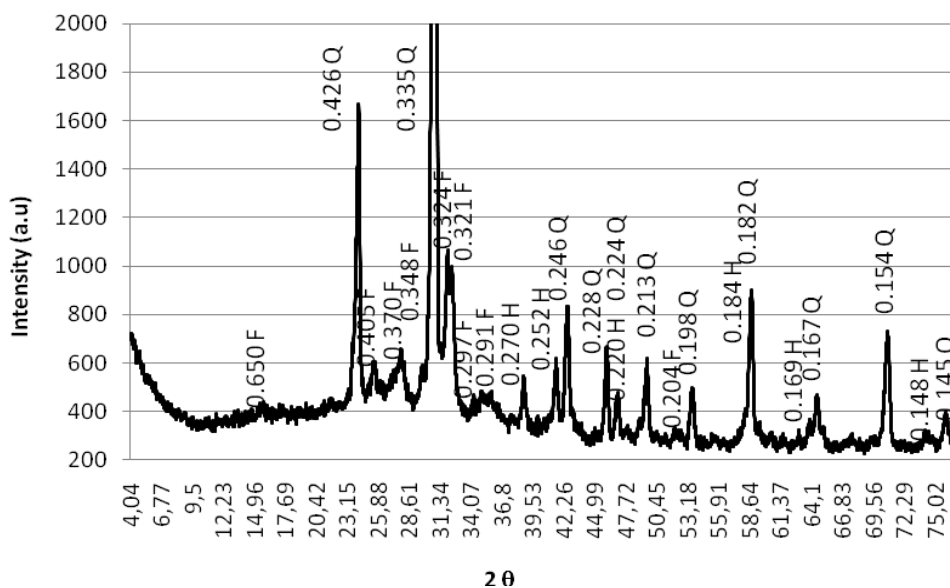


Fig. 3. XRD pattern of the B ceramic body, burned at 1050 °C temperature:
Q – quartz; H – hematite; A – anorthite; F – feldspar

When, in modern production technology of ceramic construction products, the mixture of low quality clay and sand is used and modifying additive (MWCNTs+CMC) masterbatchGraphistrength™ CW2-45 is introduced into the formation mass as 2 % water dispersion (sufficient amount for MWCNTs reach 0.0045 mass. percent in the formation mass), it is possible to modify the microstructure of semimanufactures formed (dried formation masses) and improve physical and mechanical properties of the burned ceramic bodies.

УДК 666.642.3:666.3.032.4

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук

А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук

С. Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук

Е. О. Богдан, ассистент, канд. техн. наук

keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ

В настоящее время наблюдается активное развитие сети общественного питания: появление новых кафе, ресторанов, офисных столовых и других объектов, специфика которых состоит в интенсивной эксплуатации посуды в течение длительного времени и, соответственно, частой гидротермической обработке в посудомоечных машинах.

Для объектов общественного питания со средней и высокой пропускной способностью посетителей, как правило, используются машины купольного типа или конвейерные, производительность которых составляет от 1000 до 3500 тарелок/ч. Общий принцип действия таких машин основан на подаче воды с помощью специальной мощной помпы на форсунки и ее последующем распылении на посуду. Температура воды может варьироваться от 65 до 85 °С. Время мытья посуды в машине составляет около 2–3 мин, при этом оно распределяется по следующим циклам: около 60–90 с – интенсивное мытье, 5–10 с – пауза, 15–20 с – ополаскивание. Это свидетельствует о том, что посуда, обрабатываемая в посудомоечных машинах, рассчитана на интенсивную эксплуатацию, именно поэтому она должна быть долговечной, сохранять свои технические характеристики и декоративный внешний вид.

В настоящее время в Республике Беларусь большая часть майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения изготавливается в ОАО «Белхудожкерамика» (г.п.Радосковичи, Минская область) на основе легкоплавкой глины месторождения «Гайдуковка» при максимальной температуре политого обжига 960–980 °С. Готовая продукция характеризуется высокой пористостью (30–32 %) и водопоглощением (17–18 %), низкими значениями механической прочности при сжатии (4–7 МПа), что не обеспечивает возможность ее обработки в посудомоечных машинах.

В связи с этим целью настоящего исследования является разработка составов масс и температурно-временных параметров их обжига для изготовления майоликовых изделий с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

В качестве компонентов керамических масс наряду с глиной месторождения «Гайдуковка» использовались суглинки месторождения «Фаниполь» (Республика Беларусь) и импортируемые из Украины глина огнеупорная Веско-Гранитик Веселовского месторождения, базальт Ровенского месторождения и каолин мокрого обогащения Просняновского месторождения. Химический состав сырьевых материалов приведен в таблице 1. Введение в состав массы огнеупорной глины обусловлено необходимостью расширения интервала спекшегося состояния; базальт, как пламень, способен интенсифицировать процесс спекания, каолин – обеспечить требуемые реологические характеристики литьевого шликера; высокая тугоплавкость суглинков предполагает снижение чувствительности изделий к усадочным и деформационным процессам. С использованием вышеуказанных компонентов разработаны 2 серии сырьевых композиций, в которых содержание

составляющих варьировалось в следующих пределах, %: глина «Гайдуковка» 65,0–85,0; базальт 5,0–20,0; суглинки 5,0–20,0 – I серия; глина «Гайдуковка» 67,5–80,0; глина Веско-Гранитик 7,5–15,0; базальт 5,0–12,5; каолин 5,0–7,5 – II серия.

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Наименование компонентов	Содержание оксидов, % ¹								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	TiO ₂	ппп
Глина месторождения «Гайдуковка»	53,8	12,3	5,72	0,68	2,95	3,08	9,04	0,73	11,7
Глина Веско-Гранитик	65,29	23,63	1,46	0,39	1,53	0,66	0,56	–	6,48
Суглинки месторождения «Фаниполь»	83,09	8,59	2,30	0,71	1,43	0,74	0,38	0,60	2,16
Базальт Ровенского месторождения	52,24	17,26	13,17	3,47	0,51	2,28	7,58	2,88	0,61
Каолин просяновский мокрого обогащения	46,05	39,80	0,45	–	–	0,36	–	–	13,34

Майоликовые изделия изготавливались методом шликерного литья в гипсовые формы. Проведенные комплексные исследования по изучению реологических характеристик и агрегативной устойчивости суспензий на основе разработанных составов масс позволили подобрать комбинацию электролитов, включающую 0,1 % кальцинированной соды, 0,05 % жидкого стекла и 0,05 % триполифосфата натрия, обеспечивающую текучесть шликера 8–9 с, коэффициент загустеваемости 1,5–1,55 при влажности 40–42 %. Полуфабрикаты изделий подвергались обжигу при температурах 1000, 1050, 1075 и 1100 °С с изотермической выдержкой в течение 1 ч.

При проведении исследований установлены зависимости основных характеристик майоликовых образцов от состава масс и температуры обжига, изучен фазовый состав изделий и исследована их структура.

Определено, что с увеличением содержания базальта в массах обеих серий показатели водопоглощения образцов снижаются от 21,9 до 11,2 %. Установлено, что присутствие базальта оказывает более активное влияние на свойства обожженного черепка по сравнению с суглинками и огнеупорной глиной, что объясняется наличием легкоплавких примесей в породе (вулканического стекла, анальцима, хлорофрита), снижающих температуру начала спекания сырьевых композиций.

¹ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

Увеличение содержания легкоплавкой глины месторождения «Гайдуковка» в составе керамических масс от 65 до 85 % приводит к повышению показателей водопоглощения образцов изделий, что обусловлено наличием примесей, оказывающих негативное влияние на процесс спекания керамических масс.

Для сырьевых композиций с одинаковым содержанием глины легкоплавкой и базальта более благоприятное влияние на показатели свойств изделий оказывает введение глины Веско-Гранитик по сравнению с суглинками. Это связано с тем, что содержание в керамических массах огнеупорной глины расширяет интервал спекшегося состояния, что позволяет контролировать параметры спекания и способствует его более полному протеканию, обеспечивая формирование плотной структуры черепка. При комбинированном использовании глины легкоплавкой и суглинков интервал спекшегося состояния составляет 30–50 °С, что приводит к резкому и неконтролируемому увеличению количества жидкой фазы за небольшой промежуток времени и, как следствие, возможной деформации изделий.

Установлено, что при температурах обжига 1000 и 1050 °С значения водопоглощения образцов изделий изменяются незначительно, поскольку в данном интервале температур базальт и суглинки являются отошающими компонентами. При температурах обжига 1075 и 1100 °С зависимость водопоглощения от температуры проявляется несколько активнее. Это связано с тем, что за счет присутствия легкоплавких примесей в сырьевых материалах интенсифицируется спекание масс. Механическая прочность образцов зависит от состава масс и температуры обжига и изменяется от 8 до 15 МПа.

Результаты рентгенофазового анализа позволили установить, что фазовый состав образцов обеих серий представлен кварцем, плагиоклазом и гематитом. При увеличении максимальной температуры обжига изделий происходит незначительное изменение количественного соотношения фаз.

Сравнительное электронно-микроскопическое исследование поверхности скола майолики, выпускаемой ОАО «Белхудожкерамика», и образцов, полученных из оптимального состава массы показало, что структура образцов, изготовленных из керамической массы производственного состава, довольно рыхлая, четко видны образования неправильной формы, хаотично распределенные в керамическом черепке. Образцы из разработанной массы характеризуются более плотной структурой. Кристаллические образования, расположенные в стекловидной и аморфизированной составляющих, отличаются уменьшенными размерами, что свидетельствует о большей степени спекания массы.

Таким образом, результаты определения физико-химических свойств образцов, изготовленных методом шликерного литья, и обжиге при температурах (1075–1100) °С позволили установить оптимальный состав керамической массы, из которой в условиях ОАО «Белхудожкерамика» изготовлена опытная партия майоликовых изделий хозяйственно-бытового назначения.

Полученные при температуре обжига (1090±10) °С глазурованные изделия характеризуются заданными значениями водопоглощения (8,5–10,0 %) и повышенными показателями механической прочности при сжатии (14–16 МПа). Майоликовая посуда прошла испытания в посудомоечной машине конвейерного типа непрерывного действия, в результате которых изделия выдержали 150 циклов интенсивной эксплуатации без механических повреждений и изменений внешнего вида.

УДК 666.295.1

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
С. Е. Баранцева, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
А.А. Муравьев, магистрант
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ГЛАЗУРИ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ, КОНТАКТИРУЮЩИХ С ПИЩЕВЫМИ СРЕДАМИ

В настоящее время выпуск майоликовых изделий в Республике Беларусь организован на предприятии ОАО «Белхудожкерамика». Ассортимент майоликовых изделий в значительной степени зависит от их декоративных и потребительских свойств, которые обеспечиваются с помощью глазурного покрытия, причем возможности керамики в этой области свойств являются довольно широкими, иногда даже уникальными.

К качеству выпускаемой керамической столовой посуды, кофейных и чайных наборов предъявляются повышенные требования, поскольку они предназначены не только для хранения и приготовления пищи, но и для массового использования на предприятиях общественного питания.

Целью настоящего исследования являлась разработка рецептурной композиции фриттованных блестящих глазурных покрытий – прозрачного и белого заглушенного. Специфика эксплуатации изделий хозяйственного назначения связана с многократной обработкой в посудомоечных машинах струями горячей воды (45–80 °С) под давлением 0,03–1 МПа, а также с возможными температурными перепадами в камере машины до 40–50 °С. Помимо высоких декора-

тивно-эстетических характеристик (блеск, белизна) к глазурным покрытиям предъявляются повышенные требования по физико-химическим свойствам, в частности термической и химической устойчивости, обусловленной дилатометрической согласованностью показателей температурных коэффициентов линейного расширения в системе «керамическая основа – глазурное покрытие». Особым условием их широкого использования в сети общественного питания является соответствие требованиям СанПиН 13–3 Республики Беларусь в части миграции ионов алюминия, бора и цинка при контакте с пищевыми средами.

Разработка составов глазури для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми средами, проводилась с обеспечением широкого температурного интервала глазуриобразования прозрачных некристаллизующихся покрытий и формирования стеклокристаллической структуры глушеного белого блестящего покрытия,

В соответствии с этим параллельно разрабатывались составы экспериментальных стеклофритт для прозрачных покрытий в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ и глушенных в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$. Варка стеклофритт производилась в газовой стекловаренной печи периодического действия при максимальной температуре 1450–1470°C с выдержкой 1 ч. Затем стеклофритты подвергались помолу в течение 1ч в лабораторной мельнице «Speedy» (Италия) при соотношении материала и мелющих шаров 1:1,2. Полученные глазурные шликеры наносились после утильного обжига на керамическую основу из производственной и разработанной согласно техническому заданию массы с улучшенными физико-химическими характеристиками и подвергались обжигу при различных температурах в интервале 980–1100°C.

Установлено, что технологические характеристики стеклофритты прозрачной глазури непосредственно зависят от их химического состава, в особенности от соотношения тугоплавких и легкоплавких оксидов, что отражено в таблице. На основании анализа полученных результатов оптимальными можно считать значения соотношения $(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3)/(\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O})$, находящиеся в пределах (6,5–8,5), обеспечивающие качественные показатели покрытий с минимальной склонностью к образованию поверхностных дефектов, что может служить критериальным фактором при разработке составов прозрачных глазурных покрытий. Градиентная термическая обработка образцов показала, что разработанные прозрачные покрытия формируются в широком температурном интервале, составляющем (980–1100) °C, что позволяет рекомендовать их для использования в различных обжиговых агрегатах. Комплекс физико-химических свойств и декоративно-

эстетических характеристик покрытий оптимальных составов (блеск 68–70%, микротвердость 4900–5100 МПа, ТКЛР $(4,81-4,97) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, термостойкость 150°C) позволяет рекомендовать их для проведения опытно-производственных испытаний.

Таблица – Соотношение основных оксидов в глазурных покрытиях и визуальная оценка их качества

Индекс состава	Соотношение $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	Значение соотношения $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O})$	Технологические свойства расплава стеклофритты	Визуальная оценка качества покрытия
1П	74,09 / 8,11	9,13	высоковязкий	удовлетворительное
2П	76,0 / 9,15	8,52	удовлетворительный	хорошее
3П	78,0 / 7,15	10,94	непровар	не сформировалось
4П	77,08 / 8,15	9,46	высоковязкий	удовлетворительное
5П	77,0 / 10,15	7,58	удовлетворительный	удовлетворительное
6П	74,5 / 9,15	8,14	удовлетворительный	удовлетворительное
7П	75,0 / 11,5	6,52	маловязкий	хорошее
8П	73,0 / 10	7,3	маловязкий	хорошее
9П	75,5 / 9,5	7,95	удовлетворительный	удовлетворительное
10П	75,5 / 10,5	7,2	маловязкий	удовлетворительное

Известно, что получение качественных стеклокристаллических покрытий обеспечивается введением в стеклофритты диоксида циркония либо циркона, механизму действия которых посвящены работы ряда отечественных и зарубежных исследователей [1].

Синтез глушеных глазурных покрытий проводился в системе $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$, причем содержание оксидов цинка, бора, кальция, натрия и калия оставалось постоянным и их суммарное количество составляло 30 % (рисунок).

Для получения информации о процессе глазурирования, в частности формирования стеклокристаллической структуры, проведена градиентная термическая обработка покрытий всех экспериментальных составов при температурах 1010, 1040, 1070 и 1100°C с выдержкой 1ч.

По основным технологическим характеристикам и показателям физико-механических свойств (степень глушения, укрывистость, белизна, блеск, растекаемость, просвечиваемость, микротвердость, термостойкость) глазурные покрытия составов Н-2 и Н-5 отнесены к наиболее перспективным.

Рентгенофазовым анализом установлено, что фазовый состав вышеуказанных покрытий, термообработанных при 1050–1100 °C представлен цирконом (ZrSiO_4) и андалузитом ($\beta\text{-Al}_2\text{SiO}_5$). Структура глушеных глазурей согласно электронно-микроскопическому исследованию достигает максимальной однородности и равномерности

распределения кристаллических образований по всему объему глазури в интервале 1050–1100 °С.

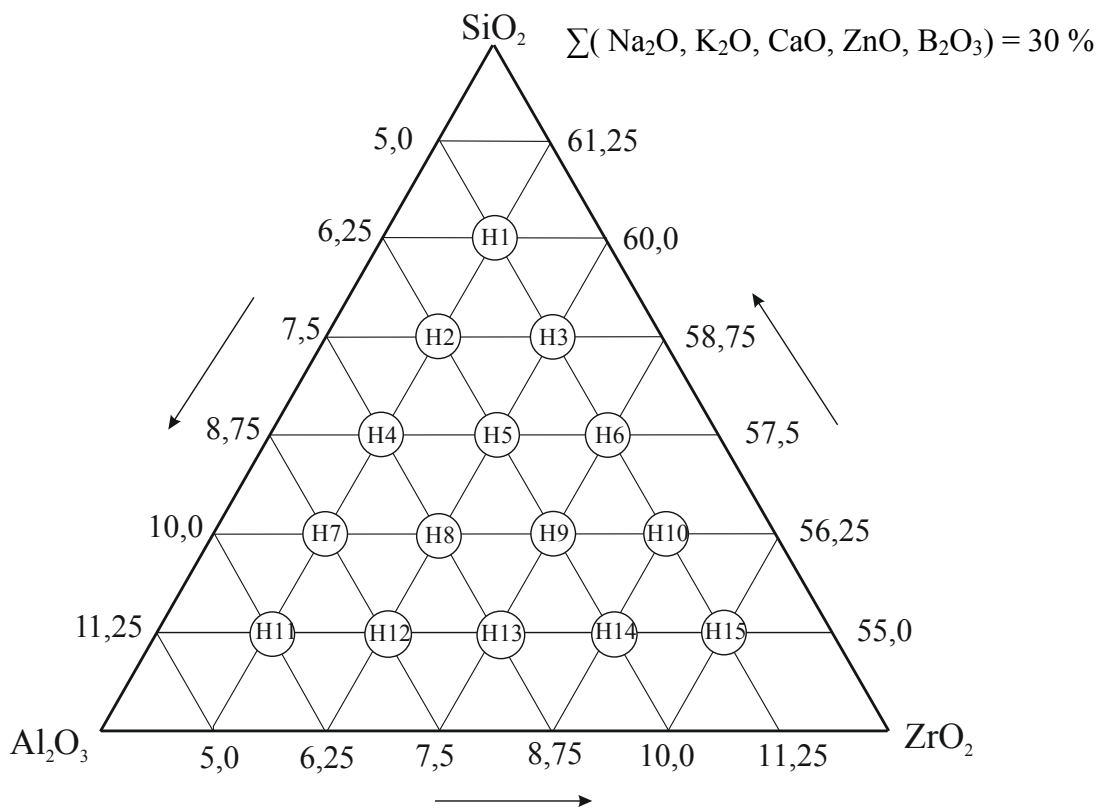


Рисунок – Область исследованных составов глушеных глазурных покрытий

Физико-химические свойства разработанных глушеных покрытий (температурный коэффициент линейного расширения $(50,2–50,5) \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, термическая стойкость 150 °С, белизна 80–82 %, блеск 87–89 %, микротвердость 5350–5400 МПа) свидетельствуют о рациональном соотношении кристаллических и стеклообразной фаз в сформировавшемся стеклокристаллическом покрытии.

Проведены санитарно-гигиенические исследования процессов миграции катионов B^{3+} , Al^{3+} и Zn^{2+} в различные модельные пищевые среды (уксусная и молочная кислота, этиловый спирт и дистиллированная вода), которые подтвердили их соответствие требованиям СанПиН 13–3 Республики Беларусь.

Таким образом, в результате проведенного комплексного исследования, включающего разработку составов фритт, градиентную термическую обработку покрытий, нанесенных на керамическую основу, изучение структуры и фазового состава в процессе глазурирования, а также определение физико-химических свойств, декоративно-эстетических характеристик и санитарно-гигиенические исследования, оптимальные составы прозрачной и глушеной глазури

рекомендованы для опытно-производственных испытаний в условиях ОАО «Белхудожкерамика».

ЛИТЕРАТУРА

1 Носова, З. А. Циркониевые глазури / З.А. Носова.— М.: Стройиздат, 1972. — 172с.

УДК 666.189.212

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук
С. К. Мачучко, мл. научн. сотр.
Н. Н. Гундилович, асп.
pavliukevitch.yura@yandex.ru
(БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО ВОЛОКНА

Непрерывное электроизоляционное стекловолокно марки Е сочетает высокие показатели механической прочности и диэлектрических свойств с реологическими свойствами стекла, которые обеспечивают стабильный процесс формирования волокна в широком диапазоне линейной плотности. Поэтому в общем объеме производства стеклянных волокон, которые выпускаются в мире, волокно такой марки составляет около 90 %.

Традиционные составы стекол для волокна марки Е получены на основе системы $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. Наиболее распространенные бесщелочные алюмоборосиликатные стекла типа Е имеют следующий химический состав, мас. %: SiO_2 52–56; Al_2O_3 12–16; B_2O_3 5–10; MgO 0–5; CaO 16–25; $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$ 0–2; TiO_2 0–1,5; Fe_2O_3 0–0,8; F^- 0–1 [1, 2].

С ужесточением экологических норм производители стекловолокна предприняли попытки по разработке составов стекол, не содержащих соединений бора, которые частично улетучиваются в процессе варки в количестве до 15 %. Помимо экологических проблем, улетучивание соединений бора увеличивает стоимость сырья и создает предпосылки для химической неоднородности стеклорасплава. Следует отметить, что показатели улетучивания соединений бора могут изменяться в широких пределах, поскольку зависят от ряда факторов: типа стекловаренной печи; температурно-временного режима варки; дисперсности и влажности шихты; вида борсодержащих сырьевых материалов (использование колеманита приводит к более низким потерям по сравнению с борной кислотой).

В последнее время на рынке волокнистых материалов появилось волокно марки Advantex фирмы OwensCorningCorp. (США), полученное на основе безборного кальцийалюмосиликатного стекла.

Авторами [3] исследованы составы безборных стекол на основе тройной системы $\text{SiO}_2\text{--CaO--Al}_2\text{O}_3$ для получения стекловолокон типа Е, которые содержат, мас. %: SiO_2 60,0–62,0; CaO 23,5–25; Al_2O_3 14,5–15,0. Температура формования волокна составляет 1294–1327 °С, температура ликвидуса 1188–1235 °С.

В работе [4] отмечается, что выведение B_2O_3 из состава стекол увеличивает вязкость расплава, температуру формования и, как следствие, энергопотребление.

Вследствие этого требуется взвешенный подход при корректировке составов стекол для непрерывного волокна с целью снижения содержания оксида бора и перехода к малоборным или безборным составам. Для сравнительного анализа технологических свойств стекол для стекловолокна типа Е синтезированы боросиликатные и безборные стекла, химический состав которых представлен в таблице 1. Выбор боросиликатных составов стекол основан на анализе составов, используемых промышленными предприятиями; состав безборного стекла является вариациями состава стекла для стекловолокна марки Advantex. При синтезе стекол в качестве борсодержащего сырьевого материала использовался колеманит 75 MICRON (ETiMADEN, Турция) следующего химического состава, мас. %: B_2O_3 40,2; CaO 27,3; MgO 3,0; SiO_2 5,2; Al_2O_3 0,2; Na_2O 0,05.

Таблица 1 – Составы стекол для стекловолокна

Номер состава	Содержание оксидов, мас. %								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	B_2O_3	TiO_2	F^-
1	53,6	14,2	0,15	19,55	2,7	0,5	9,0	–	0,3
2	55,3	14,2	0,15	22,15	1,4	0,5	6,0	–	0,3
3	58,0	14,2	0,15	22,35	1,4	0,5	3,1	–	0,3
4	61,4	12,0	0,3	22,9	2,6	0,8	–	–	–
5	60,0	13,3	0,3	22,3	2,9	0,8	–	0,4	–

Для изучения процессов, протекающих при варке стекол, проводили позиционную термическую обработку шихт в электрической и газовой печах периодического действия при температурах 700, 900, 1100, 1300 и 1400 °С с последующим рентгенофазовым анализом образцов на дифрактометра D8 Advance фирмы Bruker. Термический анализ шихты проводился с использованием термоаналитической системы TGA/DSC-1/1600 HF и измерительного блока DSC 404 F3 Pegasus.

Анализ реакций силикатообразования показывает, что при варке кальцийалюмоборосиликатного стекла образование эвтектических

расплавов между боратами, силикатами и алюмосиликатами способствует плавлению шихты при температурах 1000–1100°C, активному растворению в расплаве тугоплавких компонентов и превращению гетерогенного вещества в гомогенный расплав при температуре 1300 °C. При идентичных температурно-временных режимах синтеза по мере уменьшения в составах стекол оксида бора от 9 до 3 мас.% доля непрореагировавших и неостеклованных материалов в общем объеме тигля увеличивается. Образцы шихты безборных стекол (составы 4 и 5), прошедшие термическую обработку при температуре 1300°C, характеризуются большим количеством шихтной пены и нерастворившихся компонентов шихты в стекломассе.

При варке кальцийалюмосиликатного стекла остаточный кремнезем растворяется в расплаве при температуре 1400°C, при этом расплав содержит большое количество газообразных включений.

Использование колеманита в составе шихты кальцийалюмоборосиликатных стекол снижает летучесть оксида бора при стекловарении, поскольку в ходе процессов стекло- и силикатообразования он находится в химически связанном состоянии: колеманит → борат кальция. В таблице 2 приведены основные данные по характеристическим температурам стекол для волокна, которые определены в результате комплексного исследования вязкостных характеристик стекол с использованием дилатометрии, калориметрии и вискозиметрии.

Таблица 2 – Температуры технологической шкалы вязкости

Характеристические точки вязкости	Вязкость, Па·с	Температура, °C, для составов				
		1	2	3	4	5
Практическая температура плавления	не выше 10	1346	–	–	–	1440
Температура формования	10^2	1180	1194	1234	1280	1272
Температурный интервал выработки	$10^2 - 10^8$	1180–840	1194–850	1234–869	1280–893	1272–887
Температура Литтлтона	$10^{6,6}$	852	863	884	907	901
Температура стеклования	$10^{12,3}$	692	698	707	744	750

Установлено, что стекло состава Advantex характеризуется более высокой вязкостью в температурном интервале варки и выработки стекла. При переходе от борсодержащих к безборным составам стекол для производства непрерывного волокна наиболее существенно повышается высокотемпературная вязкость. Температура, соответствующая вырабо-

точной вязкости 10^2 Па·с, изменяется от 1180 до 1280 °С.

Повышенная вязкость безборногостеклорасплава состава Advantex в сочетании с высоким поверхностным натяжением приводит к образованию устойчивой шихтной пены, что затрудняет процесс варки и осветления стекла.

Температурный интервал кристаллизации безборных стекол сдвинут в сторону более высоких температур: верхняя температура кристаллизации для стекла Advantex составляет 1227°С, в то время как боросиликатного стекла с содержанием оксида бора 9 % – 1149 °С. Повышенная кристаллизационная способность и вязкость стекла Advantex требуют повышения температуры формования волокна на 80–90 °С.

Таким образом, по технологическим свойствам стекло состава Advantex уступает кальцийалюмоборосиликатным стеклам. Варка стекла данного состава и формование волокна требует дополнительных затрат энергии на процессы стекловарения и выработки. Вследствие этого снижение затрат на сырьевые материалы при использовании в производстве малоборных или безборных составов стекол для электроизоляционного волокна может быть нивелировано повышением энергозатрат на технологических стадиях варки стекол и формования волокна. Эти факторы должны быть учтены при оценке целесообразности перехода к безборным составам стекол для электроизоляционного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

1 Колесов, Ю.И. Типы и составы стекол для производства непрерывного волокна / Ю.И. Колесов, М.Ю. Кудрявцев, Н.Ю. Михайленко // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С.5–10.

2 Лазорьяк, Б.И. Стекланные волокна / Б.И. Лазорьяк, С.И. Гутников, А.Н. Селезнев. – М.: МГУ, 2010. – 53с.

3 Wallenberger, F.T. Design of environmentally friendly fiberglass compositions: ternary eutectic $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ compositions, structures and properties / F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, A.T. Bierhals // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2004. – Vol. 349. – P. 377–387

4 Wallenberger, F.T. New environmentally and energy friendly fibreglass compositions (E-glass, ECR-glass, C-glass and A-glass) / F.T. Wallenberger, R.J. Hicks, P.N. Simcic, A.T. Bierhals // Glass Technol. : European Journal of Glass Science and Technology. – 2007. – 48, № 6. – P. 305–315.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук
М. В. Дяденко, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СТЕКЛА ДЛЯ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ ЖЕСТКОГО ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Волоконно-оптические элементы (волоконно-оптические пластины и жгуты, твистеры, фоконы), используемые в оптоэлектронике, должны отвечать целому ряду требований, таких как вакуумплотность, чистота поля зрения, требуемая контрастность.

Процесс изготовления волоконно-оптических элементов является многостадийным и включает вытягивание одножильного жесткого волокна, перетяжку пакета одножильных волокон с целью формирования многожильного волокна и прессование пакета многожильных волокон. Стабильность процесса изготовления волоконно-оптических элементов и их качество существенно зависят от технологических характеристик стекол для оптического волокна.

Поскольку пропускная способность жесткого оптического волокна определяется соотношением показателей преломления стекол световедущей жилы и светотражающей оболочки, то составы таких стекол достаточно стабильны и, как правило, не подвергаются корректировке. Стекло для защитной оболочки выполняет в определенной мере вспомогательную функцию, его оптические постоянные не нормируются, поэтому в процессе изготовления волоконно-оптических элементов различного назначения состав данного стекла подвергается корректировке с целью регулирования их поглощающей способности и реологических характеристик.

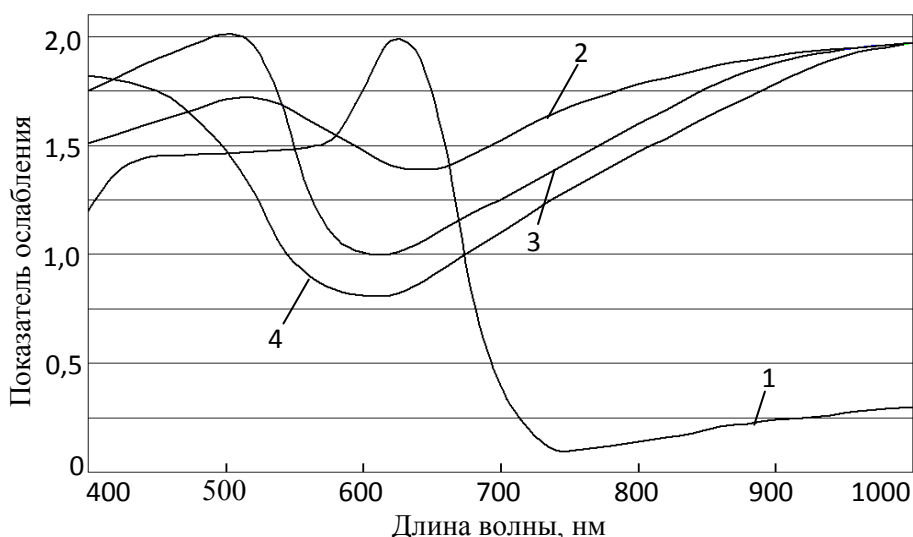
В связи с этим в настоящей работе проводились исследования, направленные на оптимизацию составов стекол для защитной оболочки.

Стекла для защитной оболочки синтезированы на основе системы $K_2O-Na_2O-B_2O_3-SiO_2$ при содержании компонентов, мол. %: SiO_2 67,5–72,5; B_2O_3 7,5–12,5; K_2O+Na_2O 12,5–17,5. Температура синтеза стекол в газовой пламенной печи составляет 1450 ± 20 °C.

Промышленные составы стекол для защитной оболочки оптического волокна содержат красители CoO , Cr_2O_3 и Mn_2O_3 , которые характеризуются высокой поглощающей способностью в видимой части спектра. С целью расширения области применения оптического волокна в качестве красителей апробировалось введение оксидов Fe_2O_3 и TiO_2 в соотношении (0,8–1):1.

При длительных изотермических выдержках стекла должны обеспечивать высокую устойчивость стеклообразного состояния в температурном интервале вытягивания оптического волокна. Одновременное введение оксидов щелочных металлов обуславливает снижение кристаллизационной способности, при этом отсутствие признаков кристаллизации при длительных изотермических выдержках обеспечивается при соотношении K_2O/Na_2O свыше 1. При введении оксидов железа и титана в суммарном количестве 3,0 мол. % признаки кристаллизации не наблюдаются при длительных изотермических выдержках в интервале температур 600–1100 °С.

Спектральное пропускание образцов окрашенных стекол толщиной 2 мм определялось с помощью спектрофотометра PROSCAN 122 в диапазоне длин волн 400–1100 нм. Для стекла защитной оболочки нормируется коэффициент ослабления, который выражает оптическую плотность образца толщиной 1 мм и должен составлять не менее 1,5 в интервале длин волн 400–600 нм (рисунок 1).



1 – ВТО-73; опытные стекла с соотношением Fe_2O_3 и TiO_2 :
2 – 1:1; 3 – 0,9:1; 4 – 0,8:1

Рисунок 1 – Коэффициент ослабления опытных стекол

Коэффициент ослабления стекол, содержащих Fe_2O_3 и TiO_2 в количестве 3,0 мол. %, в видимой области спектра возрастает с увеличением соотношения $Fe_2O_3:TiO_2$ от 1,2 до 2,0 мм⁻¹. Для промышленного состава стекла защитной оболочки марки ВТО-73 коэффициент ослабления в диапазоне длин волн 400–540 нм составляет 1,2–1,5 мм⁻¹.

По результатам исследования спектральных характеристик установлено, что введение оксидов титана и железа обеспечивает высо-

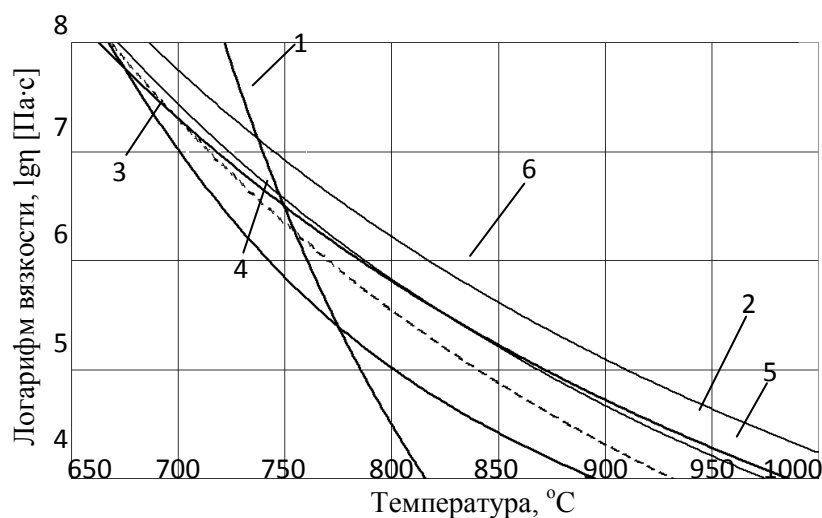
кие показатели коэффициента ослабления в видимой и ближней ИК-области спектра.

Ионы Ti^{3+} дают широкую полосу поглощения около 500 нм, при этом в окислительных условиях синтеза стекла практически не окрашиваются. Особенностью окрашивания титансодержащих стекол является существенное влияние на поглощающую способность ионов титана окислительно-восстановительных условий варки, а также наличия d-элементов в их составе. В присутствии оксидов железа образуется ряд хромофорных комплексов, поглощающая способность которых усиливается в ряду $Ti^{4+}-O-Fe^{3+} \rightarrow Ti^{3+}-O-Fe^{3+} \rightarrow Ti^{4+}-O-Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}-O-Fe^{2+}$ [1].

Следовательно, при одновременном введении Fe_2O_3 и TiO_2 в состав стекол высокие показатели коэффициента ослабления достигаются за счет образования хромофорного комплекса $Ti^{4+}-O-Fe^{2+}$. В сравнении со стеклом защитной оболочки марки ВТО-73 опытные стекла имеют высокую поглощающую способность как в видимой, так и в ближней ИК-области спектра. Геометрия одно- и многожильного волокна и волоконно-оптических элементов определяется температурной зависимостью вязкости стекол, поэтому оптимизация их составов проводилась по результатам исследования реологических свойств. Варьирование составов стекол производилось путем изменения соотношения K_2O/Na_2O и $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$. Как показано нами ранее [2], на реологические характеристики боросиликатных стекол существенное влияние оказывает соотношение группировок $[BO_3]$ и $[BO_4]$ в их структуре, т.е. степень связности борокремнекислородного каркаса.

На рисунке 2 представлены результаты определения вязкостных характеристик стекол для защитной оболочки, а также стекол для световедущей жилы и светоотражающей оболочки методом деформации цилиндрических образцов с применением вискозиметра PPV-1000 (США).

Введение Fe_2O_3 и TiO_2 в состав боросиликатных стекол приводит к снижению показателей вязкости во всем температурном интервале. Однако увеличение соотношения K_2O/Na_2O в составе опытных стекол и снижение соотношения $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ в сравнении со стеклом марки ВТО-73 обуславливает рост показателей вязкости и уменьшение рабочего интервала, соответствующего изменению вязкости от 10^8 до 10^4 Па·с. Высокие показатели вязкости стекла для защитной оболочки в области температур вытягивания одножильного волокна (700–1100 °С) могут привести к эффекту «гашения» световода. Повышение вязкости стекла защитной оболочки в интервале температур прессования пакета многожильных волокон (650–700 °С) может привести к нарушению геометрии волоконно-оптического элемента и, как следствие, к снижению чистоты поля зрения.



Разработанные составы стекол для: 1 – световедущей жилы;
2 – светоотражающей оболочки; защитной оболочки при соотношении K_2O/Na_2O :
3 – 1,0; 4 – 1,2; 5 – 1,3; 6 – 1,5

Рисунок 2 – Температурная зависимость вязкости стекол для оптического волокна

По соотношению показателей вязкости стекол для световедущей жилы и оболочек оптического волокна в интервале значений 10^9 – 10^4 Па·с для использования в качестве стекла защитной оболочки определены стекла с соотношением K_2O/Na_2O , составляющим 1–1,2, и соотношением $(K_2O+Na_2O)/B_2O_3$ – 1,5.

Разработано стекло для защитной оболочки жесткого оптического волокна, которое характеризуется спектральным показателем ослабления, составляющим $1,5$ – 2 мм^{-1} , и устойчивостью к кристаллизации при 24-часовой термической обработке в интервале температур 600–1100 °C. Апробация разработанного состава стекла для защитной оболочки в условиях производства подтвердила, что его использование обеспечивает стабильность процесса вытягивания и требуемую геометрию одно- и многожильного волокна.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.
- 2 Левицкий, И. А. Реологические свойства боросиликатных стекол и расплавов / И. А. Левицкий, Л. Ф. Папко, М. В. Дяденко // Стекло и керамика. – 2013. – №6. – С. 6–10.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПОМОЛА ЦЕМЕНТА С ПОМОЩЬЮ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ИНТЕНСИФИКАТОРОВ

При производстве тугоплавких неметаллических и силикатных материалов тонкое измельчение является одной из самых энергоемких технологических операций: на него затрачивается около 40% всей расходуемой электроэнергии. Поэтому проблема снижения энергетических затрат при тонком помоле цемента является актуальной.

Эта проблема решается за счет: перевода одностадийного помола на двухстадийный, открытого на замкнутый цикл помола. Перспективным является совершенствование конструкций бронефутеровок трубных мельниц и ассортимента мелющих тел, а также изыскание эффективных химических добавок, способствующих ускорению процесса разрушения размалываемых материалов.

В настоящее время одной из высокоэффективных добавок при помоле цемента является триэтаноламин (ТЭА). Однако его высокая стоимость (около 23 млн. бел. руб. за 1 тонну) сдерживает его широкое использование на цементных предприятиях Республики Беларусь [1].

Исходя из вышеизложенного, целью настоящей работы явилось исследование интенсифицирующего действия отечественных химических добавок.

В данной работе испытывали ТЭА в качестве эталона, и добавки серии Polysop производства ЧПУП «БелХимос» (г. Лепель), полученные на основе поликарбоксилатов.

Помол клинкера ОАО «Белорусский цементный завод» осуществлялся в лабораторной шаровой мельнице:

- объем камеры 50 л;
- мелющие тела (металлические шары) размером 3-5 см;
- степень заполнения барабана мелющими телами - 35%;

Минералогический состав портландцементного клинкера, мас. %:

1. Трехкальциевый силикат (алит) – $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – 59,01%;
2. Двухкальциевый силикат (белит) – $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ – 17,53%;
3. Трехкальциевый алюминат – $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ – 5,57%;
4. Четырехкальциевый алюмоферрит – $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ – 13,07%.

Оксидный состав клинкера представлен в таблице 1.

В шаровую мельницу загружалось: 20 кг стальных шаров, 2,5 кг клинкера, 3,5% гипсового камня (87,5 г), а также 0,01% (0,25 мл) добавки, разбавленной водой в соотношении 1:6.

Таблица 1 – Химический состав портландцементного клинкера

Содержание оксидов, мас. %							
CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
65,48	22,09	4,89	4,30	0,33	1,70	0,35	0,86

Эффективность помола цемента оценивалась ситовым анализом проб, отбираемых через каждые 30 минут в течение 1,5 часов, на вибросите №008 фирмы «Retsch». Каждый опыт повторялся по 2-3 раза, среднее значение которых представлено на рисунке 1.

Из графика видно, что PolyconPlust по эффективности находится на одинаковом уровне с ТЭА. В начальный момент эффективность помола у ТЭА выше, но после 1 часа помола эффективность Polycon-Plast сравнялась с ТЭА. После 1,5 часов помола остаток на сите обоих интенсификаторов стал минимальным.

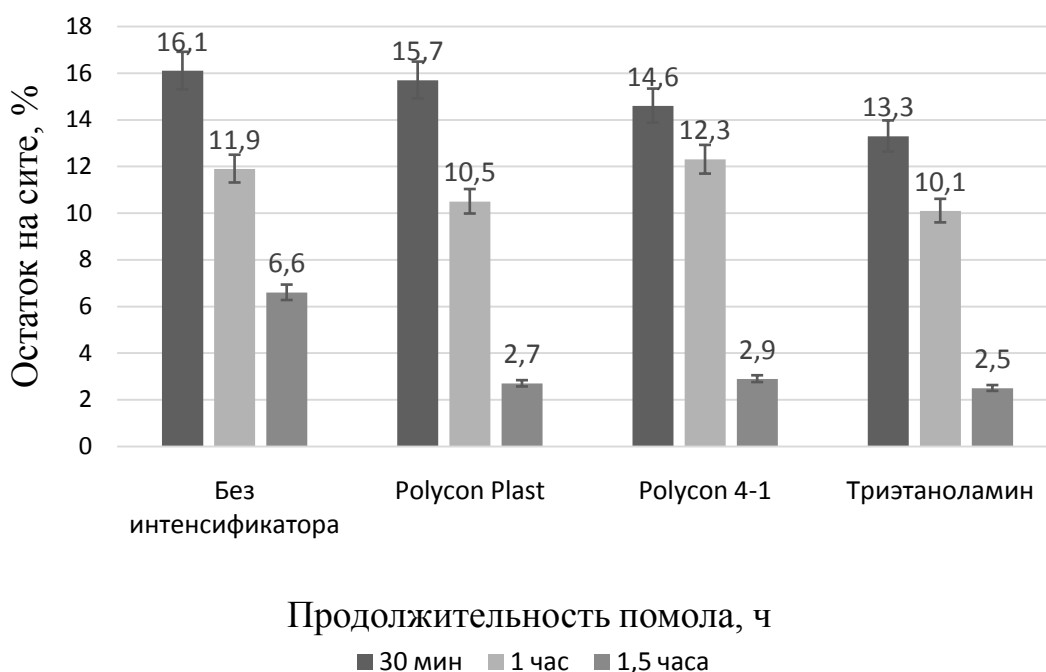


Рисунок 1 – Зависимость остатка на сите от времени помола клинкера

Кроме того, тонкость помола цемента оценивалась по удельной поверхности, которая измерялась на приборе Блейна EN 196-6. Значение удельной поверхности подтверждают высокую эффективность добавки Polycon Plast (рисунок 2).

Более высокая удельная поверхность Polycon Plast подтверждается данными по прочностным показателям на изгиб и на сжатие в 2-х суточном возрасте, которые показывают более высокий результат в сравнении с ТЭА (табл. 2).

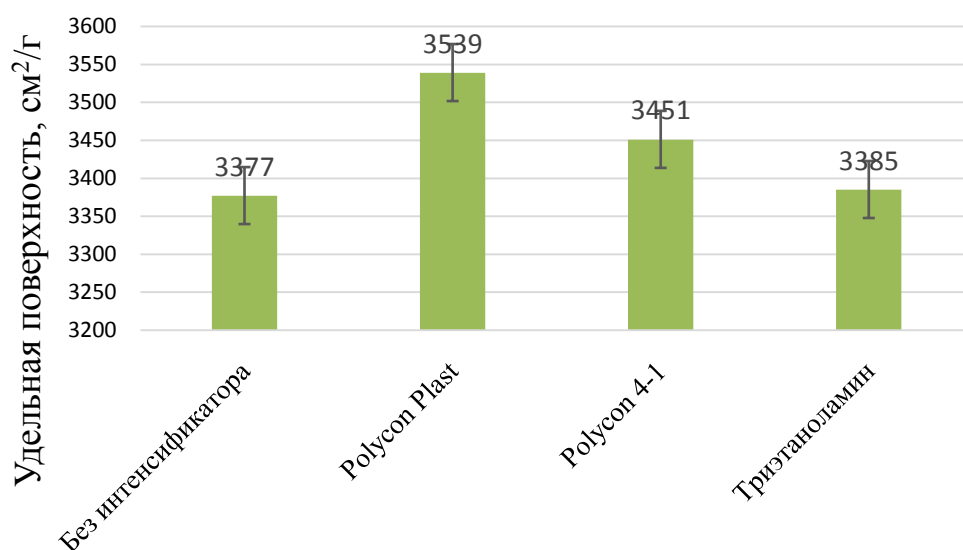


Рисунок 2 – Зависимость удельной поверхности цементов от вида интенсификатора

Таблица 2 – Прочность цемента в возрасте 2 сут.

Название интенсификатора	Предел прочности в возрасте 2 сут., МПа	
	на изгиб	на сжатие
Без интенсификатора	5,12	26,0
Polycon Plast	5,83	31,6
Polycon 4-1	5,66	29,5
Триэтаноламин	5,15	30,2

Данные, полученные в лабораторных условиях, подтвердились испытаниями, проведенными в центральной заводской лаборатории ОАО «БЦЗ». Из приведенных результатов видно, что добавка PolyconPlast по своей эффективности не уступает зарубежной добавке ТЭА. Учитывая более низкую стоимость PolyconPlast (15 млн. бел.руб. за тонну), т.е. на 8 млн. бел. руб. дешевле ТЭА, его использование с коммерческой точки зрения является вполне перспективным.

ЛИТЕРАТУРА

1 Триэтаноламин – интенсификатор помола цемента: пат. 2052450 РФ, МПК С07С213/04 / Т.А. Михайлова [и др.]; заявл. 27.07.1993;опубл. 20.01.1996.

2 Кузьменков, М.И. Химическая технология вяжущих веществ / М.И. Кузьменков, О.Е. Хотянович. – Минск: БГТУ, 2008. – 264 с.

УДК 666.3-127.7, 666.3-134.1

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук

Н. Н. Гундилович, аспирант

pauliukevich@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

О.Кизиниевич, доц., канд. техн. наук

olga.kizinievic@vgtu.lt

(Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, Литва)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРИСТОЙ ПРОНИЦАЕМОЙ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТОЙ КЕРАМИКИ

В настоящее время проницаемые керамические материалы для микрофльтрации дисперсных систем широко применяются во многих отраслях производства. Использование микрофилтрующих материалов в пищевой и химической промышленности позволяет значительно снизить энергоемкость процессов очистки либо концентрирования жидких дисперсных систем по сравнению с процессами выпаривания или вымораживания, улучшить качество и повысить выход получаемых продуктов.

Пористые проницаемые материалы применяются в установках для сепарации и концентрирования биологических сред, фльтрации рабочих жидкостей и водоочистки, и эксплуатируются при давлениях 0,5–2 МПа. Они должны обладать высокой механической прочностью при сжатии на уровне 30–100 МПа, позволяющей обеспечить надежную работу материала без разрушения в условиях высоких перепадов давлений и при гидроударах.

В исследованиях физико-механических свойств пористых керамических материалов большое внимание уделяется изучению взаимосвязи механической прочности с параметрами поровой структуры. Известно, что механическая прочность керамического материала снижается при повышении пористости по экспоненциальному закону, зависит от размера пор.

При получении проницаемой керамики на основе монофракционных составов наполнителя пористость составляет порядка 30–40 %. Механическая прочность таких материалов при неизменных значениях пористости определяется физико-химическими свойствами связующего и процессами протекающими в них при синтезе материала. Однако данным вопросам в научно-технической литературе уделяется недостаточное внимание.

С целью изучения влияния физико-химических свойств связующих, а также процессов, протекающих в них при обжиге, на механическую прочность пористой проницаемой керамики на основе уз-

кофракционных составов электрокорунда в работе были исследованы связующие, отличающиеся между собой по ТКЛР, механическим свойствам и фазовому состоянию.

Содержание наполнителя (электрокорунд 14А) в керамических массах варьировалось в пределах 85–95 мас. % (здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание), связующего – 5–15 %.

Связующее, состоящее из глины веселовской в количестве 75–85 %, боя стекла медицинского ХТ-1 5–15 %, мела волковысского 5–15 %, в процессе высокотемпературной обработки активно кристаллизуется с образованием муллита и анортита, фазовое состояние обожженного материала представлено кристаллическим веществом. При обжиге связующее на основе глины веселовской 50–60 %, боя стекла медицинского ХТ-1 15–30 %, мела волковысского 15–30 % плавится с образованием стеклофазы. В процессе обжига связующего, состоящего из глины веселовской 70–75 %, боя стекла медицинского ХТ-1 5–15 %, мела волковысского 10–25 % наблюдается образование расплава с его дальнейшей кристаллизацией, что приводит к получению стеклокристаллического материала.

Определения механической прочности образцов пористой проницаемой высокоглиноземистой керамики осуществлялось на приборе Walter+BaiAG LFM 100 (Швейцария). На рисунке 1 представлена диаграмма сжатия керамики, полученной на основе керамической массы, содержащей 90 % наполнителя и 10 % связующего.

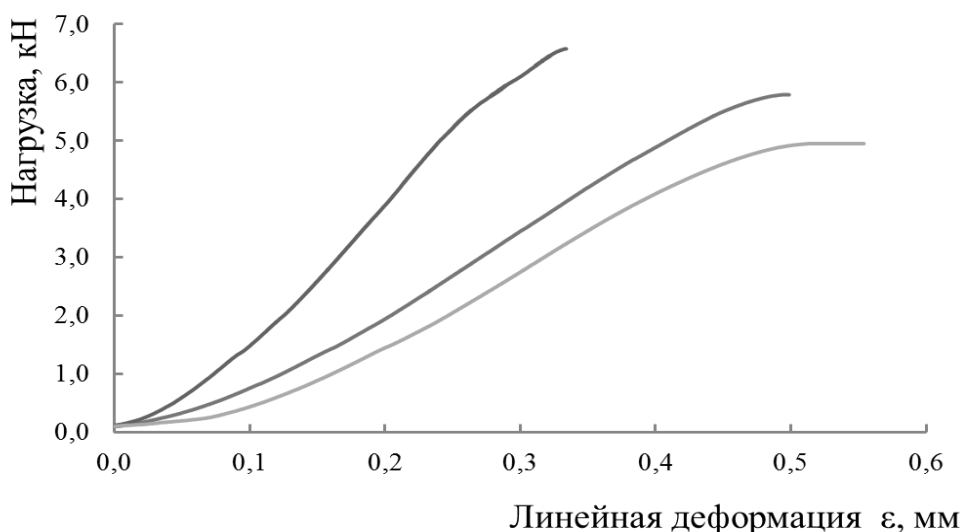


Рисунок 1 – Диаграмма сжатия образцов, содержащих кристаллические (3), стекловидные (2) и стеклокристаллические (1) связующие

Для керамических материалов чаще всего характерно хрупкое разрушение под нагрузкой, однако, при испытании пористой проницаемой керамики, не всегда происходит резкое разрушение образцов, характерное для хрупких материалов. Из рисунка 1 видно, что при приложении к материалу сжимающей нагрузки он деформируется, хрупкого разрушения не наблюдается. При повышении механической нагрузки образец начинает деформироваться, при этом наблюдается отрыв каркасообразующих частиц друг от друга и разрушение связующего. Образующийся порошок вдавливаясь в каналы вновь разрушаемых поровых структур. Вне зависимости от типа применяемого связующего, разрушение при сжатии образцов пористых керамических материалов носит аналогичный характер. В работе значения механической прочности материала оценивались по нагрузке, соответствующей 5 % деформации его исходной высоты.

В таблице 1 представлены значения механической прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$) и открытой пористости образцов (P_o), полученных на основе керамической массы, содержащей 90 % наполнителя и 10 % связующего.

Таблица 1 – Физико-механические свойства образцов, обожженных при температурах 1200–1300 °С

Состояние связующего в структуре материала после обжига	Показатели прочности при сжатии $\sigma_{сж}$ (МПа) и открытой пористости P_o (%) образцов, обожженных при температуре					
	1200 °С		1250 °С		1300 °С	
	$\sigma_{сж}$	P_o	$\sigma_{сж}$	P_o	$\sigma_{сж}$	P_o
Кристаллическое	7,38	39,05	8,60	38,69	9,50	37,98
Стекловидное	13,37	38,54	15,20	38,13	20,19	37,66
Стеклокристаллическое	19,28	38,87	34,70	38,43	45,57	37,85

Результаты определения механической прочности образцов при сжатии, представленные в таблице 1, позволяют сделать вывод, что при сопоставимой пористости материала наибольшей механической прочностью обладают образцы, полученные с использованием связующих, образующих в процессе обжига расплав с его дальнейшей частичной кристаллизацией с выделением фазы анортита. Физико-химические свойства связующих обуславливают процессы взаимодействия расплава с поверхностью каркасообразующих частиц и фазообразования, которые имеют определяющее значение в обеспечении механической прочности.

На рисунке 2 представлена графическая зависимость значений механической прочности при сжатии от содержания связующего в керамических массах.

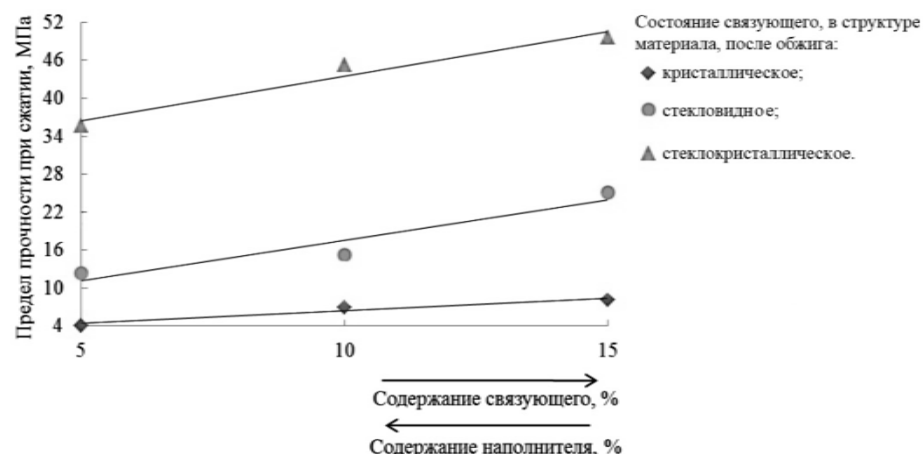


Рисунок 2 – Зависимость механической прочности образцов от количества связующего в составе исходных масс

Из рисунка 2 видно, что повышение содержания связующего в составе масс приводит к росту количества образующегося при обжиге расплава, который заполняет поры в материале, благодаря чему, увеличивается площадь контакта между частицами наполнителя в обожженном материале. При этом прилагаемая нагрузка распределяется на большую площадь, что приводит к повышению механической прочности материала.

На рисунке 3 представлены значения механической прочности при сжатии образцов, в зависимости от фракционного состава электрокорунда.

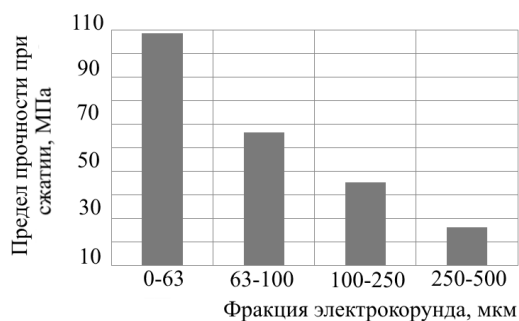


Рисунок 3 – Гистограмма значений механической прочности материала при различном фракционном составе наполнителя

На основе данных, представленных на рисунке 3, можно сделать вывод, что с увеличением дисперсности электрокорунда механическая прочность при сжатии возрастает. Это обусловлено интенсификацией процесса спекания, вследствие повышения поверхностной энергии частиц и площади взаимодействия со связующим.

Работа была выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Т15ЛИТ-011) и Научного совета Литвы (проект № TAP-LB-15/2015).

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
А. Н. Шиманская, асп.
В. А. Блоцкая, студ.
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫХ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ

В последнее время керамогранит с металлизированным покрытием становится чрезвычайно популярным, благодаря своим декоративно-эстетическим характеристикам и широко применяется как в оригинальных частных интерьерах, так и в общественных зонах.

Преимущества металлизированного керамогранита состоят в следующем. Покрытие нейтрализует облучение от электрических приборов и линий электропередач. Защитные свойства заключаются в том, что под действием электромагнитного поля в глазурном покрытии возникают вихревые токи (токи Фуко), которые наводят в нем вторичное поле. Амплитуда наведенного поля приблизительно равна амплитуде экранируемого поля, а фазы полей противоположны. Результирующее поле, возникающее в результате сложения двух рассмотренных полей, быстро затухает в материале покрытия.

Кроме того, металлизированное покрытие обеспечивает энергосбережение. Отражая тепловое излучение, оно способно поддерживать в помещении комфортную температуру.

Целью исследования является получение металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Исследованная сырьевая композиция для получения полуфриттованных глазурей включала: полевой шпат, оксид меди (II), многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2–154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин»), кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит и огнеупорную глину.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 %² при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на предварительно высушенные до влажности не более 0,5 % образцы керамических плиток с помощью фильер. Покрытые опытными глазурями плитки подвергались обжигу

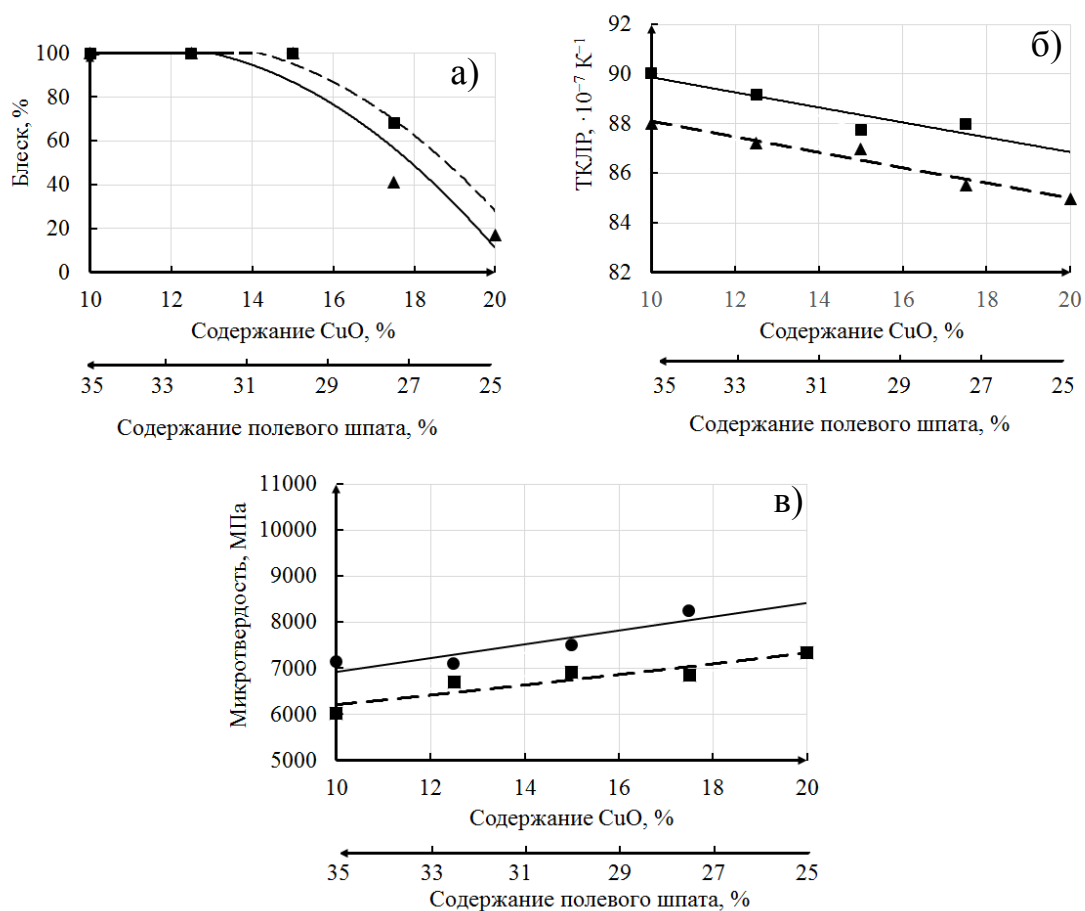
²Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание

в газопламенной печи типа FMS-2500 при температуре 1205 ± 5 °С в течение 50 ± 2 мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели МС-122, цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С, микротвердости – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялись на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка качества глазурей показала, что в рассматриваемой системе формируются покрытия черного цвета различной фактуры: матовые, полуматовые, блестящие. Глазури оптимальной области составов характеризуются зеркальным блеском, полной металлизацией и равномерным расположением кристаллов оксида меди (II) по поверхности покрытия. Проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных глазурей в соответствии с ГОСТ 27180 показали, что микротвердость составляет 5700–10040 МПа, ТКЛР находится в интервале $(73,0-91,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, блеск – 17–100 %. Все глазурные покрытия оказались стойкими к раствору № 3 по ГОСТ 27180. Термическая стойкость образцов составляет от 100 до 250 °С.

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что при введении в состав сырьевой композиции менее 12,5 % CuO глазурь является рентгеноаморфным материалом, а дальнейшее увеличение количества оксида меди (II) от 12,5 до 20 % приводит к появлению на поверхности покрытия кристаллов тенорита. Установленная тенденция к закономерному повышению степени закристаллизованности глазури при повышении содержания CuO объясняет снижение блеска и ТКЛР покрытий (рисунки 1а, 1б) и увеличение их микротвердости (рисунок 1в). Как видно из рисунков 1б, 1в, при одновременном увеличении количества многокальциевой алюмоборосиликатной фритты наблюдается рост микротвердости и ТКЛР глазурей.



Содержание фритты, %: — — — 20,0 ; — — — 22,5
Рисунок 1 – Зависимость блеска (а), ТКЛР (б) и микротвердости (в) глазурных покрытий от содержания оксида меди (II)

Микроструктура глазурных покрытий представлена отдельными радиально-лучистыми агрегатами сильно удлинённых, игольчатых кристаллов тенорита (рисунок 2). Размеры образований составляют от 10 до 100 мкм.

На рисунке 3 приведены кривые ДСК, снятые в интервале температур 20–1200 °С, из которых видно, что для исследуемых сырьевых композиций характерна близость термических эффектов. Так, на кривых ДСК шихтовых композиций отмечается эндоэффект с минимумом при 261,0–263,2 °С, обусловленный удалением гигроскопической влаги, сорбированной глинистыми минералами. Эндотермические эффекты с минимумами при 573 °С связаны с модификационным переходом кварца. ДСК показала наличие двойного эндоэффекта с минимумами при 739,8–747,7 °С и 901,9–917,1 °С, которые, по нашему мнению, характеризуют процесс диссоциации карбонатов магния и кальция соответственно, входящих в состав доломита.

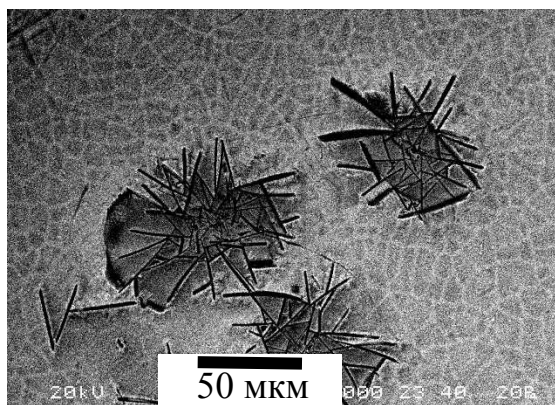


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий при содержании CuO – 12,5 % ($\times 500$)

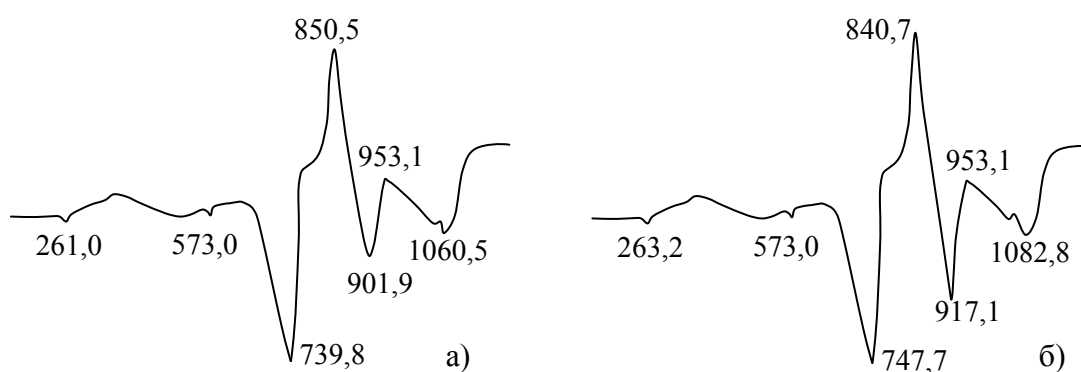


Рисунок 3 – Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт при содержании CuO : а) – 10,0 %; б) – 17,5 %

Между двумя рассматриваемыми эндотермическими минимумами при температуре 840,7–850,5 °С наблюдается экзотермический тепловой эффект, который может быть связан с кристаллизацией аморфного продукта разложения, образовавшегося после первой стадии процесса. В данном температурном интервале возможно наложение эффектов, сопровождающих полиморфные превращения компонентов шихты и реакции их взаимодействия. Анализ также показал наличие эндотермического эффекта в интервале температур 950–1100 °С, который связан с плавлением составляющих шихты.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали реальную возможность использования разработанных покрытий в промышленном производстве.

М. И. Рыщенко, проф., д-р техн. наук
Е. Ю. Федоренко, проф., д-р техн. наук
Л. В. Присяжная, асп.

fedorenko_e@ukr.net(НТУ «ХПИ», г. Харьков, Украина)

СТЕНОВОЙ И ДОРОЖНЫЙ КЛИНКЕР НА ОСНОВЕ ЛЕГКОПЛАВКИХ ГЛИН И ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ

Благодаря комплексу высоких физико-механических свойств, долговечности, экологичности и архитектурной выразительности керамический клинкер занимает лидирующие позиции на рынке материалов для строительной индустрии. На фоне повсеместного истощения промышленных запасов кондиционного глинистого сырья перспективным для развития технологии клинкерных керамических материалов является использование широко распространенных неспекающихся полиминеральных глин в комбинации с материалами техногенного происхождения, способными интенсифицировать процессы спекания и фазообразования при использовании энергосберегающих режимов обжига. Такие материалы образуются как на горнодобывающих предприятиях, так и на заводах химического синтеза, где их накопление представляет серьезную экологическую проблему для промышленно развитых регионов страны. Эффективное использование техногенных материалов в производстве строительной клинкерной керамики позволит не только комплексно решить проблему расширения сырьевой базы и повышения качества продукции, но благодаря вовлечению в производство широко распространенных в природе полиминеральных глин будет способствовать рациональному природопользованию, а также улучшению экологической обстановки промышленно перегруженных регионов благодаря многотоннажной утилизации отходов.

Целью настоящих исследований являлась разработка составов масс для получения клинкерного кирпича при широком использовании отходов использования в качестве флюсующего, упрочняющего и окрашивающего компонентов масс.

В рамках проведения исследований изучены отходы производства ферротитана (НПП «Матеко», г. Днепропетровск), ежегодные объемы образования которых составляют около 400 тыс. тонн. Сырьем для производства ферротитана является титановый концентрат, получаемый алюмотермическим восстановлением оксидов. Смесь титанового концентрата и порошкового алюминия подвергают термообработке в интервале температур 800÷1100 °С, получая в результате реакции металлический титан и Al_2O_3 . Образующийся шлак, содержит

до 20 % непрореагировавшего TiO_2 . Химический состав отхода представлен преимущественно оксидами алюминия и титана (таблица 1).

Таблица 1 – Химический состав сырьевых материалов

Сырьевые материалы	Содержание компонентов, мас. % (по данным химического анализа)								
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	в.п.п
Глина лужковская полиминеральная	67,91	13,36	6,66	0,94	1,41	0,74	0,86	1,59	6,53
Глина артемовская каолинито-гидрослюдистая	70,75	18,78	1,09	1,24	0,58	–	0,80	1,90	4,86
Отходы производства ферротитана НПП «Матеко»	–	78,70	1,30	20,00	–	–	–	–	–
Отходы обогащения пегматитов ООО «Георесурс»	74,56	14,30	0,74	0,08	0,45	0,25	4,40	4,47	0,75

По данным РФА оксид титана в отходах находится в форме рутила, а Al_2O_3 – в форме корунда. Присутствие в керамических массах рутила, стабильного при температуре более 960°C , будет способствовать формированию цветонесущих фаз, придающих изделиям желтый цвет, а наличие корунда позволит улучшить прочностные характеристики клинкерной керамики.

В качестве флюсующего компонента клинкерных масс использовали отходы обогащения пегматитов (ТОВ «Георесурс», с. Лозоватка Кировоградской обл.). Технология обогащения заключается в предварительном дроблении породы, рассеиве на фракции и сухой электромагнитной сепарации продуктов крупной и средней фракции. Преимуществом использования этих отходов является низкое содержание красящих оксидов (табл. 1), а также тонкодисперсное состояние (содержание фракций менее 0,5 мм 98 %), что исключает необходимость использования дополнительного помольного оборудования.

Для осветления керамического черепка в состав масс вводили каолинито-гидрослюдистую глину Артемовского месторождения. В качестве основного глинистого сырья применяли полиминеральную глину Лужковского месторождения (Харьковская обл.), содержащую монтмориллонит (8,9 %) и опоку (4 %). Данная глина по существующей классификации относится к типу неспекающихся кислых глин с высоким содержанием красящих оксидов. Водопоглощение керамики из лужковской глины ($W=10,7\%$), обожженной при 1100°C , превышает нормы для клинкерных материалов [1]. Химические составы глин представлены в таблице 1. Разработку масс для получения керамических клинкерных материалов желтой цветовой гаммы проводили с использованием симплекс-решетчатого метода неполного третьего

порядка, суть которого заключается в получении аналитической зависимости свойств от состава материала при использовании специальных алгоритмов [2]. Факторами варьирования при проведении эксперимента служило содержание компонентов масс: беложгущейся артемовской глины ($GA = 30 \div 39$ мас. %), отходов ферротитанового производства (ФТО = $6 \div 15$ мас. %), отходов обогащения пегматитов (ООП = $15 \div 24$ масс. %) при постоянном содержании лужковской глины (ЛГ = 40 масс. %) как основного глинистого компонента. Область исследованного факторного пространства представлена на рис. 1.

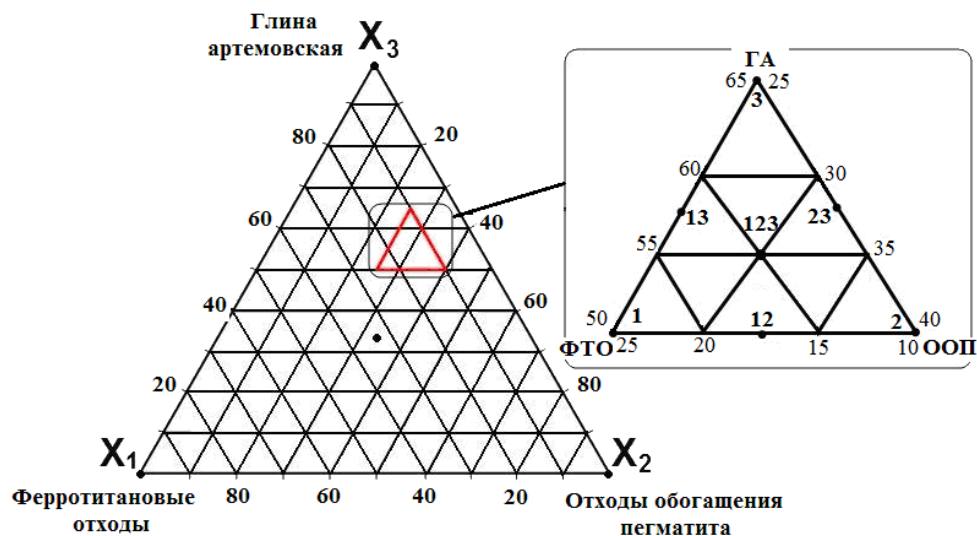


Рисунок 1 – Область исследуемого факторного пространства

В качестве откликов при проведении планируемого эксперимента анализировали основные свойства клинкерных керамических изделий: водопоглощение (W), прочность на сжатие ($\sigma_{сж}$) и цветовые характеристики (L , A^* , B^*) в соответствии с колориметрической системой $L^*A^*B^*$ Международного колориметрического общества, количественно отражающих светлоту объекта и долю четырех основных цветов: красного и зеленого (коэффициент A^*), желтого и синего (коэффициент B^*). В результате статистической обработки данных с использованием стандартного инженерного пакета „STATISTICA” получены уравнения регрессии, адекватно описывающие зависимости «состав – свойство»:

$$W = 4,9 \cdot X_1 + 2,52 \cdot X_2 + 2,83 \cdot X_3 + 1,96 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,54 \cdot X_1 \cdot X_3 + 4,62 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,12 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,5\% \quad (\%)$$

$$\sigma_{сж} = 40,0 \cdot X_1 + 38,0 \cdot X_2 + 70,0 \cdot X_3 + 116 \cdot X_1 \cdot X_2 + 16 \cdot X_1 \cdot X_3 + 56 \cdot X_2 \cdot X_3 - 600 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=4,0\% \quad (\text{МПа})$$

$$L = 47,67 \cdot X_1 + 48,32 \cdot X_2 + 47,35 \cdot X_3 + 8,54 \cdot X_1 \cdot X_2 - 2,68 \cdot X_1 \cdot X_3 + 11,02 \cdot X_2 \cdot X_3 - 3,74 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,2\% \quad (\%)$$

$$A^* = 18,81 \cdot X_1 + 16,74 \cdot X_2 + 21,36 \cdot X_3 - 0,62 \cdot X_1 \cdot X_2 - 1,62 \cdot X_1 \cdot X_3 + 5,0 \cdot X_2 \cdot X_3 - 40,95 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,8\%$$

$$B^* = 33,12 \cdot X_1 + 34,17 \cdot X_2 + 36,52 \cdot X_3 + 4,42 \cdot X_1 \cdot X_2 + 5,92 \cdot X_1 \cdot X_3 + 6,94 \cdot X_2 \cdot X_3 - 39,24 \cdot X_1 \cdot X_2 \cdot X_3 \quad R=3,6\%$$

На основе комплексного анализа полученных данных установлена оптимальная область составов, использование композиций которой обеспечивает получение качественных клинкерных керамических материалов, масс. %: глина лужковская (полиминеральная) – 40; глина артемовская (каолинито-гидрослюдистая) – 37÷39; отход обогащения пегматитов – 15÷18; отход ферротитанового производства – 6÷7. В результате исследований получен стеновой и дорожный клинкер желтой цветовой гаммы (соломенного, янтарного, шафранового и горчично-желтого цветов).

С использованием РФА исследован фазовый состав оптимальных образцов, обожженных при 1100 °С. Установлено, что фазовый состав желтого клинкера представлен преимущественно муллитом ($d/n = 0,54; 0,3437; 0,2699; 0,2554; 0,243; 0,2296; 0,220$ нм) и кварцем ($d/n = 0,426; 0,3347; 0,2458; 0,2282; 0,2238; 0,2128; 0,198$ нм) и корундом ($d/n = 2,085; 2,552; 3,479; 1,800$ нм). Цветонесущей фазой, придающей изделиям желтый цвет, является рутил ($d/n = 0,3239; 0,2458; 0,2282$ нм). Полученные данные позволяют заключить, что наличие фаз муллита и корунда, повышающих прочность керамического клинкера, является результатом введения в массу отхода ферротитанового производства, содержащего 78 мас. % Al_2O_3 в виде корунда.

С использованием полученных данных при температуре 1100 °С получен желтый клинкерный кирпич «Янтарь» с водопоглощением $W = 2,8$ %, прочностью на сжатие $\sigma_{сж} = 68$ МПа и морозостойкостью $F > 300$ циклов, который удовлетворяет требованиям ДСТУ Б В.-2.7–245–2010 к стеновому и дорожному клинкеру марки М600.

ЛИТЕРАТУРА

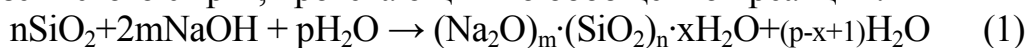
1 Строительные материалы. Изделия керамические клинкерные. Технические условия : ДСТУ Б В.2.7-245:2010. – [введ. 2010-12-16]. – К.: Министерство регионального развития и строительства Украины, 2011.

2 Самарский А.А. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры / А. А.Самарский, А. П. Михайлов. – М.: Физматлит, 2002.

**ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА
ВСПЕНЕННОГО ГРАНУЛИРОВАННОГО СИЛИКАТА
НА ОСНОВЕ КРЕМНЕГЕЛЯ**

В последнее время расширяется производство неорганических пеноматериалов, сочетающих низкую теплопроводность с негорючестью и долговечностью. Среди последних весьма перспективными представляются материалы, получаемые путем термического (горячего) вспенивания твердых гидрогелей синтезированных силикатов щелочных металлов. Традиционно получаемые материалы имеют низкие значения насыпной плотности ($\rho_n=90-150 \text{ кг/м}^3$) однако, как правило, не обладают устойчивостью к воде, особенно горячей. В качестве примера можно привести пеносиликаты на основе жидкого стекла, низкая водостойкость которых связана с растворимостью низкомолекулярных силикатов ($M < 4$) в воде.

В настоящей работе приводятся сведения о разработке технологического процесса получения водостойких гранулированных пеноматериалов на основе полисиликатов щелочных металлов с кремнеземистым модулем $M = 4,2-5,3$. В основу технологического процесса положен гидротермальный синтез щелочных полисиликатов на основе аморфного кремнеземистого сырья, протекающий по обобщенной реакции:



Особенностью синтеза в данном случае, является низкое водосодержание реакционных смесей. Как известно [1], синтез низкомолекулярных силикатов осуществляется при достаточно высокой влажности исходных смесей (соотношение т/ж = 1: (2,5–5)). При получении вспениваемых полисиликатов такая влажность реакционной смеси неприемлема, поскольку продукты синтеза имеют рыхлую, непрочную структуру. Гранулированные материалы на их основе характеризуются неоднородной структурой (крупные полости) и низкой механической прочностью. Поэтому синтез следует осуществлять при минимальной влажности суспензии, достаточной лишь для поддержания их однородности в ходе синтеза и обеспечения разгрузки реактора после завершения синтеза. В ходе экспериментов установлено, что оптимальная влажность реакционной смеси составляет 51–52 %. Второй особенностью является использование в качестве аморфного кремнеземистого сырья – кремнегеля, являющегося побочным продуктом производства фтористого алюминия в условиях ОАО «Гомельский химический завод», практически не ис-

пользуемого и загрязняющего окружающую среду. Продукт представляет собой дисперсную систему, включающую до 58–62 % воды.

Для введения кремнегеля в технологический цикл пришлось решать две проблемы: а) повышение его реакционной способности, поскольку для полного завершения реакции (1) требовалось около 2–2,5 часов; б) каким образом использовать в технологическом процессе воду, связанную в кремнегеле.

Экспериментально было доказано, что обе задачи решаются в ходе механического активирования исходного кременегеля в шаровой мельнице. Известно, что сущность механоактивации материалов состоит в уменьшении размера их частиц, получения свежееобразованных поверхностей, их гидратации. В итоге возрастает скорость протекания химических реакций участием активированных веществ, а, значит, сокращается продолжительность технологического цикла. Важно, что в ходе механоактивации происходит полное освобождение твердой части кремнегеля от воды с переходом ее в свободную. Этот процесс является необратимым, а полученная суспензия характеризуется достаточной текучестью (20–22 с по вискозиметру Энглера), что важно для ее транспортировки. Кроме того ее можно длительное время хранить в бассейне при слабом перемешивании без риска расслоения и схватывания. Таким образом, отпала необходимость введения воды в технологический процесс, и, наоборот, выявилась необходимость снижения влажности суспензии активированного кремнегеля с 58–62 % на 7–8 % в силу причин, описанных выше. Это удалось сделать за счет введения твердого NaOH в реактор с суспензией активированного SiO_2 , что позволило снизить влажность смеси до требуемого значения без дополнительных затрат. При меньшей реакционной смеси происходит быстрое схватывание суспензии, что имеет следствием присутствие несвязанной щелочи в материале и низкое качество вспененного продукта.

Что касается непосредственно синтеза полисиликатов на основе кремнегеля, то основной его проблемой являлось необходимость разделения во времени двух стадий процесса: а) растворения щелочи в суспензии и протекания реакции (1); б) схватывания смеси в ходе развития реакции гидратации и поликонденсации. Наложение второй стадии на первую приводит к преждевременному твердению смесей. В итоге незавершенность обеих стадий синтеза не позволяет получить вспененный продукт с насыпной плотностью менее 300 кг/м^3 . В связи с этими обстоятельствами проведен большой объем экспериментов по определению условий синтеза, позволяющих полностью завершить первую стадию синтеза.

Искомый результат был получен при следующих параметрах процесса. На первой стадии температура смеси не должна превышать 35°C ;

необходимо интенсивное (не менее 30 об/мин) и непрерывное перемешивание суспензии. При этом высокая подвижность смеси сохраняется в течении 35–40 мин с момента начала синтеза, что более чем достаточно для завершения первой стадии, поскольку уже через 25–30 мин синтеза наличие свободной NaOH не фиксируется.

На второй стадии формируются каркасные структуры полисиликатов, степень развитости которых во многом определяет прочность вспененных гранул. Оптимальные условия синтеза на этой стадии: нагрев смеси до 75–80 °С и периодическое слабое перемешивание необходимое лишь для выравнивания температуры по объему суспензии.

Продолжительность второй стадии ограничивается потерей подвижности смеси, которая постепенно переходит в пластичное состояние, а затем твердеет. При появлении признаков твердения масса выгружается из реактора, однако, завершение процессов, начатых в реакторе осуществляется в ходе последующей производственной операции – старения гидросиликатов в ходе которой заканчиваются процессы полимеризации, формирования кремнеземистого каркаса и удаляется механически связанная влага. Следует отметить, что степень завершенности процессов на данной стадии оказывает решающее влияние на механическую прочность конечного продукта.

Полученный после старения продукт подвергается грануляции и классификации по размеру гранул.

Вспенивание получаемых сырцовых гранул осуществляется парами воды, выделяющимися в ходе их термической обработки, поэтому влагосодержание гранул материала также должно быть оптимизировано. При низком влагосодержании степень вспенивания невелика, что соответствует повышенной плотности 300–350 кг/м³ вспененного продукта. При избыточном же содержании влаги снижается механическая прочность гранул, имеет место неоднородность их структуры за счет крупных пор и даже полостей. При оптимальном влагосодержании обеспечивается равномерная мелкопористая структура пеносиликата.

Способность соединений типа $R_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$ образовывать после нагревания твердый вспененный продукт достаточно известна [2]. Необходимым условием для этого является перевод материала в пиропластическое состояние, причем температура термообработки должна превышать температуру размягчения материала.

На рис 1 приведена термограмма для сырцовых гранул, полученных после стадии гранулирования. Как следует из данных ДТА, в области температуры 80–100 °С удаляется слабо связанная вода.

В области 190–270 °С наблюдается второй эндоэффект, сопровождаемый значительными потерями массы, что связана с удалением структурной воды. Пиропластическое состояние материала (способ-

ность вспениваться) появляется, начиная с температуры 240 °С и более. Исходя из экспериментальных данных, в данном случае предпочтителен двухступенчатый режим вспенивания, причем на первой стадии (80–90 °С) удаляется адсорбированная влага и масса подсушивается, а на второй стадии (250 °С и более) происходит вспенивание материала с фиксацией высокотемпературной структуры безводного пеносиликата в ходе охлаждения.

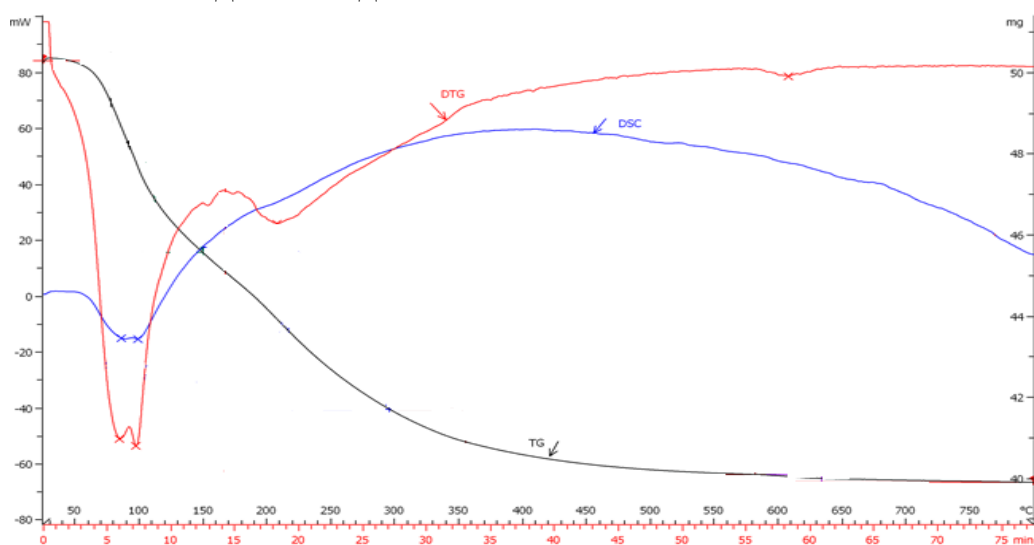


Рисунок 1 – Результаты ДСК сырцовых гранул

Подводя итог, следует отметить, что в лабораторных условиях разработана одностадийная технология получения гранулированных пеносиликатов с насыпной плотностью 130–220 кг/м³, прочностью на раздавливание – 0,6–1,0 МПа (в зависимости от размера фракции), устойчивых к действию горячей воды.

Достоинством создаваемого технологического процесса является возможность получения узкофракционированного продукта, а также фракций < 4 мм, например, фракции 0,5–2 мм. Отсюда вытекает перспективность применения подобного материала для тонкозернистых строительных смесей и растворов, теплых штукатурок помимо традиционных сфер применения легких материалов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Корнеев В.И., Данилов В.В. Растворимое и жидкое стекло. Санкт-Петербург:Стройиздат, СПб., 1996. – 216 с.
- 2 Малявский, Н.И. Щелочносиликатные утеплители. Свойства и химические основы производства / Н.И. Малявский // Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева. – 2003.

С. Е. Баранцева, ст. науч.сотр., канд.техн.наук

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук

А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук

keramika@belstu.by

(БГТУ, г. Минск)

ОБЪЕМНО ОКРАШЕННЫЙ КЕРАМОГРАНИТ – ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ОТДЕЛОЧНЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ МАТЕРИАЛ

Благодаря уникальным физико-механическим свойствам и декоративно-эстетическим характеристикам керамический гранит все прочнее занимает лидирующие позиции на рынке отделочных материалов. Увеличение количества производителей в условиях ограниченности сырьевой базы способствует проведению научных исследований, направленных на поиск альтернативных материалов, способных частично или полностью заменить традиционно используемое керамическое сырье, удешевить глазурные покрытия и применяемые пигменты.

Плитки для настила полов являются востребованными благодаря их высокой и эксплуатационной надежности, а использование природных окрашивающих компонентов взамен дорогостоящих оксидных является в настоящее время актуальной задачей керамической отрасли промышленности. Технология производства изделий из керамогранита ведущими странами-производителями предусматривает приготовление пресс-порошка из смеси высококачественных беложгущихся глин и полевого шпата, пигментирование керамической массы для объемного окрашивания и создания одинаковой текстуры на поверхности и в объеме.

Процесс пигментирования массы является весьма дорогостоящим, так как производится с помощью красителей, содержащих соли редкоземельных металлов, и пигментов сложного оксидного состава.

Целью настоящего исследования являлась разработка рецептуры сырьевой композиции объемно окрашенного керамогранита с применением природного пигмента.

В качестве объекта исследования использовался керамический гранит, выпускаемый предприятием ОАО «Березастройматериалы» Республики Беларусь, химический состав которого приведен в таблице 1, рецептура сырьевой композиции – в таблице 2.

В качестве пигмента использовалась охра, представляющая собой природный гидроксид железа, содержащий до 20–25%³ примес-

³ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

ных компонентов, в том числе до 4% глинистых веществ.

Таблица 1– Химический состав керамогранита

Индекс состава	Содержание оксидов, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅
Базовый	69,30	22,05	0,85	0,42	0,74	2,89	3,68	0,00	0,07

Таблица 2 –Состав сырьевой композиции керамогранита

Индекс состава	Содержание компонентов, %			
	Глина ДНПК	Глина Веско-Керамик	Полевой шпат	Песок кварцевый
Базовый	29	29	34	8

По содержанию гидроксида железа охры делятся на обыкновенные, у которых его содержание (в пересчете на Fe₂O₃) находится в пределах 12–20%, и железоксидные с содержанием гидроксида железа до 70–75%. Типичными представителями железоксидных охр являются так называемые болотные руды, встречающиеся в природе в порошкообразном состоянии [1].

По цвету охры разделяются на светло-желтые, средне-желтые, золотисто-желтые и темные. Цвет охры зависит от содержания гидроксида железа, однако прямой зависимости здесь не существует из-за особенностей структуры, дисперсности гидроксида железа, а также присутствия примесей.

Охры устойчивы к действию света, атмосферных влияний, щелочей и слабых кислот. В крепкой соляной кислоте соединения железа растворяются полностью.

Термостойкость охр невелика: при 150°С их цвет начинает изменяться, а при 250–300 °С они почти полностью обезвоживаются и переходят в коричнево-красный оксид железа.

Охры, как и другие природные пигменты, отличаются значительной полидисперсностью. Они являются наиболее дешевыми и устойчивыми пигментами, вследствие чего находят широкое применение для всех видов окрасок (известковых, клеевых, масляных), а также для производства шпаклевок и грунтовок. Они имеют также большое значение и в производстве художественных красок [1].

Месторождения охр, в частности золотистых с содержанием Fe₂O₃ 70–75%, средних с содержанием Fe₂O₃ 19–27%, светлых с содержанием Fe₂O₃ 18–20% и темных с содержанием Fe₂O₃ 60–66% довольно широко распространены в России, Украине, Казахстане, Грузии, Азербайджане и вполне доступны.

К железоксидным охрам относится и так называемый охристый гидрогетит – рыхлое порошкообразное вещество, содержащее

Fe_2O_3 70–80% Fe_2O_3 и обладающее ярко-желтым, темно-бурым или коричневым цветом. Для них характерно содержание глинозема от 0,15 до 2,0 % и присутствие относительно небольшого количества кремнезема (3–7%); содержание воды в них колеблется в пределах 10,4–13,2 % [1].

Для изготовления керамической массы использовались глина огнеупорная «Веско-Керамик» (ТУ У 14.2-00282949.003-2007); глина огнеупорная ДНПК-1 (ТУ У 14.2-00191796-002:2009); полевой шпат Вишневогорский марки ПШС-030-21(ТУ-5726-036-00193861-06); песок кварцевый ВС-050-1(ГОСТ 22551-77) и охра природная Зениловского месторождения Калужской области. Она представляет собой природный гидроксид железа (III) с примесью небольшого количества глины. Нами использовалась охра насыщенного золотисто-желтого цвета следующего химического состава, %: Fe_2O_3 77,49; Al_2O_3 2,89; SiO_2 3,72; CaO 0,25; MgO 0,15; потери при прокаливании 15,5.

Охра вводилась в производственный состав керамогранита в количестве 1, 2 и 3 % сверх 100 %. Для установления механизма объемного окрашивания методом сканирующей электронной микроскопии на приборе JEOLJSM 56-LV (Япония), оснащенном системой электронно-зондового энергодисперсионного локального химического анализа JED 2201, проведено исследование структуры и определение химического состава образца керамогранита, содержащего 3% охры, результаты которого приведены в таблице 3.

Таблица 3 – Химический состав образца окрашенного керамогранита в разных локальных областях

Область локального анализа	Содержание оксидов, %						
	SiO_2	Al_2O_3	TiO_2	CaO	FeO	Na_2O	K_2O
Стекловидная фаза	48,15	17,46	2,74	4,99	19,91	5,27	1,47
Кристаллическая фаза	69,42	20,87	–	–	–	8,21	1,50
Поверхность	70,45	22,13	–	–	2,38	3,99	1,05

Согласно данным таблицы 3 оксид железа практически весь входит в стекловидную фазу, придавая интенсивную коричневую окраску, а ее равномерное распределение в керамической массе обеспечивает объемное окрашивание. Показатели физико-химических свойств образцов, приведенные в таблице 4, свидетельствуют о соответствии керамогранита требованиям нормативно-технической документации по водопоглощению, механической прочности при изгибе и морозостойкости. В случае введения 3% охры керамогранит объемно окрашивается в серо-коричневый цвет; 2% – светло-серо-коричневый и при введении 1% – палевый, относящиеся согласно атласу цветов к эталонам 19.0–6/8; 20.0–4/6 и 20.0–8/4, соответственно [2].

Таблица 4 – Свойства образцов окрашенного керамогранита

Свойства	Содержание охры, % сверх 100%		
	1	2	3
Температура обжига, °С	1195±5	1195±5	1195±5
Водопоглощение, %	0,07	0,07	0,06
Морозостойкость, циклы	более 100	более 100	более 100
Механическая прочность при изгибе, МПа	48	49	52
ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$, К ⁻¹	72,5	73,4	74,9
Цвет черепка	палевый	светло-серо-коричневый	серо-коричневый
Степень износостойкости	3–4	3–4	3–4

Особенностью формирования структуры окрашенного керамогранита является обогащение образующейся при обжиге стекловидной фазы оксидом железа, что способствует уменьшению вязкости расплава, заполнению порового пространства и соответственно уплотнению структуры черепка. Фазовый состав по данным рентгенофазового анализа представлен муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) и кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$).

Результаты исследований подтвердили возможность объемного окрашивания керамогранита природной охрой, что экономически выгодно и более доступно по сравнению с применением дорогостоящих пигментов. Цветовые характеристики могут регулироваться вариацией содержания вводимой охры от интенсивного серо-коричневого до палевого оттенков, что позволит расширить палитру цветов керамогранитных плиток – критерий совершенствования дизайна.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бельский, Е. Ф. Химия и технология пигментов / Е. Ф. Бельский, И. В. Рискин. – Л., «Химия», 1974. – С. 408–411.
- 2 Криминалистический атлас цветов. М., 1974.

Е.М. Дятлова, доц., канд. техн. наук
dytlova@belstu.by (БГТУ, г. Минск)
А.А. Хорт, науч.сотр., канд. техн. наук
khort@belstu.by (БГТУ, г. Минск)
Д.С. Кулак, студ.
Р.В. Головач, студ.
(БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТИТАНАТОВ БАРИЯ И ВИСМУТА

Сегнетоэлектрическая керамика относится к числу наиболее востребованных материалов в приборостроении благодаря своим уникальным электрофизическим и физико-химическим свойствам. Однако, в связи с быстрым процессом морального устаревания и постоянным ростом требований к эксплуатационным характеристикам, существующие материалы все в меньшей степени способны удовлетворить потребности производства. Разработка новых материалов тесно связана с применением новейших методов синтеза, среди которых одним из наиболее перспективных является методом экзотермического горения в растворах.

Образцы керамических материалов на основе титаната бария, легированного ионами La^{3+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} с общей формулой $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{R}_x$ были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов, а также глицина в качестве восстановителя. Нитраты бария, лантана, железа или меди, а также глицин в количестве, необходимом для соблюдения соотношения восстановитель/окислитель $\phi = 1,25$ были растворены в минимальном количестве горячей дистиллированной воды. В полученные растворы добавлялось стехиометрическое количество раствора нитрата титанила, приготовленного путем растворения изопропоксида титана в разбавленном растворе азотной кислоты. В полученные растворы при постоянном перемешивании медленно приливался раствор аммиака до получения значения $\text{pH} = 6,5\text{--}7$. После этого образовавшиеся гели медленно обезвоживались при температуре $95\text{ }^\circ\text{C}$ до полной потери воды.

Образцы керамических материалов на основе титаната висмута с общей формулой $\text{Bi}_{3.6}\text{R}'_{0.4}\text{Ti}_{2.76}\text{R}''_{0.24}$ (где R' – La, Ce, Ba; R'' – Fe, Mn) были синтезированы методом экзотермического горения в растворах (SCS) стехиометрических смесей нитратов соответствующих металлов и восстановителей. В качестве восстановителей использова-

лась смесь глицина и лимонной кислоты в мольном отношении 4:1. Для приготовления растворов прекурсоров готовились три исходных раствора: раствор нитрат висмута в азотной кислоте, раствор смеси восстановителей и нитратов металлов, использующих в качестве легирующих добавок и раствора нитрата титанила, приготовленного путем растворения изопропоксида титана в разбавленной азотной кислоте. Все три раствора сливались при постоянном перемешивании. Полученные растворы прекурсоров помещались в микроволновую печь и подогревались для быстрого удаления воды. Выбор вида, количества и соотношения восстановителей сделан на основе предварительных исследований.

Полученные порошки прекурсоров материалов обеих систем помещались в предварительно разогретую до 600 °С муфельную печь, где происходила экзотермическая реакция горения, сопровождающаяся выделением большого объема газообразных продуктов реакции. В результате горения образовывались легкие рыхлые порошки. Синтезированные порошки были измельчены и прокалены на воздухе при температуре 800 °С в течении 60 мин.

Полученные таким образом материалы подвергали рентгенофазовому и микроструктурному исследования. Кроме того, на изготовленных из порошков образцах были измерены основные электрофизические свойства синтезированных сегнетоэлектриков.

Проведенные исследования показали, что основными кристаллическими фазами полученных керамических материалов являются титанаты бария и титаната висмута с незначительным содержанием примесных фаз: оксидов ионов-модификаторов и ряда титанатов висмута и бария с неперовскитовой кристаллической структурой. Фазовая неоднородность синтезированных керамических материалов объясняется особенностями протекания синтеза с применением экзотермических окислительно-восстановительных реакций.

Исследование микроструктуры на электронном сканирующем микроскопе высокого разрешения образцов сегнетоэлектрических керамических материалов подтвердило наличие наноразмерных кристаллических структурных образований. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что все получаемые материалы характеризуются высокой дисперсностью. Средний размер зерен исследуемых порошков составляет 30–50 нм. Кроме того микроструктура материалов представлена пористыми и тонкими (менее 10 нм) чешуйчатыми образованиями. Это связано с особенностями синтеза, заключающимися во взаимодействии компонентов в структуре, напоминающей пену, которая образуется при испарении воды и разложе-

нии органической составляющей раствора совместно с солями металлов.

При анализе зависимостей диэлектрической проницаемости и удельного электросопротивления образцов исследуемых материалов установлено, что у материалов на основе титаната бария, модифицированных ионами 4f- и 3d-элементов, диэлектрическая проницаемость достигают аномально высоких значений ($5 \cdot 10^3$ – $17 \cdot 10^4$ в зависимости от состава). Полученные показатели могут быть объяснены сочетанием особенностей структуры и фазового состава керамических материалов, заключающейся в образовании в материале искаженной тетрагональной структуры и образования поляронов $\text{Ti}^{4+}-\text{O}-\text{Ti}^{3+}$.

При рассмотрении зависимостей удельного электросопротивления образцов исследуемых материалов в системе $\text{Ba}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{Ti}_{1-x}\text{R}_x$ следует отметить, что вблизи верхнего температурного предела измерений ρ_v керамики снижается вплоть до значений, не превышающих 50 Ом·м для состава, содержащего ионы лантана и железа, 10 Ом·м у образца, модифицированного ионами кобальта и лантана, и 5 Ом·м у керамики с добавками ионов лантана и меди. Можно предположить, что в данном случае высокой проводимости материалов способствует нерегулярность расположения элементов кристаллической решетки основной фазы, приводящей к появлению проводимости через обмен носителей зарядов между близкими по энергии уровнями, а также побочные кристаллические фазы, образованные при экзотермическом синтезе.

При анализе данных измерений электрофизических свойств материалов на основе титаната висмута было установлено, что при замещении ионов висмута ионами бария наблюдается снижение значений ϵ и ρ , что может быть связано с образованием побочных кристаллических фаз, характеризующихся меньшей степенью внутренней поляризации кристаллической решетки.

Введение ионов марганца приводит к значительному росту диэлектрической проницаемости и снижению удельного объемного сопротивления. Это вероятно обусловлено повышением поляризации структуры сегнетоэлектрика за счет замещения ионами марганца ионов титана в регулярной кристаллической решетке титаната висмута. При этом происходит сдвиг элементов решетки в одном или двух кристаллографических направлениях. Также для данного образца наблюдается сдвиг точки Кюри в более низкотемпературную область.

При введении в качестве модификаторов ионов железа наблюдается резкий скачок удельного сопротивления. Можно предположить, что это связано с фазовой неоднородностью, приводящей к

формированию на границе раздела фаз запирающих слоев. При этом наблюдается снижение поляризации структуры керамических сегнетоэлектриков.

В ходе исследования были проведены испытания полупроводниковых датчиков диоксида углерода с чувствительными элементами, изготовленными на основе разработанных керамических материалов. Исследования проводились в изолированных камерах, в которые подавались газы с различной концентрацией CO_2 .

Было установлено, что наибольшим коэффициентом чувствительности обладают датчики, где в качестве материалов для изготовления сенсорных элементов использовались образцы составов $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,92}\text{Cu}_{0,08}\text{O}_3$. Близкими к ним показателями по чувствительности характеризуются датчики, изготовленные с применением керамики составов $\text{Ba}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{Ti}_{0,94}\text{Co}_{0,06}\text{O}_3$. Наименьшей чувствительностью обладают датчики, изготовленные с применением полупроводников на основе титаната бария, модифицированного ионами лантана и железа. На поверхности полупроводникового материала на границах фаз вблизи p-n переходов образуются дополнительные ионные электрические заряды, концентрация которых возрастает по мере повышения количества абсорбированных молекул CO_2 . При локализации поверхностным акцепторным уровнем полупроводника дополнительного отрицательного электрического заряда происходит расширение обедненного слоя у поверхности зерна. Это, в свою очередь, приводит к повышению высоты потенциального барьера Φ_0 , препятствующего перемещению носителей зарядов по свободным 3d уровням материала. Так как Φ_0 пропорциональна квадрату эффективной ширины обедненного слоя, то при абсорбировании даже небольшого количества молекул диоксида углерода электрическое сопротивление чувствительного элемента датчика значительно возрастает.

Кроме того, высокой чувствительности способствует развитая поверхность синтезированных керамических материалов. Благодаря этому значительно возрастает количество адсорбированных на чувствительном элементе молекул диоксида углерода.

При сопоставлении экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что применение метода экзотермических окислительно-восстановительных реакций позволяет получать нанокристаллические керамические сегнетоэлектрические материалы на основе модифицированных титанатов бария и висмута с уникальными электрофизическими свойствами и эксплуатационными характеристиками.

Giedrius Girskas, PhD
Gintautas Skripkiūnas, Assoc. Dr.
giedrius.girskas@vgtu.lt

(Vilnius Gediminas Technical University, Vilnius, Lithuania)

THE EFFECT OF SYNTHETIC ZEOLITE OBTAINED FROM ALUMINIUM FLUORIDE WASTE PRODUCTION ON HARDENED CEMENT PASTE

Zeolites can be found in nature; however, not all natural zeolites can be synthesized and not all analogues of synthetic zeolites can be detected in natural surroundings. Synthetic zeolites rather than the natural ones are used more frequently, as they are cleaner and the particles of synthetic zeolites are more uniform. It should be considered that synthetic zeolites are obtained from production waste, the utilization of which is a relevant issue these days. Zeolites are attributed to frame aluminosilicates with an open crystal lattice. The topology of the frame is the only criterion for identifying the structure of zeolites. Theoretically, a number of the structures of the frame can be counted; however, only 32 types of those can be explained. Synthetic zeolites form heating the suspensions of alkali aluminosilicate mixtures, i.e. those made of SiO_2 , Al_2O_3 , alkali and water. Zeolites can be synthesized from crystalline or amorphous materials, aluminosilicate gels or alkaline metals. The initial formation of the structure of zeolites can only take place in the presence of water. Synthetic zeolites appear as the most promising concrete components in developing new building materials such as very strong concretes and special concretes having the property to absorb heavy metals or inhibit from the emitted radiation. The use of zeolites can reduce the weight of the structural elements of buildings without a decrease in strength indicators. Zeolites are widely applied for decoration and producing smoother surfaces as well as mortar hardens faster. Zeolite additives change and allow speeding up the hydration process of Portland cement thus causing variations in its physical and mechanical properties.

For producing wet-process phosphoric acid, hexafluorosilicic acid, as waste, forms. For obtaining aluminium fluoride and waste, this acid is neutralized with the help of aluminium hydroxide. Aluminium fluoride in Lithuania is produced by the Joint-Stock Company *Lifosa* that is a fertilizer factory situated close to Kedainiai town. Aluminium fluoride is used as an electrolyte component for producing aluminium. The annual received waste of aluminium fluoride makes on average 5927 tons. AlF_3 production waste is amorphous, ultra-dispersive substance called silica gel. In their patent LT 5756 B “*A Composite Zeolite Additive and a Method for Obtaining It*”, G. Skripkiūnas, D. Vaičiukynienė, V. Sasnauskas and M. Daukšys patented the synthetic zeolite obtained within the synthesis process at a temperature of 95–105 °C for 1–3 hours.

For conducting research, Portland-cement CEM I 42,5 R.

For modifying cement-concrete, the zeolite additive consisting of aluminium fluoride production waste, sodium hydroxide and aluminium hydroxide was used. Synthesis was performed according to patent LT 5756 B “*A Composite Zeolite Additive and a Method for Obtaining It*”.

For analysing zeolite additives and the structure of the modified samples of hardened cement paste, scanning electron microscope SEM JOEL JSM-7600F was employed: the resolution of the device is 1.5 nm, magnification – from 25 to 1 000000 times, the conducted experiment used the voltage of 10.0 kV, the surface of the tested samples were coated with gold. Diffracto-meter DRON-7 was used for performing an X-ray examination. The size of the binder and the particles of zeolite additives as well as their distribution were determined employing the dry-wet method and laser granulometer CILAS 1090. The particles of the synthetic zeolite additive are spherical, the average size of the particles is approximately 11 μm , and they are made of a large number of small plate-shaped irregularly located crystals the size of which is approximately 100 nm.

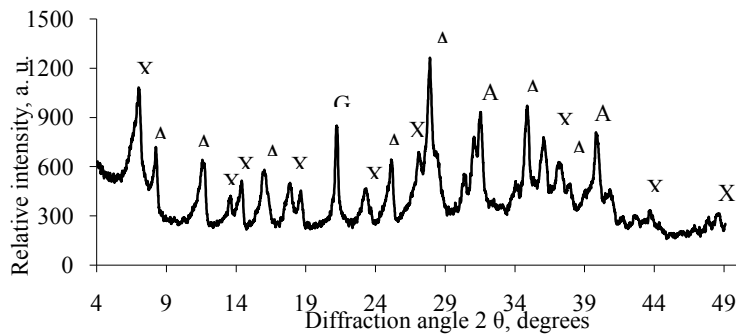


Fig. 1. Modified with CaCl_2 zeolite additive radiograph: X – X zeolite modification; A – A modification of the zeolite; G – gibbsite

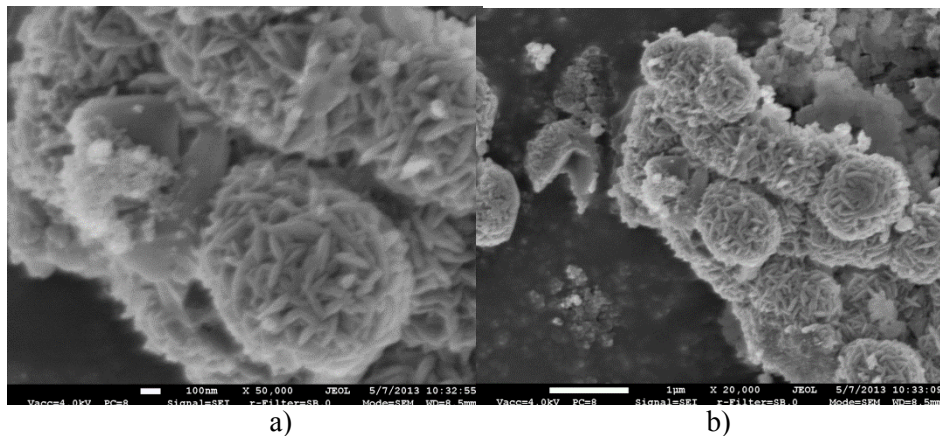


**Fig. 2. The microstructure of the synthetic zeolite from AlF_3 waste
a) 50 000 times magnification; b) 20 000 times magnification**

X-ray diffraction examination has showed that the synthetic zeolite is made of the zeolite of X ($\text{Na}_{88}\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}\text{H}_2\text{O}_{220}$) and A ($\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{120}\text{O}_{48}\text{H}_2\text{O}$) modifications.

To assess how different zeolite additives influence the pH values of the binder, research on grout having different zeolite additives was carried out. The plasticizing admixture is an acid solution having the pH of 5.05, and zeolite additives are alkaline having the pH $\square$ 7, i.e. the value of zeolite additive is 9.93. The pH of the grout modified with the synthetic zeolite and having the content of the zeolite additive increased up to 10 % slightly varies. The electrical conductivity of the grout with the synthetic zeolite additive is by 32.4 % lower than that of the grout with no additive.

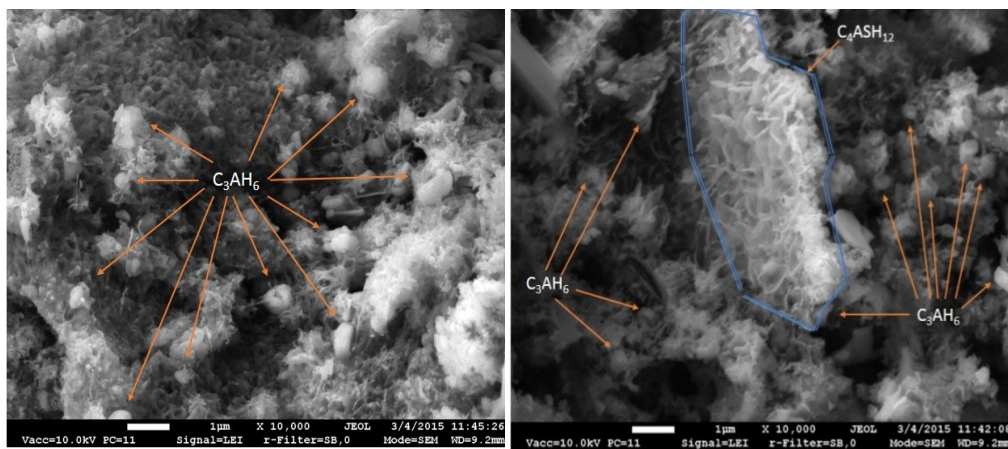


Fig. 3. SEM of hardened cement paste with a 10 % zeolite additive

X-ray structural research on the specimens shows that, after the insertion of up to a 10 % zeolite additive into hardened cement paste, a reduction in portlandite is recorded and hydroaluminate compounds C_3AH_6 are detected. SEM research has identified the form of hydroaluminates (cubic crystal structure). Also, the ‘rose-shaped’ plate-like crystals of hydro-sulphur-aluminates of monosulphate calcium, which, along with hydroaluminates fill the pores of hardened cement paste thus decreasing the open porosity, i.e. water absorption, of the paste, have been detected.

The replacement of cement with the synthetic zeolite by 10 % shows that concrete density remains almost unchanged after 7 and 28 days, whereas the compressive strength of hardened cement paste, though keeps on staying almost in the same position after 7 days, following a longer hardening time, i. e. 28 days, increases by 13.4 % and 28.6 % using 5 % and 10 % of the synthetic zeolite respectively.

Within the period of stiffening, water absorption of hardened cement paste sharply decreases from 14.5 % after 7 days of stiffening to 5.9 % after 28 days. Replacing 10 % of cement in hardened cement paste with the synthetic zeolite provides that water absorption, following 28 days of stiffening, significantly drops to 1.5–2.9 %.

The synthetic zeolite additive received from aluminium fluoride production waste changes the processes of cement hydration thus binding portlandite formed within hydration and making new cement hydration products such as calcium hydro aluminium C_3AH_6 as well as increasing the content of calcium hydro-sulphate-aluminates $C_4A\dot{S}H_{12}$ in hydrated hardened cement paste. While supplementing hardened cement paste with the synthetic zeolite additive received from aluminium fluoride production waste, the compressive strength and density of the specimens can be increased and the content of $Ca(OH)_2$ can be reduced, which results in a decrease in the probability for corrosion, a growth in the density of hardened paste and a reduction in porosity, which causes reduced water permeability. Moreover, the latter zeolite additive can be included into the composition of concrete or mortar thus improving their performance. Also, this zeolite additive is characterized by low cost, as the main raw material to produce the supplement is aluminium fluoride production waste.

УДК 666.923/.925

В. Л. Максименко, магистрант

М. И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук

Е. В. Лукаш, канд. техн. наук

Н. Г. Стародубенко, мл. науч. сотр.

kuzmenkov.bgtu@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНОЙ ИЗВЕСТИ ИЗ ПЕРЕУВЛАЖНЕННОГО СЫРЬЯ

В связи с ростом производства автоклавных материалов на основе строительной извести повышаются требования к её качеству, в том числе к стабильности её основных свойств.

До недавнего времени строительная известь производилась на всех заводах Республики Беларусь по мокрому способу. Несмотря на многие достоинства этого способа, такие как высокая реакционная способность получаемой извести и однородность её вещественного состава, ему присущ большой недостаток, а именно его высокая энергоёмкость, достигающая 310–320 кг условного топлива на тонну извести[1].

В связи с ростом стоимости углеводородного топлива технологию производства извести необходимо было модернизировать. Это привело к необходимости перехода на сухой способ, при котором количество испаряемой влаги из сырья снизилось с 38–40% до 26%, что сократило расход с 320 кг до 240 кг условного топлива на тонну извести. Производство извести по такой технологии впервые в Беларуси было налажено в филиале ОАО «Белорусский цемент-

ный завод» в г. Климовичи. Суть такой технологии заключалась в подаче во вращающуюся печь размером 3,6×110 мела с карьерной влажностью, не подвергая его предварительной обработке. Мел, поочерёдно проходя температурные зоны во вращающейся печи, подвергался процессу термической диссоциации. Поскольку его фракционный состав не однородный, имели место явления пережога и недожога. Частицы мелкой фракции, проходя температурную зону 1100–1200°C, пережигались, кристаллы СаО подвергались рекристаллизации и, как следствие – пассивации. Крупная фракция в поверхностном слое имела запассивированную известь, а сердцевина содержала неразложившийся СаСО₃.

Вследствие вышесказанного молотая известь, полученная из комовой, имела частицы существенно отличающиеся по своей реакционной способности. Наличие быстрогасящихся и среднегасящихся частиц растягивает во времени процесс её гидратации, а, следовательно, и тепловыделения, что является нежелательным для технологии производства газосиликатных блоков – самых масштабных строительных материалов на основе извести [2].

В связи с вышеизложенным, возникла необходимость проведения в лабораторных условиях исследования влияния гранулометрического (фракционного) состава карьерного мела на свойства получаемой из него строительной извести.

В работе использовался плотный ($\rho=1182\text{кг/м}^3$) и рыхлый ($\rho=989\text{кг/м}^3$) мел месторождения «Коммунары» (Костюковичский район), состав которого представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав мела месторождения «Коммунары»

Химический состав	Содержание, %
СаСО ₃	92,55
МgСО ₃	0,68
Fe ₂ O ₃ + Al ₂ O ₃	0,61
Влага	0,9
Нерастворимый в НСl остаток	4,90

Для исследования влияния гранулометрического состава мела на качество строительной извести изготавливались гранулы размерами 25, 20, 15, 10мм, которые подвергались обжигу при температуре 1200 °C с выдержкой 20 минут. Общее время пребывания материала в печи составляло 1ч 50 мин. – 2 ч. Скорость подъёма температуры 17°C/мин. Полученную известь подвергали помолу в шаровой фарфоровой мельнице с последующим определением свойств (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние гранулометрического состава плотного и рыхлого мела на свойства строительной извести

Свойства извести по ГОСТ 22688-77	Мел рыхлый					Мел плотный				
	Размеры гранул, мм									
	25	20	15	10	< 10	25	20	15	10	<10
Активность	81,3	81,0	81,59	81,18	72	84,1	83,4	88,8	86,1	74,3
Температура гашения, °С	69	72	71	68	70	92,4	90,1	89,3	81	80
Время гашения, мин	6,5	6	6	5,5	11	3	3	3,5	6	6
Содержание непогасившихся зёрен, %	0,04	0,04	0,011	0,031	0,023	0,58	2,1	1,77	1,08	0,21
Содержание пережога,%	0,81	0,56	0,5	0,84	12,6	0	0,3	0,3	0	0,56
Равномерность изменения объёма	Все образцы кроме фракции менее 10 мм соответствуют требованиям ГОСТ 22688-77									

Из таблицы видно, что активность извести из рыхлого мела ниже, чем из плотного. Это объясняется тем, что в рыхлой породе диффузия CO_2 из зоны декарбонизации происходит легче, чем в плотной. Поскольку температура обжига для обеих пород одинаковая, а скорость протекания реакции различная, то образовавшиеся при температуре обжига 1200°C мелкие кристаллы CaO будут срастаться, дефекты на их поверхности будут залечиваться, что тем самым обеспечит снижение активности на 3-4% по сравнению с плотным мелом. Следовательно, содержание в рыхлой породе запассивированной фракции будет выше, что, в свою очередь, повысит время гашения с 3 до 6 минут. Но так как при таком режиме обжига гранулы из рыхлого мела лишь начинают пережигаться, не превращаясь в намертво обожжённые, то содержание непогасившихся зёрен в них ниже.

Изучение зависимости активности полученной извести от фракционного состава мела, поступающего в печь и аппроксимация полученных значений (рисунок 1), показала, что наименьшую активность имеет мелкая фракция с размером гранул менее 10 мм. Фракция такого размера пережигается при температуре 1200°C , пассивируется и тем самым негативно влияет на свойства извести. Зерна пережога гасятся медленно, увеличиваясь в объеме, что вызывает растрескивание и даже разрушение изделий.

Из крупной фракции мела размером 20–25 мм так же получается известь с низкой активностью. Это связано с тем, что температура обжига 1200°C является недостаточной. Наилучшие результаты дости-

гаются при обжиге фракции с размером гранул 10–15 мм. Температура обжига 1200°С является оптимальной для частиц именно такого размера, и известь, полученная из них, будет обладать наилучшей активностью. Из этого вытекает, что преобладающей фракцией мела, поступающего в печь, должна быть фракция с размером гранул 10–15 мм. Следовательно, в сырьевом отделении необходимо установить дробилки, которые будут обеспечивать указанный фракционный состав мела.

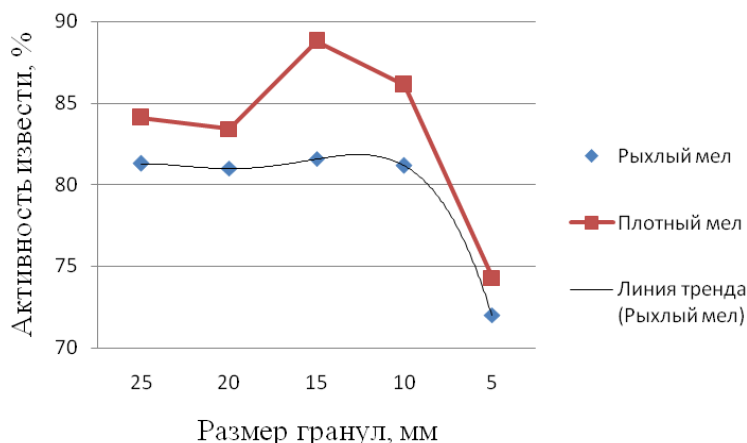


Рисунок 1 – Зависимость активности извести от фракционного состава мела

На основании предложенных мероприятий по оптимизации фракционного состава в 2015 году в Филиале №4 «Производство извести и мела» ОАО «Белорусский цементный завод» была проведена апробация одно-, двух-, и трёхступенчатого дробления на валковых дробилках.

Установлено, что двухступенчатое и трёхступенчатое дробление привело к появлению большого количества переизмельченной фракции, а одноступенчатое дробление обеспечило оптимальный фракционный состав и, как следствие, обеспечило получение высококачественной извести.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кузьменков, М. И. Химическая технология вяжущих веществ / М. И. Кузьменков, О. Е. Хотянович. – Минск: БГТУ, 2008. – 263 с.

2 Национальный Интернет-портал Республики Беларусь [Электронный ресурс] / Производство извести и ее применение при изготовлении известково-песчаных изделий. – Режим доступа: <https://www.allbeton.ru/wiki/> Производство извести и ее применение при изготовлении известково-песчаных изделий. – Дата доступа: 07.09.2015.

М. И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

Е. И. Румынская, асп.
ekaterinakruk@mail.ru (БНТУ, г. Минск)

ЖАРОСТОЙКИЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ ОГНЕЗАЩИТЫ СТАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ КОНСТРУКЦИЙ

Актуальность проблемы обусловлена существующими в Республике Беларусь тенденцией роста социальных и экономических потерь от пожаров [1]. Из результатов проведенного анализа огнезащитных средств, представленных на рынке страны, следует, что в строительном комплексе Республики Беларусь отсутствуют огнезащитные материалы отечественного производства 1-й группы огнестойкости, способные обеспечить теплоизоляцию несущих металлоконструкций при огневом воздействии до 1100°C в течение 150 минут и предотвратить их обрушение при пожаре [2].

Рассмотрев наиболее распространенные варианты огнезащиты (с использованием материалов на основе органических связующих, жидкого стекла, фосфатов и др.), можно сделать вывод, что фосфатные материалы в наибольшей степени удовлетворяют вышеуказанным требованиям. Они термические и поэтому изолируют тепловой поток, а также препятствуют распространению пламени, не искрят, не выделяют угарный газ при нагревании и термическом разложении, характеризуются отсутствием дымообразующей способности, отсутствием токсичных продуктов горения, что особенно важно при использовании их на путях эвакуации. В дополнение к этому, можно отметить, что фосфатные материалы ингибируют коррозию стали. Однако такие составы дорогостоящи, производятся и применяются в основном за рубежом, в таких странах как США, Китай, Япония [3]. На постсоветском пространстве – технологии производства фосфатных огнезащитных материалов – отсутствуют.

Поэтому целью исследования явилась разработка, используя сырьевые ресурсы страны, доступных и эффективных огнезащитных материалов 1-й группы огнестойкости. Принимая в расчет технологические и экономические факторы, было принято решение разрабатывать огнезащитное покрытие на основе магнийаммонийхромфосфатного связующего. Его можно получать с использованием доступного промышленно выпускаемого по ГОСТ 18918 на ОАО «Гомельский химический завод» сырья – аммофоса. При этом в качестве отвердителя такого связующего использовали тонкодисперсный порошок, получаемый из вторичного (т.е. отработанного) периклазохромитового

огнеупорного кирпича марки ПХЦ из вращающихся цементных печей. Состав вторичных периклазохромитовых огнеупоров содержит не менее 65 масс.% MgO, а Cr₂O₃— в пределах 8–18 масс. % .

Для обеспечения хороших теплоизоляционных свойств разрабатываемого огнезащитного материала, удешевления его стоимости, а также его облегчения с целью снижения весовой нагрузки на стальные несущие конструкции, в качестве наполнителя в составе покрытия был использован вспученный вермикулит с крупностью зерен 2-8 мм и насыпной плотностью 65 кг/м³. Средний химический состав вермикулита соответствует формуле: (Mg,Fe)₃ · [(Al, Si)₄O₁₀] · (OH)₂ · 4H₂O.

Образованная сырьевыми материалами система NH₄H₂PO₄— (NH₄)₂HPO₄—MgO—Cr₂O₃ —(Mg,Fe)₃ · [(Al, Si)₄O₁₀] · (OH)₂ · 4H₂O—H₂O является сложной, не изученной. Сведений о характере физико-химических процессов, лежащих в основе твердения этой композиции, в литературе не обнаружено.

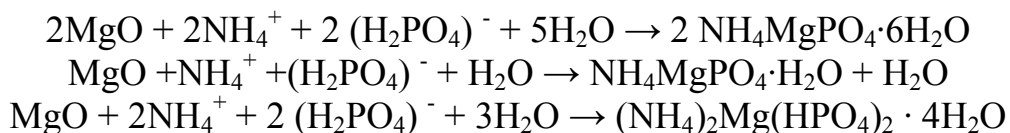
На первом этапе работы на выбранном сырье для установления оптимального соотношения компонентов в связующем был исследован ряд составов. В качестве функции оптимизации составов использовали его прочностные и адгезионные свойства (таблица 1).

Максимальное значение величин адгезии и прочности при сжатии достигается при содержании аммофоса 40 мас.%. Водотвердое соотношение компонентов в составах при этом составило 0,2. Существенная разница значений показателей адгезии и прочности при сжатии, получаемых при меняющемся процентном соотношении сырьевых компонентов, объясняется не только реологией, но и разным фазовым составом продуктов взаимодействия.

**Таблица 1 – Прочность на сжатие и адгезия к стальной подложке
испытуемых образцов**

Содержание аммофоса в образцах, масс.%	Предел прочности при сжатии, МПа	Адгезия, МПа
10	2,0	0,2
20	6,0	0,7
30	15,2	0,8
40	24,0	1,1
50	22,0	0,6
60	15,0	0,55
70	14,0	0,4
80	7,0	0,3

На основании анализа результатов РФА были сделан вывод, что основой исследуемых составов является реакция образования струвита (NH₄)₂MgPO₄·6H₂O. Схема термохимических превращений в системе NH₄H₂PO₄— (NH₄)₂HPO₄ — MgO— Cr₂O₃— H₂O может быть описана следующими реакциями:



Из приведенных уравнений видно, что образующиеся кристаллогидраты содержат 11 (6+1+4) молей кристаллизационной воды, что обеспечит в процессе термообработки интенсивное газообразование, приводящее к вспучиванию, а вместе с тем хорошее теплоизоляционное свойство покрытия.

С помощью дериватографического анализа было установлено наличие ряда термических эффектов, происходящих при нагревании в составах с содержанием аммофоса 20, 40 и 60 масс.% при ВТ = 0,2. Для установления их природы были сняты рентгенограммы исследуемых составов после температурного на них воздействия 170, 260 и 690 °С. Из анализа результатов ДТА и РФА, следует, что в оптимальном составе в диапазоне температур от 50 до 400 °С наблюдаются два эндоэффекта с минимумами при 109 и 222°С. Первый эндоэффект связан с дегидратацией и деаммонизацией струвита, термически обработанного при 170°С. Второй эндоэффект в диапазоне 190—260°С связан с дегидратацией диттмарита $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и его деаммонизацией, а также продолжение дегидратации струвита.

Третий тепловой эффект – экзотермический, его максимум наблюдается при температуре 663°С. При данной температуре происходит кристаллизация аморфного дифосфата магния. Это подтверждается рентгенографическими данными.

Было проведено исследование сроков схватывания магнийаммонийфосфатного связующего оптимального состава с найденным количеством замедлителя, в качестве которого в работе использовалась борная кислота, которую вводимая в количестве - 5 масс.% от массы связующего.

Оптимизация состава покрытия проводилась учитывая совокупность требований по прочности при сжатии, адгезии, консистенции составов. Разработанная рецептура оптимального состава была следующей: аммофос – 32 масс.%, ПХЦ – 44,19 масс.%, борная кислота -3,81 масс.%, вермикулит- 20 масс.%. Данный состав характеризовался требуемой прочностью на сжатие не менее 2,5 МПа и адгезией к стальной подложке не менее 0,8 МПа.

На следующем этапе работы основной целью явилось исследование влияния температуры на адгезию и прочность на сжатие покрытия. Влияние количества наполнителя на устойчивость покрытия к температурному воздействию оценивали путем измерения показателей адгезии и прочности после нагревания образцов в диапазоне температур 100—1100°С. Были установлены падение адгезии и прочности

при температурах примерно 300 °С и 900°С, которые связаны со структурными превращениями в огнезащитном покрытии, а именно: дегидратацией и деаммонизацией струвита при 300°С и кристаллизацией орто- и пирофосфатов магния в температурном диапазоне 600-900 °С. Введение вермикулита снижает падение прочностных и адгезионных свойств покрытия в указанных температурных интервалах. Это обеспечивает стабильность проявления требуемых свойств покрытия в диапазоне температур 100—1100°С и тем самым гарантирует надежность его работы при пожаре.

Разработанные материалы являются эффективными и экономически доступными. Они позволяют решить проблему огнезащиты стальных конструкций и, безусловно, могут быть использованы в строительном комплексе страны.

ЛИТЕРАТУРА

1 Полевода И.И. Огнестойкость изгибаемых железобетонных конструкций из высокопрочного бетона: Автореф. дис. канд. техн. наук: 05.23.01/БНТУ. – Минск, 2004. – 23с.

2 Пожарная безопасность строительства: Г. И. Касперов [и др.] курс лекций.- Минск: КИИ МЧС Республики Беларусь, 2007. – 266 с.

3 Axel Kalleder, Non-flammable materials by nanotechnology. Proceedings of Conference “Fire Retardant Coatings III”, Axel Kalleder Berlin: Vincentz. P. 77 – 85.

УДК 666.295.5

А. Н. Шиманская, асп.

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
keramika@belstu.by, (БГТУ, г. Минск)

БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

В настоящее время мировой ущерб, причиняемый микроорганизмами, разрушающими материалы и вызывающими заболевания, исчисляется миллиардами долларов, поэтому проблема защиты от биоповреждения конструкций зданий и сооружений является исключительно актуальной. Другой важной социальной и материаловедческой проблемой является обеспечение надежных пролонгированных антибактериальных свойств объектов жизнедеятельности человека, т.к. накопление микроорганизмов в жилых помещениях приводит к инфицированию людей и животных и возникновению эпидемий. В связи с этим большое внимание уделяется созданию и использованию в различных отраслях промышленности и быту антибактериальных материалов.

Для дезинфекции традиционно используются ультрафиолетовое излучение, а также целый ряд химических средств. Однако ультрафиолетовое излучение характеризуется низкой проникающей способностью; химические дезинфицирующие средства, содержащие сильные окислители, требуют тщательной промывки поверхности после их применения, а их длительное использование может привести к искусственному отбору устойчивых форм микроорганизмов. Альтернативным методом дезинфекции является возможность введения в состав покрытий компонентов, обеспечивающих бактерицидное действие [1].

Керамическая плитка с биоцидным покрытием отличается следующими уникальными характеристиками: обладает антибактериальным эффектом, легка в очистке, способна к устранению запахов и к улучшению микроклимата помещений, нетоксична, имеет длительный срок эксплуатации, а также характеризуются самоочищающимися свойствами за счет окисления органических веществ активными формами кислорода.

Несмотря на актуальность получения и использования подобных покрытий в Республике Беларусь широкомасштабные исследования в данном направлении не проводились.

В мировой практике в качестве антибактериальных агентов используется большое количество химических агентов посредством введения их в составы различных материалов, а также путем обработки поверхности строительных материалов. Данные химические соединения по механизму действия на клетки микроорганизмов могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся органические соединения, биоцидные свойства которых обеспечиваются за счет повреждения клеточной стенки (лизозим) или цитоплазматической мембраны микроорганизма (фенолы, хлороформ, крезолы, нейтральные мыла, детергенты, эфиры, ионы водорода, спирты, толуолы).

Ко второй группе химических веществ относятся неорганические материалы: оксид углерода, перманганат калия, пероксид водорода, ионы тяжелых металлов, которые взаимодействуя с гидроксильными, сульфгидридными, карбоксильными и амино- группами, вызывают изменения белков и коферментов [2]. В зависимости от эффективности действия ионы тяжелых металлов можно расположить в ряд: $\text{Ag}^+ > \text{Hg}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Au}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$ [3].

В состав стеклокристаллических покрытий для уничтожения широкой гаммы вредных бактерий и вирусов вводятся неорганические порошки на основе серебра, гидроксипатита, модифицированного оксидом титана, фосфатов и оксидов меди и цинка, а также титанатов цинка.

Наибольшее распространение получило использование диоксида титана в силу его относительной дешевизны и химической и фотохимической стойкостью и высокой фотокаталитической активностью.

Оксид титана (IV) – амфотерный оксид, существующий в виде нескольких модификаций: природные кристаллы с тетрагональной (анатаз, рутил) и ромбической сингонией (брукит), а также искусственных модификаций высокого давления – ромбической (IV) и гексагональной (V).

Суть фотокаталитических свойств TiO_2 заключается в том, что в объеме полупроводниковой частицы под действием электромагнитного излучения генерируются электрон – дырочные пары, которые при выходе на поверхность частицы TiO_2 вступают в окислительно-восстановительные реакции с адсорбированными молекулами. Каждая кристаллическая модификация оксида титана (IV) характеризуется своим значением ширины запрещенной зоны: рутил – 3,0 эВ; анатаз – 3,2 эВ; брукит – 3,3 эВ. Для диоксида титана процесс фотоактивации выглядит следующим образом [4]:

- 1) $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^-$ (выбитый электрон) + h^+ (электрон-дырка)
- 2) $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$; $h^+ + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{H}^+$
- 3) $\cdot\text{OH} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$; $\text{O}_2^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \cdot\text{OH} + \text{OH}^- + \text{O}_2$; $\text{O}_2^- + \text{H}^+ \rightarrow \cdot\text{OOH}$
- 4) $\cdot\text{OH} + \text{Organic} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$

Целью данного исследования является получение износостойких полуфриттованных покрытий, обладающих биоцидным действием, требуемыми физико-механическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками.

Сырьевая композиция для получения износостойких полуфриттованных глазурей включала полевой шпат, диоксид титана, алюмо-боросиликатную фритту ОР, кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит, волластонит и огнеупорную глину.

Разработанные стеклокристаллические глазурные покрытия хорошо заглушены, имеют матовую фактуру поверхности и высокую степень износостойкости, что позволяет использовать керамическую плитку для полов с данным покрытием в помещениях с малой и средней интенсивностью движения.

В Республиканском унитарном предприятии «Научно-практический центр гигиены» (НПЦГ) (г. Минск, Республика Беларусь) проведены микробиологические исследования антимикробных свойств глазурного покрытия оптимального состава Ц-2 в соответствии ИСО 22196:2007. Полученные результаты представлены в таблице.

Таблица – Оценка антимикробной активности керамических покрытий, контаминированных тест-штаммом *Staphylococcus aureus* (S. Aureus)

Тест-штамм	Контрольный образец		Опытный образец	Антимикробная активность (R)
	0 ч	24 ч	24 ч	
Глазурное покрытие Ц-2				
S. aureusATCC 6538	4,09	3,75	3,83	−0,08
Глазурное покрытие Ц-2м (без фотоактивации)				
S. aureusATCC 6538	3,79	3,12	2,86	0,255
Глазурное покрытие Ц-2м (с фотоактивацией)				
S. aureusATCC 6538	3,79	2,94	2,65	0,293
<u>Примечание:</u> Количество микроорганизмов представлено как среднее арифметическое по результатам трех повторностей в lg КОЕ/мл. Фотоактивация образцов проводилась следующим образом: опытные и контрольные образцы выдерживались в течение светового дня в светлом месте без доступа прямых солнечных лучей при закрытых окнах при комнатной температуре				

Согласно проведенным исследованиям антимикробной активности в соответствии с ИСО 22196:2007 образец глазурного покрытия Ц-2 не обладает антимикробной активностью в отношении штамма *Staphylococcus aureus* (S. aureus) ATCC 6538.

С целью обеспечения бактерицидных свойств состав Ц-2 был модифицирован добавками гидроксиапатита, полученного жидкофазным синтезом, и соединениями серебра в количестве 0,8 %, которые были введены в состав фритты ОР.

В ходе многочисленных исследований выявлено, что катион цинка может частично изоморфно замещать Ca^{2+} в структуре фосфатов кальция, что обуславливает равномерное распределение Zn^{2+} в поверхностном слое стеклокристаллического покрытия. Патогенные микроорганизмы, обеспечивая свою жизнедеятельность за счет питания макроэлементами кальция и фосфора одновременно потребляют адсорбированные катионы цинка, что приводит к задержке их роста и, как следствие, усилению биоцидного эффекта глазури [5].

Результаты исследования антимикробной активности модифицированного состава Ц-2м в НПЦГ представлены в таблице.

Согласно проведенным исследованиям антимикробной активности в соответствии с ИСО 22196:2007 образец модифицированного глазурного покрытия Ц-2м обладает антимикробной активностью в отношении штамма *S. aureus* ATCC 6538 ($R = 0,255$ с достоверностью результатов исследования 0,033 без фотоактивации, $R = 0,293$ с достоверностью результатов исследования 0,033 с фотоактивацией).

Керамическую плитку с разработанным покрытием предполагается использовать в общественных и жилых зданиях: дома, офисы, магазины, гостиницы, рестораны, в том числе террасы, балконы и ле-

стницы. Кроме того, антибактериальные свойства позволят применять данный вид продукции для помещений с критичной гигиеной: медицинских учреждений, химических лабораторий, бассейнов, объектов пищевой промышленности. Социальная ценность данного вида продукции: обеспечение надежной долгосрочной антибактериальной защиты, а также снижение рисков развития и распространения колониеобразующих единиц (КОЕ).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Disinfection of surfaces by photocatalytic oxidation with titanium dioxide / K.P. Kuhn [et al.] // *Chemosphere*. – 2003. – V. 53. – P. 71–77.
- 2 Лысак, В.В. Микробиология / В.В. Лысак. – Минск: Издательство БГУ, 2007. – 426 с.
- 3 Саввова, О.В. Влияние катионов переменной валентности на биоцидные свойства стеклоэмалевых покрытий / О.В. Саввова, Л.Л. Брагина // *Стекло и керамика*. – 2013. – № 2. – С. 23–29.
- 4 Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of antimicrobial activity / Foster, H.A. [et al.] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2007. – V. 90(6). – P. 1847–1868.
- 5 Саввова, О.В. Исследование биоцидных свойств стеклокристаллических покрытий на основе стекол системы $R_2O-RO-TiO_2-R_2O_5-R_2O_3-SiO_2$ / О.В. Саввова, Л.Л. Брагина, Е.В. Бабич // *Стекло и керамика*. – 2012. – № 1. – С. 20–25.

УДК 666.616:539.38

А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук
И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук
keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

КЕРАМИЧЕСКИЕ МАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛИТОК, УСТОЙЧИВЫХ К ДЕФОРМАЦИИ

Технологический процесс получения керамических плиток осуществляется на поточно-конвейерных линиях, включающих последовательность операций формования полуфабриката, его сушку, декорирование и однократный обжиг, который является одним из самых эффективных способов, позволяющих сократить расход топливно-энергетических ресурсов при производстве изделий. Однако при этом увеличивается процент брака готовой продукции за счет появления дефектов, одним из которых является деформация, выражающаяся в вогнутости или выпуклости поверхности изделий относительно диагонали или соответствующего технологического размера. Причины возникновения деформации зависят как от шихтового состава применяемых масс, так и от технологических параметров получения изде-

лий. В связи с этим целью данной работы является изучение влияния технологических параметров сушки и шихтового состава масс на деформации керамических плиток. При проведении исследований использовались керамические массы для изготовления плиток для внутренней облицовки стен и керамического гранита, получаемые по технологии однократного обжига.

Керамические плитки изготавливают методом полусухого прессования из пресс-порошка влажностью от 4,5 до 5,5 %, при этом его гранулометрический состав практически не изменяется, поскольку получается в автоматических распылительных сушилках и контролируется соответствующими остатками на ситах. Процесс сушки керамических плиток с физической точки зрения представляет собой процесс диффузии, который математически выражается вторым законом Фика и зависит от концентрации диффузанта, градиента концентрации, который возникает за счет разности влаги во внутренних слоях изделия и на его поверхности, пространственной координаты и времени эксперимента (в данном случае продолжительность сушки).

Для изучения диффузии влаги в керамическом полуфабрикате построены кинетические кривые процесса сушки при различной ее продолжительности, представленные на рисунках 1–3. Максимальная температура сушки изменялась от 100 до 120 °С с шагом варьирования 10 °С, продолжительность – до 120 мин.

Анализ данных, приведенных на рисунках 1–3, позволил подтвердить, что сушка керамического полуфабриката протекает в три стадии: на первой стадии наблюдается резкое уменьшение содержания влаги в отформованном изделии, затем наблюдается постоянная скорость сушки и период падающей скорости сушки, выражающейся в уменьшении содержания влаги с увеличением продолжительности процесса.

Следует отметить, что с увеличением содержания влаги в керамическом полуфабрикате наиболее быстро протекает первый период, характеризующейся удалением свободной воды и лимитирующей поверхностной диффузией, при этом продолжительность второго периода сокращается. Это может вызвать появление внутренних напряжений при сушке керамических изделий вследствие несимметричности температурного поля и влагосодержания полуфабриката.

С целью изучения влияния состава керамических масс на деформацию изделий при обжиге разработаны сырьевые композиции для получения плиток внутренней облицовки стен и керамического гранита, которые отличались соотношением глинистой составляющей, плавня и отошающего компонента.

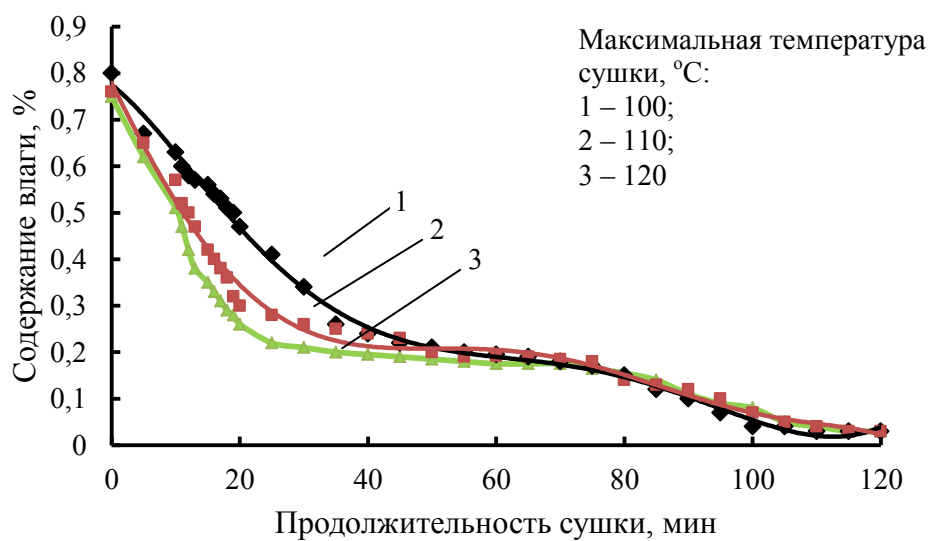


Рисунок 1 – Кривые сушки полуфабриката плитки влажностью 4,5 %

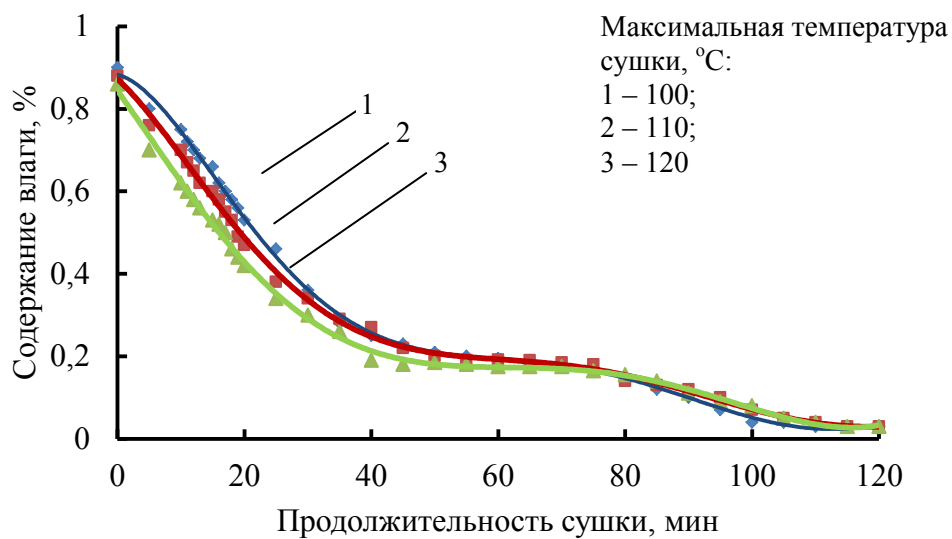


Рисунок 2 – Кривые сушки полуфабриката плитки влажностью 5,0 %

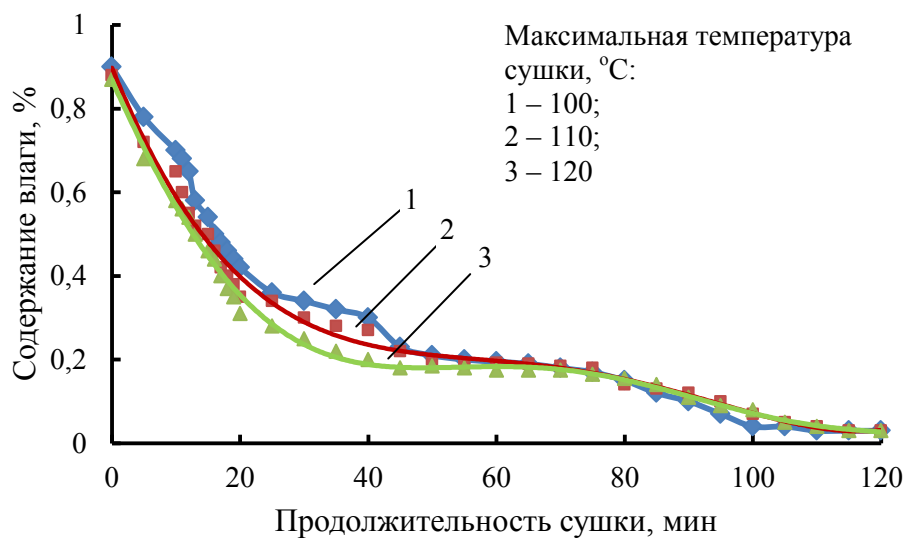


Рисунок 3 – Кривые сушки полуфабриката плитки влажностью 5,5 %

При проведении экспериментальных исследований установлено, что содержание глинистых материалов, вводимых в количестве 55–70 %⁴, не оказывает существенного влияния на деформацию образцов керамического гранита, более значительно влияет массовое соотношение плавня и отощающего компонента, что, вероятно, связано с преобладанием стекловидной фазы в структуре изделий.

Наименьшая деформация отмечается для образцов, содержащих в составе 25–30 % плавня и 5–10 % отощителя. Однако результаты определения свойств готовой продукции показали, что при данном соотношении компонентов требуемые значения водопоглощения (менее 0,5 %) не обеспечиваются. Это, вероятно, является следствием низкого содержания флюсующего компонента, наличие которого определяет количество, состав и свойства образующегося при обжиге расплава.

При массовом соотношении плавень:отощающий компонент, составляющем 35 : 10, наблюдается получение наиболее устойчивого в отношении деформации керамического черепка при сохранении требуемых свойств образцов. При содержании плавня свыше 35 % и отощителя в количестве 5 % керамические плитки наиболее склонны к деформации. Это, вероятно, обусловлено увеличением количества расплава за счет повышенного содержания в массах активного плавня (полевой шпат), что приводит к нарушению структурных связей и ослаблению каркаса черепка.

При проведении исследований установлено, что на деформацию плиток внутренней облицовки стен определяющее влияние оказывает соотношение огнеупорной (ДНПК-2) и легкоплавкой глины (месторождение «Лукомль»). Это, вероятно, связано с тем, что плитки для внутренней облицовки стен имеют пористый черепок и их структура представлена преимущественно аморфизированным глинистым материалом, а стекловидная фаза присутствует в незначительном количестве.

Выявлено, что увеличение содержания огнеупорной глины при одновременном снижении количества легкоплавкой приводит к уменьшению деформации образцов. Вышеуказанное может быть связано с минеральным составом и технологическими характеристиками применяемых глины. С точки зрения минерального состава деформация образцов может быть следствием повышенного содержания гидрослюдистых минералов в легкоплавкой глине, при разрушении которых высвобождаются катионы K^+ и Na^+ . Это способствует снижению температуры образования жидкой фазы на 30–40 °С и интенсивному нарастанию ее количества при повышении температуры [1]. Кроме этого, интервал спекшегося состояния у легкоплавких глины составляет порядка 30–40 °С. Ее высокое содержание в составе керамических

⁴ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

масс приводит к увеличению количества жидкой фазы за короткий промежуток времени и, как следствие, деформации изделий. Введение в сырьевые композиции огнеупорной глины расширяет интервал спекшегося состояния, что позволяет контролировать процесс спекания и деформацию керамических плиток. Выявлено, что наиболее устойчивыми к деформации являются образцы плиток для внутренней облицовки стен, содержащие 35 % огнеупорной и 15 % легкоплавкой глины. При этом отмечено, что влияние массового соотношения плавня и отошающего компонента на деформацию образцов является менее выраженным по сравнению с влиянием глинистых компонентов.

Таким образом проведенные исследования позволили установить, что деформация керамических плиток зависит главным образом от шихтового состава масс. При этом в случае керамического гранита деформация определяется соотношением плавня и отошителя в сырьевых композициях, а в случае плиток для внутренней облицовки стен – соотношением огнеупорной и легкоплавкой глин.

ЛИТЕРАТУРА

1 Влияние плавней на стойкость фасадных плиток к деформации / Л. Г. Шпынова [и др.] // Стекло и керамика. – 1982. – № 7. – С. 17–19.

УДК 658.576.1:622

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук

О. В. Кичкайло, науч. сотр.

А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук

keramika@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛОВИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Из всех окрашивающих оксидов, используемых в силикатном производстве, особое внимание уделяется оксидам железа. Это обусловлено тем, что применяемые сырьевые материалы и отходы производства характеризуются наличием оксидов железа в различных степенях окисления. Варьированием количественного содержания железосодержащего компонента можно придать требуемые цветовые характеристики готовым материалам и значительно снизить их себестоимость за счет исключения из состава сырьевых композиций дорогостоящих пигментов.

В настоящее время на РУП «Минский тракторный завод» (г. Минск) применяется усовершенствованная технология очистки сточных вод, в основу которой положен методом ферроферритизации,

в результате которой ежегодно образуется большое количество модифицированного осадка – продукт технический «Ферригидроксид» (ФГО). По внешнему виду он представляет собой пастообразный осадок с влажностью 60–75 %, плотностью 1200–1650 кг/м³, от черного до коричневого цвета, по химической природе – гетерополисоединение, состоящее в основном из гидроксофосфатов железа. Химический состав продукта ФГО варьируется в следующих пределах, %⁵: SiO₂ 0,3–0,6; Al₂O₃ 0,1–0,3; CaO 2,7–4,7; Fe₂O₃ 48,8–68,4; K₂O 0,01–0,03; MgO 0,9–3,4; Cr₂O₃ 4,6–5,8; Na₂O 1,4–3,4; NiO 0,03–0,05; ZnO 4,1–14,7; CuO 0,05–0,1; P₂O₅ 1,9–4,9; CO₂ 0,8–1,3; SO₂ 1,9–3,3; ппп 9,5–11,2. Анализ химического состава продукта ФГО РУП «МТЗ» показал, что он может найти применение для получения стекловидных материалов (глазурей и стекол) широкой цветовой гаммы за счет значительного содержания d-элементов, обладающих хромофорным действием.

В связи с этим целью работы является разработка составов бесpigментных цветных фриттованных глазурей для декорирования плиток внутренней облицовки стен и стекол типа марблит, а также изучение особенностей формирования покрытий с использованием железосодержащих осадков сточных вод.

Синтез фриттованных глазурей осуществлялся на основе системы SiO₂–Al₂O₃–B₂O₃–CaO–MgO–ZnO–BaO–Na₂O–K₂O. Осадки сточных вод вводились от 5 до 30 % в состав промышленной прозрачной фритты, при этом массовое содержание оксида железа во фритте колеблется от 3,0 до 15,0 %, остальные оксиды варьируются в следующих пределах, %: SiO₂ 47,98–58,75; Al₂O₃ 5,45–6,63; Cr₂O₃ 0,27–1,30; CaO 13,53–15,64; MgO 1,84–1,96; K₂O 2,07–2,54; Na₂O 0,46–0,88; ZnO 8,95–9,25; P₂O₅ 0,18–0,86; B₂O₃ 1,53–1,25; BaO 0,14–0,66.

Варка синтезированных фритт осуществлялась при 1450±20 °С с последующей грануляцией на воду. Анализ варочных и выработочных свойств силикатных расплавов исследуемых фритт показал, что синтезированные стекла характеризовались прозрачностью, окрашены в черно-зеленый цвет, кристаллизующихся стекол при выработке не обнаружено. Отмечено, что с ростом содержания железосодержащих осадков сточных вод в составе сырьевых композиций вязкость расплава уменьшалась, что обусловлено увеличением содержания общего железа во фритте, способствующего разрыхлению каркаса стекла вследствие больших размеров групп [Fe⁺³O₄] по сравнению с группами [SiO₄].

Фриттованные глазурные суспензии были приготовлены совместным мокрым помолом фритты и 5–7 % огнеупорной глины марки Веско-Гранитик. Полученная глазурь характеризовалась влажностью

⁵ Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

38–40 %, плотностью 1420–1480 кг/м³. Глазурь в последующем наносилась на полуфабрикат керамических плиток для внутренней облицовки стен, прошедших утильный обжиг. Глазурованные образцы обжигались в электрической печи при максимальной температуре (1080±10) °С.

Глазури для плиток внутренней облицовки стен характеризовались равномерным разливом; в зависимости от содержания оксида железа цвет покрытий менялся от горчичного до темно-коричневого, блеск находился в пределах 73–81 %, микротвердость – 4300–4580 МПа.

Анализ полученных данных позволил установить четкую зависимость ТКЛР от содержания оксида железа во фритте. Так, увеличение его содержания от 3 до 15 % приводит к росту показателей данной характеристики от $6,12 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ до $6,57 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, что обусловлено высокими значениями парциального коэффициента термического линейного расширения оксида железа. Значения ТКЛР для образцов керамических плиток находятся в интервале $(68,8–71,2) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, что обеспечивает термостойкость готовых глазурованных изделий.

При исследовании процессов, происходящих при термообработке фритт, методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что рост содержания осадков сточных вод от 5 до 30 % приводит к смещению температуры эндотермического эффекта, соответствующему размягчению стекла, от 640 до 580 °С.

Экзотермический эффект с максимумом в интервале температур 890–1010 °С обусловлен, по-видимому, кристаллизацией железосодержащих фаз. Установлено, что фазовый состав покрытий определяется количеством вводимых железосодержащих осадков сточных вод. Так, при небольшом содержании шламов (5–10 %) наблюдается незначительное количество кристаллических образований красящих минералов. Повышение содержания вводимых шламов вызывает кристаллизацию гематита в качестве основной фазы.

Применение отходов металлургического производства в качестве сырьевого компонента при получении стекол позволяет одновременно решить ряд проблем: ликвидировать возрастающий дефицит сырьевых ресурсов для стекольной промышленности; осуществить экономически целесообразную утилизацию отходов; расширить ассортимент декоративных стекол, пригодных для использования в разных отраслях промышленности, в том числе в строительстве в качестве облицовочных материалов.

Кроме этого, использование продукта ФГО позволит придать новые качественные характеристики строительному стеклу, однако

требует систематического исследования их влияния на процесс стекловарения, технологические и физико-химические свойства стекол.

В связи с этим на основании химического состава продукта технического «Ферригидроксид» разработаны составы стекол для синтеза марблита, включающие, %: 7,5–20,0 продукта ФГО; 48,4–55,7 кварцевого песка; 16,2–25,5 соды кальцинированной; 11,8–14,2 доломита; 3,6–9,7 мела; 0,4–2,3 глинозема и 2,0 MnO_2 .

Варка стекол производилась в фарфоровых тиглях емкостью 0,3 л в газопламенной печи прямого нагрева. Температура варки стекол составляла 1400–1450 °С, выдержка при максимальной температуре – 1–2 ч. Готовность стекол контролировалась по качеству вытянутой стеклянной нити. Выработка стекла осуществлялась на металлическую плиту и специальные формы с последующим отжигом образцов в электрической лабораторной печи при температуре 580–600 °С. Стекла отличались хорошей технологичностью и отсутствием кристаллизации при выработке, не содержали инородных включений, непровара и пузырей. Все стекла при толщине образцов 3–10 мм характеризовались черным цветом с огненно-полированной поверхностью.

На основании проведенных экспериментальных исследований по синтезу марблита на основе продукта ФГО можно сделать следующие выводы. При введении продукта ФГО содержание оксидов железа составляет около 7–13 %, что обуславливает эффект черного цвета стекла при толщине его более 3 мм. Оксиды железа в целом положительно влияют на свойства стекол: способствуют снижению вязкости, несколько повышают температурный коэффициент линейного расширения, а также увеличивают показатели химической устойчивости. Окрашивание стекла оксидами железа является наиболее распространенным. В стекле ионы железа присутствуют в двух степенях окисления (Fe^{2+} и Fe^{3+}) и различных координационных состояниях (4 или 6). В двухвалентном шестикоординированном состоянии ион железа окрашивает стекло в синевато-зеленый или голубой цвет. В трехвалентном состоянии он придает стеклу желто-зеленый оттенок.

Добавка MnO_2 в количестве 2 % создает отсутствие прозрачности тонкого скола стекол. Введение оксида щелочного металла Na_2O содой кальцинированной приводит к улучшению реологических свойств стекломассы. При этом происходит увеличение температурного коэффициента линейного расширения и снижение температуры начала размягчения, а механические свойства изменений почти не претерпевают.

Оптимальные составы окрашенных стекол марблит содержат 10–15 % продукта ФГО и обладают высокими эксплуатационными и художественно-декоративными характеристиками: температура нача-

ла размягчения составляет 595–695 °С, термический коэффициент линейного расширения находится в интервале $(73,3-89,7) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$, прочность при сжатии – 710–850 МПа, прочность при изгибе – 21–28 МПа, термостойкость – 130–140 °С, водоустойчивость – 98,4–99,1 %.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о возможности синтеза беспигментных цветных глазурных покрытий для керамических плиток внутренней облицовки стен и стекол типа марблит черного цвета при использовании в качестве окрашивающего компонента железосодержащих осадков сточных вод. Это обеспечивает утилизацию гальванических шламов при сохранении высоких показателей свойств готовой продукции.

УДК 666.942:666.015.264

М.К. Ситько, асп.

М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук

kuzmenkov.bgtu@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОБЖИГА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА

Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляют около 65%. Из этого следует, что сокращение затрат на обжиг цементного клинкера является актуальной задачей.

Энергосбережение может осуществляться различными способами, одним из которых является интенсификация минералообразования на стадии обжига сырьевой смеси во вращающейся печи.

Известно, что за счет введения минерализаторов (хлоридов, сульфатов, фосфатов, нитратов и других солей) достигается снижение температуры образования клинкерного расплава [1] и вместе с этим многокомпонентная система переходит из твердофазового состояния в более реакционноспособное (Т-Ж).

Системные исследования по влиянию различных солей, прежде всего галогенидов, на процесс обжига цементного клинкера показали, что введение фторидов в количестве 2% позволяет снизить температуру обжига на 100–150 °С.

В 2013 году на ОАО «Красносельскстройматериалы» проведены испытания по увеличению производительности цементной вращающейся печи с использованием плавикового шпата. По результатам промышленных испытаний удалось увеличить производительность печи на 1,0–1,5 т/ч за счет введения 0,4–0,7% CaF_2 от массы клинкера [2].

Однако применение фторида кальция не перспективно в связи с ограниченностью запасов природного флюорита и их удаленности от

предприятий, что вызывает трудности и дополнительные затраты на транспортировку. Производство технического флюорита недостаточно масштабное и его стоимость высока (350–380\$/т). Поэтому поиск доступных и недорогих фторсодержащих продуктов является актуальным.

В качестве фторсодержащего минерализатора может использоваться техногенное сырье – шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» [3]. Он образуется при нейтрализации кислых стоков из цехов производства фосфорной и серной кислот и фтористых солей известковым молоком. В настоящее время процесс нейтрализации проводится по мере накопления стоков из разных цехов и совместно складировается на промышленной площадке. Накопление шлама составляет порядка 100 тыс. тонн, что создает серьезную экологическую нагрузку в регионе. Влажность шлама находится в пределах 50-55%. Вещественный состав представлен фторидом, фосфатом, гидрофосфатом и сульфатом кальция, карбонатом, гидрокарбонатом кальция и магния, соединениями железа и алюминия.

Поскольку вещественный состав шлама сложен, то необходимо изучить действие основных входящих в его состав солей на обжиг клинкера.

Исследования проведены на сырьевом шламе ОАО «Красносельскстройматериалы» (таблица 1).

Таблица 1 – Состав сырьевого шлама ОАО «Красносельскстройматериалы»

CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	SO ₃	Na ₂ O	ППП
43,08	14,54	3,16	2,92	0,97	0,71	0,37	0,20	34,11

На основе приведенного состава рассчитан вещественный состав сырьевой смеси из реактивных компонентов для исключения влияния примесей. В качестве минерализаторов использовали фторид, сульфат и фосфат кальция. Сырьевую смесь готовили из измельченных компонентов в заданных пропорциях, гомогенизировали, добавляли воду и изготавливали гранулы размером около 1 см, которые затем высушивали и обжигали в электрической муфельной печи с выдержкой при температурах 1300°C, 1400°C и 1440°C в течение 10 минут.

Эффективность действия минерализаторов оценивали по содержанию свободной извести в клинкере, которое определялось этилглицератным методом.

Из данных таблицы видно, что фторид и сульфат кальция оказывают высокое минерализующее действие на процесс клинкерообразования. Фосфат кальция трехзамещенный при дозировке 0,5% практически не влияет на процесс усвоения свободного оксида кальция, однако при повышении количества его минерализующая способность увеличивается.

Таблица 2 – Содержание свободного оксида кальция, мас.%

Минерализатор	Температура обжига, °C		
	1300	1400	1440
Контрольный	27,80	6,70	0,69
CaF ₂ 0,5%	11,32	2,40	0,49
CaF ₂ 1,0%	10,34	2,16	0,44
CaF ₂ 1,5%	5,17	2,10	0,31
CaSO ₄ 0,5%	22,88	3,60	0,67
CaSO ₄ 1,0%	22,53	3,32	0,53
CaSO ₄ 1,5%	21,97	3,04	0,48
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 0,5%	26,62	6,48	0,64
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1,0%	25,56	4,85	0,51
Ca ₃ (PO ₄) ₂ 1,5%	23,82	3,84	0,44

Наибольшей эффективностью обладает фторид кальция. Это связано с образованием в системе легкоплавких эвтектик, что обеспечивает появление большого количества расплава, который способствует более полному усвоению оксида кальция и ускоряет реакции минералообразования.

Минерализующее действие сульфата кальция зависит от температуры обжига. При температуре выше 1400°C эффективность резко снижается. Это связано с разложением CaSO₄ при повышении температуры.

Поскольку трехзамещенный фосфат кальция является более термостабильным соединением, с увеличением температуры обжига его минерализующая эффективность увеличивается.

Так, при различных температурах обжига минерализаторы можно расположить в следующем образом:

1300°C – CaF₂>>CaSO₄>Ca₃(PO₄)₂

1400°C – CaF₂>>CaSO₄>Ca₃(PO₄)₂

1440°C – CaF₂> Ca₃(PO₄)₂>CaSO₄

Предположительно действие минерализаторов заключается в следующем:

- диссоциация углекислого кальция наступает значительно раньше, что в свою очередь ускоряет процесс минералообразования;
- появление жидкой фазы фиксируется при более низкой температуре, что увеличивает скорость реакций образования клинкерных минералов;
- фтор, вследствие близости ионных радиусов замещает кислород в цепочке –Si–O–Si–, что приводит к деполимеризации длинных цепей; это в свою очередь снижает вязкость клинкерного расплава и облегчает кристаллизацию клинкерных минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Волконский Б.В. Минерализаторы в цементной промышленности / Б.В.Волконский, П.Ф. Коновалов, С.Д.Макашев.- М.: Издательство литературы по строительству, 1964.

2 Черкасов А.В. Использование плавикового шпата для увеличения цементной вращающейся печи/ А.В. Черкасов, С.А. Перескок.- Цемент и его применение.2014. - №7. – С. 24–25.

3 Сырьевая смесь для получения цементного клинкера: авт. свид. 697426 СССР, С04В7/02 Воробьев Н.И.; Мазуренко В.Д.; Карпиеня Н.Н.; Горбатенко Н.А.; Белорусский государственный институт им. С.М. Кирова. - № 2593077/29-33; заявл. 22.03.78; опубл.15.11.79// Бюл. № 42. - С. 3.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, канд. техн. наук

И.И. Курило, канд. хим. наук

Ю.С. Радченко, канд. техн. наук

И.М. Жарский, канд. хим. уаук

radchenko_75@list.ru , (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Дезактивированные ванадиевые катализаторы являются отходами производства серной кислоты контактным способом. Усредненный элементный состав отработанных ванадиевых катализаторов типа сульфованадата на силикагеле, применяемых на ОАО «Гродно-Азот», представлен следующим образом, % (здесь и далее по тексту мас.%): V – 4,2 %, O – 43,4; Si – 18,9; C – 10,3; S – 10,2; K – 9,1; Na – 2,0; Al, Ca, Fe, Cu, Zn – менее 2. Такие отходы могут рассматриваться как техногенное сырье для производства керамических пигментов и декоративных строительных материалов [1, 2, 3].

В результате исследований, проведенных ранее [4], был разработан гидрометаллургический способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов, позволяющий выделять до 95 – 98 % ванадия. Предложен ряд способов применения полученных ванадийсодержащих продуктов, но до сих пор не исследованы возможные области использования твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов.

Целью нашей работы является получение керамических пигментов с использованием продуктов переработки (твердых остатков после

выщелачивания ванадийсодержащих компонентов) дезактивированных ванадиевых катализаторов серно кислотного производства.

Пигменты являются одной из составных частей керамических красок. От типа пигмента зависят цвет покрытия, его укрывистость, а также устойчивость к действию атмосферных факторов, световых воздействий, химических реагентов и высоких температур (1000°C и выше).

Керамические пигменты представляют собой окрашенные оксиды металлов и их сочетаний, алюминатов и силикатов типа шпинелей, виллемитов, гранатов, твердых растворов типа корундов, силлиманитов или прочных соединений фосфатов, молибдатов, вольфраматов и ванадатов. По цвету красители подразделяются на две группы: ахроматические и хроматические. К ахроматическим относятся белые, черные и серые пигменты различной степени светлости. Хроматические – это все цветные пигменты. Известны высокотемпературные керамические пигменты для глазурных покрытий, обжигаемых при температуре 1200–1300°C, и низкотемпературные – при температуре 900 – 1000 °C [5].

Анализ химического состава твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов показал наличие следующих компонентов, %: SiO_2 – 92,0; SO_3 – 4,9; K_2O – 2,1; V_2O_5 – 0,4; Al_2O_3 – 0,6. Присутствие 92 % структурообразующего оксида SiO_2 в их составе при дополнительной подшихтовке твердых остатков оксидом алюминия, позволило нам получить пигменты с кристаллической структурой муллита ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$).

Известно [5], что оксид бора снижает температуру синтеза пигментов и оказывает положительное влияние на их хромофорные свойства: повышает чистоту цвета и интенсивность окраски. Поэтому в шихту для получения пигментов в качестве минерализатора вводили добавку борной кислоты в количестве 5% сверх 100%.

При изготовлении образцов исходные компоненты шихты (твердые остатки, оксид алюминия, ортоборную кислоту) дозировали весовым методом в необходимом соотношении согласно рецептуре. Шихту измельчали и смешивали сухим способом в фарфоровой ступке до полного прохождения через сито № 01. Обжиг пигмента осуществляли в муфельной печи при температуре 1150 и 1200 °C с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа, что способствует окончательному завершению процессов фазообразования кристаллической структуры пигментов.

Между дисперсным составом пигмента и его калористическими показателями существует качественная связь [5]. Повышение дисперсности пигмента способствует усилению насыщенности тона и яркости

краски, а также ведет к повышению реакционной способности пигмента при его взаимодействии с глазурью. Поэтому обожженные пигменты измельчали в фарфоровой ступке до остатка на сите №0063 не более 2 %.

Цветовую гамму разработанных пигментов оценивали визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. В результате исследований были получены пигменты желтовато-кремового цвета.

Рентгенограммы синтезированных пигментов снимали на дифрактометре D 8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия). Излучение – $\text{CuK}\alpha$. Для идентификации кристаллических фаз использовались международная картотека Joint Committee on Powder Diffraction Standards, 2003 и программное обеспечение DIFFRAC PLUS фирмы «Bruker». С помощью РФА установили, что температуры обжига 1150 °C не достаточно для формирования кристаллической фазы муллита. В результате обжига при температуре 1200 °C получили полифазную структуру, состоящую из муллита, корунда, некоторого количества бората алюминия и оксида кремния.

Для расширения цветовой гаммы в состав пигментов дополнительно вводили хромофорные оксиды никеля, хрома, железа, кобальта, ванадия (NiO , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , CoO , V_2O_5) в количестве от 5 до 10%. Полученные пигменты окрашены в синие, зеленые, серые и различных оттенков коричневые тона в зависимости от используемого хромофора. В фазовом составе всех разработанных пигментов присутствует муллит. В кобальтсодержащих пигментах образуется шпинель состава CoAl_2O_4 . Таким образом, использование твердых остатков после извлечения ванадийсодержащих компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства в качестве сырья для получения керамических пигментов позволило разработать пигмент желтовато-кремового цвета с кристаллической структурой муллита. Для расширения цветовой гаммы пигментов в шихту для их получения целесообразно дополнительно вводить красящие оксиды d-элементов, что позволяет получать пигменты синих, зеленых, серых и различных оттенков коричневого тонов. Разработанные пигменты можно использовать для получения подглазурных и надглазурных керамических красок, цветных глазурей.

ЛИТЕРАТУРА

1 Седельникова М.Б., Погребенков В.М., Горбатенко В.В., Кауцман Е.Я. Керамические пигменты для строительной керамики // Стекло и керамика. – 2009. – № 9. – С. 3–7.

2 Радченко С.Л., Радченко Ю.С., Орехова С.Е. Получение глазурных покрытий на основе отработанных ванадиевых катализаторов // Стекло и керамика. – 2009. – №4. – С. 29 – 31.

3 Шинкарева Е.В., Кошевар В.Д., Жигалова О.Л., Зонов Ю.Г. Использование промышленных отходов при получении керамических пигментов // Стекло и керамика. – 2006. – № 12. – С. 26–28.

4 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: пат. № 17007 Республика Беларусь, МПК В01J 23/92, C01G 31/00 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило, заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011: опубл. 28.02.2013.

5 Масленникова Г.Н., Пищ И.В. Керамические пигменты. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. – 224 с.

СЕКЦИЯ

ИННОВАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ МИКРОБИОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ, ВОДОПОДГОТОВКИ И ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД, РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Председатель – зав. кафедрой биотехнологии и биоэкологии,
доцент, кандидат химических наук Леонтьев Виктор Николаевич

Зам. председателя – зав. кафедрой промышленной экологии,
доцент, кандидат технических наук Марцуль Владимир Николаевич

Секретарь – доцент, кандидат технических наук
Лихачева Анна Владимировна

УДК 628.355

Р.М. Маркевич, доц., канд. хим. наук; О.С. Дубовик, асп.;
И.А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук;
markevich@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА СОСТАВА АКТИВНОГО ИЛА ПРИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО РЕЖИМА КАСКАДНОЙ ДЕНИТРИФИКАЦИИ

Биологическое удаление из сточных вод азота и фосфора в настоящее время признано наиболее экономичным и экологичным. Очистка сточных вод от соединений азота основана на протекании процессов нитри-, денитрификации и обеспечивает экономию кислорода, поскольку часть органических веществ окисляется не растворенным кислородом, а кислородом нитратов. Биологическая очистка сточных вод от соединений фосфора происходит благодаря его удалению с биомассой избыточного активного ила, в составе которого присутствуют бактерии, способные накапливать фосфор в виде полифосфатов в гранулах волютина. На протекание этих процессов оказывают влияние самые разнообразные факторы, поэтому разработано большое количество вариантов, модификаций и режимов технологии биологической очистки сточных вод от азота и фосфора [1].

Достоинством технологического режима каскадной денитрификации, предусмотренного в аэротенках второй очереди Минской станции аэрации (МОС-2) для удаления азота из сточных вод, является высокая скорость очистки при невысоких энергетических затратах. Это обусловлено высокими концентрациями ила и субстрата в первых каскадах, отсутствием нитратного рецикла, наличием субстрата для денитрификации при распределенной подаче сточных вод. Вместе с тем, в таком сооружении формируется смешанный биоценоз активного ила, что может повлиять на скорость протекания нитрификации и денитрификации. Кроме того, при реализации режима каскадной денитрификации возникают трудности с обеспечением условий для биологического удаления фосфора.

Цель настоящего исследования заключалась в оценке дозы и состава активного ила в ходе перемещения иловой смеси по зонам аэротенка №2. На данном этапе эксперимента весь поток сточных вод из первичных отстойников поступал в анаэробный резервуар (АР), где смешивался с рециркуляционным активным илом, далее иловая смесь проходила последовательно чередующиеся три зоны денитрификации (Д1, Д2 и Д3) и три зоны нитрификации (Н1, Н2 и Н3).

С целью установления времени отбора проб на входе в каждую зону аэротенка рассчитаны объемы всех зон и продолжительность

контакта осветленных сточных вод с возвратным активным илом с учетом неравномерности поступления сточных вод и объема возвратного активного ила. С учетом полученных данных составлен график отбора проб с определением показателей, необходимых для оценки протекания процессов нитри-, денитрификации и анализа состава активного ила. Отбор проб проводили 20.01.15г., 10.02.15г., 26.02.15г., 03.06.15г. и 27.08.15г.

На основании анализа изменения содержания разных форм азота (аммонийного, нитратного, нитритного) на входе в каждую зону аэротенка сделаны заключения о глубине протекания процессов нитрификации и денитрификации. Установлено, что при реализации каскадной денитрификации (с подачей всего потока осветленных сточных вод в анаэробный резервуар) наиболее благоприятные условия для денитрификации существуют в денитрификаторе Д2, в денитрификаторах Д1 и Д3 этот процесс менее выражен. Наибольшая разница в содержании нитратного азота (от 7,4 до 12,8 мг/дм³) характерна для проб, отобранных на входе в зону нитрификации Н3 и на выходе из этой зоны. В зонах Н1 и Н2 глубина нитрификации существенно ниже.

Доза ила в возвратном потоке находилась в пределах 6,0–8,0 г/дм³, в иловой смеси она составляла от 3,8 до 5,7 г/дм³. Во всех экспериментах прослеживалась тенденция некоторого снижения дозы ила в ходе перемещения иловой смеси по зонам аэротенка. Уменьшение дозы ила в пробах, отобранных в нитрификаторе Н3 по сравнению с пробами, отобранными в анаэробном резервуаре, составляло от 0,3 до 1,3 г/дм³.

Проведен анализ видового состава и структуры биоценоза активного ила [2] для каждой зоны аэротенка (рисунок). Установлено, что в биоценозе присутствовали представители различных индикаторных групп: раковинные амёбы (*Arcella vulgaris*, *Centropyxis* sp., *Pamphagus hyalinum*); голые амёбы; кругоресничные инфузории (*Epistylis bimarginata*, *E. epibioticum*, *E. longicaudatum*, *E. polenici*, *Opercularia* sp., *Vorticella convallaria*); свободноплавающие инфузории (*Trachelophyllum pusillum*, *Dexiotricha* sp., *Prorodon ovum* и др.); сосущие инфузории (*Acineta* sp., *Rhabdophrya* sp.); брюхоресничные инфузории (*Aspidisca costata*, *Euplotes affinus*); жгутиковые (*Peranema trichophorum* и др.); коловратки (*Lecane inermis*, *Lepadella rhomboides*, *Rotaria tardigrada*). Видовой состав биоценоза практически не различался в пробах, полученных из разных зон аэротенка, и насчитывал более 25 видов простейших и многоклеточных организмов.

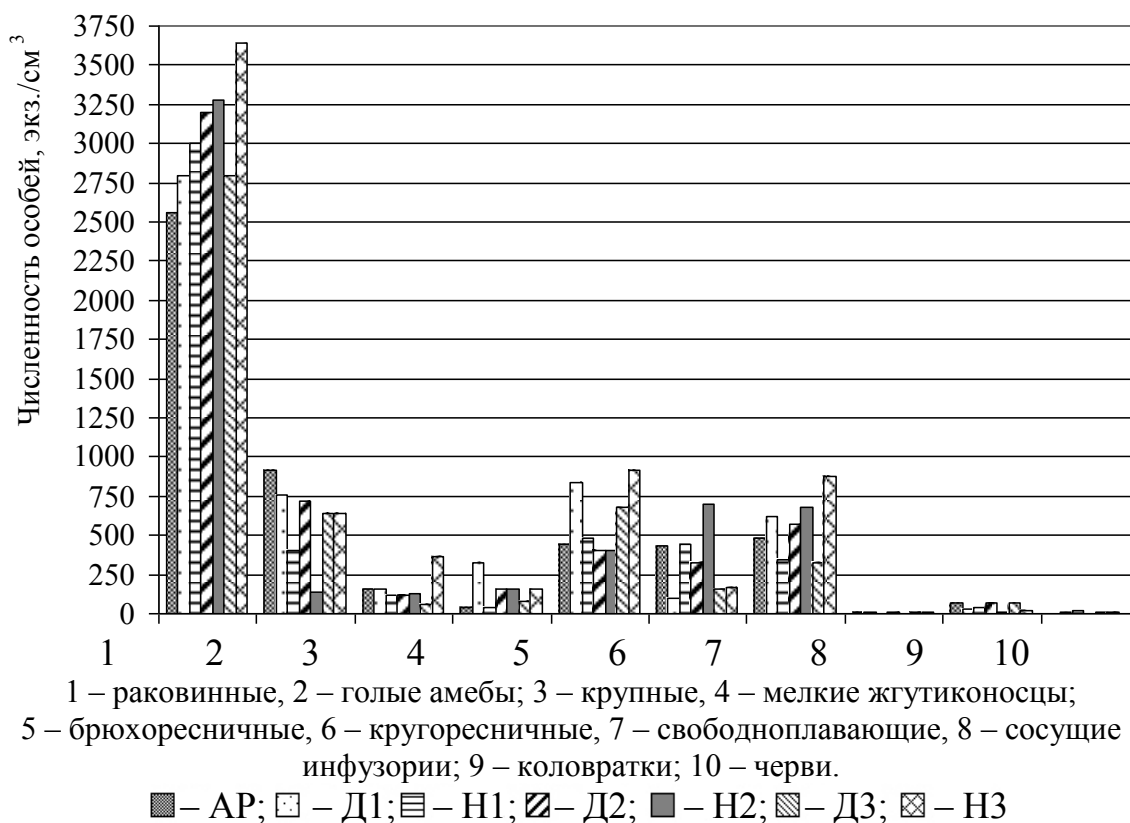


Рисунок – Распределение организмов активного ила по основным индикаторным группам в различных зонах аэротенка

Общая численность организмов в различных зонах составляла 4,8–6,8 тыс. экз./см³. В процессе перемещения иловой суспензии по зонам аэротенка прослеживалась тенденция к увеличению числа раковинных амёб, брюхоресничных и свободноплавающих инфузорий, постепенно уменьшалось число голых амёб. Для индикаторных групп, представленных меньшим количеством организмов, закономерности колебания численности выявить сложно. В целом наблюдавшийся в период исследований биоценоз можно отнести к типу биоценозов со средним деструкционным потенциалом [3].

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Очистка сточных вод. – СПб.: Новый журнал, 2013. – 496 с.
- 2 Маркевич, Р.М. Методическое руководство по контролю процесса биологической очистки сточных вод: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-57 01 03 «Биоэкология» / Р.М. Маркевич [и др.]. – Минск: БГТУ, 2009. – 161 с.
- 3 Жмур, Н.С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками / Н.С. Жмур. – Москва: Акварос, 2003. – 512 с.

Н. А. Коваленко, доц., канд. хим. наук,
Г.Н. Супиченко, ассист., канд. хим. наук,

В.Н. Босак, проф., д-р с.-х. наук,

Т.В. Сачивко, ассист., канд. с.-х. наук

kovalenko@belstu.by (БГТУ, г. Минск; БГСХА, г. Горки)

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОМЕРЫ ЛИНАЛООЛА В ЭФИРНОМ МАСЛЕ НОВЫХ СОРТОВ *OCIMUM BASILICUM* L.

Базилик (*Ocimum* L.) культивируется уже более 1000 лет и широко применяется в пищевой и медицинской отрасли, в парфюмерии и косметике, в декоративном садоводстве [1, 2]. В культуре возделывается несколько видов базилика, среди которых наибольшее распространение получил базилик обыкновенный (*Ocimum basilicum* L.).

Возделывание новых перспективных сортов базилика имеет большое значение для Республики Беларусь с точки зрения обеспечения высококачественным сырьем мясоперерабатывающей, ликероводочной, и консервной промышленности, применения в традиционной и народной медицине, фармацевтическом и косметическом производствах, парфюмерии, декоративном садоводстве и т.д.

Важным критерием при селекции новых популяций базилика, обладающих комплексом необходимых биологических и хозяйственно полезных признаков, является компонентный состав эфирного масла. В [3] показана возможность идентификации эфирных масел из растительного сырья различного происхождения на основе данных об особенностях их компонентного состава. Компонентный состав эфирного масла позволяет не только идентифицировать уже созданные сорта базилика, но и проводить селекцию базилика для создания сортов с определенными потребительскими свойствами, такими как вкус, аромат, повышенное или пониженное содержание определенных компонентов.

Цель настоящей работы – установить особенности распределения энантиомеров линалоола как основного компонента эфирного масла новых районированных сортов *Ocimum basilicum* L.

Объектами исследования являлись образцы эфирного масла базилика обыкновенного, полученные из свежесобранного или воздушно-сухого растительного сырья методом гидродистилляции. Новые районированные сорта *Ocimum basilicum* L. Магия и Володар созданы в УО «Белорусская государственная сельскохозяйственная академия». ГЖХ-анализ образцов эфирных масел выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной капиллярной колонки Cyclosil B в режиме программирования температуры. Идентификацию компонентов образцов эфирного

масла проводили сравнением времен удерживания компонентов с временами удерживания эталонных соединений. Количественные определения компонентов проводили с использованием метода внутренней нормализации по площадям газохроматографических пиков без использования корректирующих коэффициентов. В рамках поставленной цели оптимизированы условия проведения хроматографического разделения оптических изомеров линалоола и определены их аналитические параметры. Образцы эфирного масла базилика обыкновенного сортов Магия и Володар близки по качественному, но несколько различаются по количественному составу (рисунок).

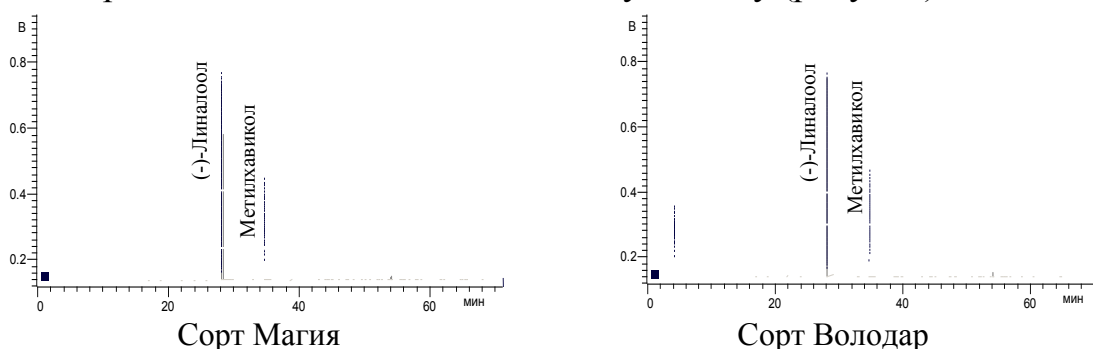


Рисунок – Хроматограммы эфирного масла *Ocimum basilicum* L.

В исследованных образцах эфирного масла преобладают кислородсодержащие соединения терпенового ряда, на долю которых приходится более 90 мас.%. Основными компонентами являются линалоол (55–58 мас. %) и метилхавикол (25–28 мас. %).

Отличительной особенностью эфирного масла базилика сортов Магия и Володар является энантиомерная чистота по (-)-линалоолу. Независимо от способа подготовки растительного сырья весь линалоол представлен левовращающей формой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Войткевич, С.А. Целебные растения и эфирные масла / С.А. Войткевич. – М.: Пищевая промышленность, 2002. – 172 с.
2. Гуринович, Л.К. Эфирные масла / Л.К. Гуринович, Т.В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.
3. Исследование компонентного состава эфирного масла *Ocimum basilicum* L. из растительного сырья Республики Беларусь / Н.А. Коваленко, Г.Н. Супиченко, Т.В. Сачивко, В.Н. Босак // Труды БГТУ: Химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2014. – № 4. – С. 194–196.

В. Н. Клинецвич, маг. биол. наук era.nikolaevna.k@mail.ru

И. А. Ровенская, ассист., канд. биол. наук Rovenskayaia@rambler.ru

Е. А. Флюрик, доц., канд. биол. наук FlurikE@mail.ru
(БГТУ, г. Минск)

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ ИНВАЗИВНЫХ ВИДОВ РАСТЕНИЙ

В последние десятилетия на территорию Беларуси проник целый ряд видов, которые являются чужеродным для естественной флоры и фауны нашей республики. Инвазии чужеродных видов признаны глобальной экологической проблемой.

Проблема инвазии имеет целый ряд негативных последствий, а именно: приводит к снижению продуктивности популяций и экосистем, подавлению или вытеснению аборигенных видов, а также наносит прямой ущерб предприятиям.

Инвазивные растения – это объекты растительного мира, которые находятся за пределами своего естественного ареала, их распространение создает угрозу сохранению естественного (аборигенного) биологического разнообразия, а также причиняет вред некоторым отраслям экономики.

Наиболее яркими представителями инвазивных видов растений, получивших широкое распространение на территории Беларуси, являются золотарник канадский (*Solidago canadensis* L.), борщевик Соосновского (*Heracleum sosnowskyi* Manden.), эхиноцистис лопастной *Echinocystis lobata* (Michx.) Torr. et Gray, клен ясенелистный (*Acer negundo* L.), робиния лжеакация (*Robinia pseudoacacia* L.) [1].

В Республике Беларусь золотарник появился в середине 50-х годов минувшего столетия, когда начал активно использоваться населением и при этом иногда дичать. Сейчас золотарник встречается на всей территории республики по кустарникам, разреженным лесам и полям, а также до сих пор выращивается в качестве декоративного растения на приусадебных и дачных участках, парках [2]. Агрессивному распространению золотарника на территории республики способствуют несколько факторов. Во-первых, в Беларуси нет растений-конкурентов и насекомых-вредителей. Во-вторых, каждый куст золотарника производит до 100 тыс. семян, которые отличаются очень высокой всхожестью – до 95 %. В-третьих, корни золотарника вырабатывают вещества-ингибиторы, которые подавляют рост других растений. А усложняется проблема тем, что животные не едят золотарник [3].

В последнее время популяция золотарника значительно увеличила свою численность (в среднем на 15-20 %) и расширила ареал

распространения. Основной центр распространения – 50 км вокруг г. Минска [4].

Клен ясенелистный – встречается повсеместно на урбанизированных территориях, образует заросли на опушках лесополос, дубрав. В поймах малых рек и небольших озер выступает доминантом в древесно-кустарниковом ярусе. В последние годы растение активно распространяется по всей территории республики (максимальное количество местонахождений отмечено в Минской области) [4].

Робиния лжеакация – произрастает на любых почвах. Изменяет характер деятельности местной экосистемы, нарушая цикл азота в почве. На территории Беларуси основная экспансия данного вида наблюдается в южных, юго-западных и центральных районах. В настоящее время робиния активно расширяет свой ареал, продвигаясь в северные районы страны [4].

Эхиноцистис лопастной – произрастает на пустырях и в кустарниках около жилья, в садах, по прибрежным кустарникам вдоль рек. Практически ежегодно площадь распространения растения возрастает на 40-50 %. Основная часть ареала расположена в восточной и южной частях страны. В последние несколько лет широко распространился и в центральных районах Беларуси [4].

Борщевик Сосновского – очень крупное (до 3 м) растение, при соприкосновении с кожей вызывает ожоги. В Беларуси растет по окраинам полей и обочинам дорог, практически полностью вытесняя привычную для этих мест растительность.

Проблеме, связанной с проникновением чужеродных видов растений в естественные местообитания, в последние годы уделяется все больше внимания. Так, во исполнение решения Минского городского исполнительного комитета от 14.10.2010 г. № 2399 «Об активизации работ по уничтожению борщевика Сосновского на территории г. Минска», решения Минского городского исполнительного комитета от 28.02.2013 г. № 522 «О мероприятиях по ограничению распространения и численности золотарника канадского, эхиноцистиса лопастного, клена ясенелистного, робинии лжеакации на территории города Минска» ежегодно разрабатывается План мероприятий по ограничению распространения борщевика Сосновского и других инвазивных видов растений, в соответствии с которым проводится комплекс мероприятий по уничтожению данных растений с целью недопущения дальнейшего их распространения [5].

Привлечение внимания общественности к проблемам инвазии в нашей стране осуществляется на государственном уровне, так 05.07.2014 г. Министерство связи и информатизации Республики Беларусь выпустило в обращение почтовые марки «Золотарник канад-

ский» и «Борщевик Сосновского» из серии «Инвазивные растения Беларуси».

Однако как указывает ряд ученых [6], инвазивные растения можно использовать, не нарушая равновесия в экосистеме, для этого нужно грамотно организовать хозяйственную деятельность.

Одним из методов борьбы с чужеродными инвазивными видами является своевременное выкашивание растений во время цветения до момента вызревания семян. При этом правильно заготовленная трава растения может стать сырьем для производства лекарственных препаратов, или биологически активных веществ, или топливных пеллет.

Так установлено, что химический состав золотарника включает в себя широкий спектр веществ, обладающих биологической активностью, среди которых выделяют следующие группы: флавоноиды, фенолкарбоновые кислоты, фенольные соединения, кумарины, сапонины, дубильные вещества и др.

В настоящее время золотарник уже используется в фармакологии для лечения кардиологических заболеваний, входит в состав лекарственных средств для лечения заболевания вен и аденомы простаты. Очень популярен в Германии при лечении воспалительных урологических заболеваний.

С химической точки зрения виды рода Борщевик богаты разнообразными полезными химическими соединениями. Они содержат сахара, белки, дубильные вещества, эфирное масло, глютамин, витамины С и Р, фолевую кислоту, галатон, арабан, вещества кумаринового ряда, ряд аминокислот, макро- и микроэлементы, альдегиды, эфиры и др. Токсические свойства борщевика связаны с алкалоидами, тритерпеновыми сапонинами, флавоноидами, фуранокумарины. Так фуранокумарины обладают фотодинамической активностью, в результате которой резко повышается чувствительность кожи человека к ультрафиолетовому излучению. Свойства этих соединений используются в фотохимической терапии для лечения раковых опухолей.

В плодах эхиноцистиса содержатся полезные для человека питательные вещества, минеральные соли калия, кальция, ферменты, пектиновые вещества и др.

Химический состав плодов робинии псевдоакалии изучен недостаточно. В цветах обнаружены гликозиды (робинин, акациин, апигенин, робленин и др.), эфирное масло, метилантранилат, сложные эфиры салициловой кислоты и танины. В листьях – флавоноиды и их гликозиды (акацетин, акациин, в меньшей степени робинин). Эфирное масло содержит метиловый эфир антраниловой кислоты, индол,

гелиотропин, бензиловый спирт, линалоол и α -терпинеол. Препараты акации используют как спазмолитическое, мочегонное, жаропонижающее, гипотензивное и легкое слабительное средство.

Таким образом, использование инвазивных видов растений позволит не только контролировать их численность в природных фитоценозах, но и поможет расширить спектр отечественных лекарственных препаратов.

В настоящее время на кафедре биотехнологии и биоэкологии проводятся исследования направленные на изучение биологически активных веществ инвазивных видов с целью последующего их использования в медицине.

ЛИТЕРАТУРА

1 Инвазивные растения [Электронный ресурс] / Зеленстрой Фрунзенского района города Минска. – Минск, 2015. – Режим доступа: http://fzs.by/index.php?catid=37:statii&id=86:invazivnyerasteniya&Itemid=58&option=com_content&view=article. – Дата доступа: 16.10.2015.

2 Акимова, А.О. Содержание фенольных соединений и кремния в некоторых видах рода *Solidago* L. / А.О. Акимова, Ю.К. Виноградова, М.П. Колесников // Интродукция нетрадиционных и редких растений: Матер. VIII Между нар. науч.-методич. конф. – Мичуринск, 2008. Т. 3. – С. 13-15.

3 Фильм "Внимание! Золотарник!" расскажет о новой экологической угрозе [Электронный ресурс] / Новости Всемирной сети. – Минск, 2015. – Режим доступа: <http://news-w.com/63002-1106/>. – Дата доступа: 16.10.2015.

4 Перечень мер по ограничению распространения и численности золотарника канадского [Электронный ресурс] / УП «Зеленстрой Ленинского района г. Минска». – Минск, 2013. – Режим доступа: <http://www.lzs.by/articles/perechni-mer-po-ogranicheniyu-rasprostraneniya-i-chislennosti-invazivnyh-vidov-rastenii/>. – Дата доступа: 16.10.2015.

5 Инвазивные виды растений произрастающих на территории Ленинского района г. Минска [Электронный ресурс] / УП «Зеленстрой Ленинского района г. Минска». – Минск, 2013. – Режим доступа: <http://www.lzs.by/articles/invazivnye-vidy-rastenii/>. – Дата доступа: 16.10.2015.

6 Ученый Аркадий Скуратович рассказал о пользе инвазивных растений [Электронный ресурс] / РУП «Белорусская Лесная газета». – Минск, 2015. – Режим доступа: <http://www.lzs.by/articles/invazivnye-vidy-rastenii/>. – Дата доступа: 19.10.2015.

УДК 628.385

Н. С. Ручай, доц.; М. В. Рымовская, доц.; Я. Ф. Суй, магистрант
rymovskaya_mv@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ОБРАБОТКА ФУГАТА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ В АНАЭРОБНОМ БИОРЕАКТОРЕ С ГРАНУЛИРОВАННЫМ ИЛОМ

В современных условиях для человечества очень важны две проблемы: дефицит энергоносителей и охрана окружающей среды, что стимулирует развитие технологий получения топливной энергии из сельскохозяйственных и промышленных отходов. Одним из наиболее эффективных методов переработки органических отходов является обработка их в анаэробных условиях, в результате которой органические вещества отходов трансформируются в биогаз. Энергетический потенциал биогаза, содержащего 55-80 % об. метана, составляет 20–27 МДж/н. м³, что по теплотворной способности эквивалентно в среднем 0,6 дм³ керосина и обеспечивает выработку 2 квт·ч электроэнергии [1]. Для обработки отходов с влажностью 60-90 % традиционно используются метантенки различных конструкций, однако удельная нагрузка по удаляемым органическим веществам для них составляет всего 0,5–2 кг ХПК/(м³·сут). Для повышения нагрузки по органическим веществам требуется увеличение количества биомассы в объеме анаэробного биореактора и возможность более тщательного усреднения содержимого для стабилизации среды биореактора.

Среди различных методов удержания биомассы особый интерес представляет использование биореакторов типа UASB, в которых используется прохождение восходящего потока сточных вод через слой плотных, легко оседающих гранул анаэробного ила. В гранулах активного ила расстояния между бактериями минимальны и наиболее благоприятны для транспорта промежуточных продуктов разложения органического вещества, что увеличивает скорость анаэробной деструкции загрязнений. Гранулы анаэробного активного ила формируются в объеме биореактора самопроизвольно, этому явлению способствуют наличие центров, инициирующих гранулообразование (частиц органических и неорганических материалов и мелких, но плотных бактериальных агрегатов), состав сточных вод (наличие катионов кальция, углеводов и летучих органических кислот), и другие, отрицательно влияющие взвешенные частицы с волокнистой структурой, которые ухудшают седиментационные свойства ила и вызывают его всплывание. Использование биореакторов такого типа открывает широкие возможности для очистки даже разбавленных сточных вод.

К 2013 году в Республике Беларусь успешно функционировал только один анаэробный биореактор с расширенным слоем гранули-

рованного ила, эксплуатирующийся на ОАО «Туровский молочный комбинат» (г. Туров, Гомельская обл., РБ). В настоящее время на ОСП ГГЦ «Березинский спиртовой завод» РУП «Минск-Кристалл» (г. Березино, Минская обл., РБ) производится вывод на стабильный режим работы второго в РБ анаэробного биореактора с гранулированным илом типа UASB для обработки жидкой фракции послеспиртовой барды (фугата), который и являлся объектом нашего исследования.

Для запуска анаэробного биореактора на ОСП ГГЦ «Березинский спиртовой завод» на первом этапе планировалось использовать инокулят, полученный анаэробным сбраживанием фугата послеспиртовой барды в аппаратах-сателлитах с общим объемом 170 м³. Инокулят накапливался самопроизвольно с естественным развитием микробиоты. Такой шаг уменьшает время пуска биореактора за счет повышения концентрации адаптированных к данному стоку микроорганизмов. На втором этапе, перед выходом на проточный режим, предполагалось ввести избыточный гранулированный активный ил из анаэробного биореактора ОАО «Туровский молочный комбинат». Этот активный ил получен на сточной воде другого состава, но хорошо сформирован. Однако из-за нарушений работы Туровского анаэробного биореактора не было возможности отобрать избыточный активный ил, поэтому он все же не вносился.

В ходе пуска в соответствии с программой сначала вносился подготовленный инокулят, затем порционно вносился осветленный фугат барды, периодически вносились меласса в виде раствора в количестве 50 л. После заполнения биореактора жидкостью до перелива (объем содержимого сравнялся с объемом биореактора) в начале мая 2015 года биореактор перевели на проточный режим подпитки со скоростью 1 м³/ч.

Для обеспечения стабильной работы анаэробного биореактора специалистами БГТУ были сформулированы требования к осветленному фугату: концентрация взвешенных веществ не более 3000 мг/л, рН содержимого биореактора после внесения подпитки не менее 6,0, температура не выше 38°C. В период пуска повышенное содержание взвешенных веществ может оказать и положительное влияние из-за формирования центров гранул ила. рН фугата в период пуска изменялся в широких пределах – от 4,1 (обычного для бражки в процессе производства спирта из крахмалсодержащего сырья) до 7,1 – в результате нейтрализации фугата барды известковым молоком, которое используется в технологии в качестве коагулянта. Увеличение температуры при введении подпитки более чем на 2 градуса по сравнению с температурой в биореакторе (32°C) отрицательно влияет на жизнедеятельность метаногенных бактерий, введение подпитки в период ста-

бильной работы биореактора требует обязательного охлаждения подогретого фугата барды. Однако ХПК в биореакторе и содержание метана в биогазе довольно быстро стабилизировались на уровне 1500-2000 мг/л и 65-75 % об. соответственно, что говорит об адекватном уровне органического питания для ила.

Определявшиеся работниками ОСП ГГЦ «Березинский спиртовой завод» в период пуска параметры (содержание взвешенных веществ, ХПК, температура) характеризуют только начало и конец цепочки биохимических процессов, протекающих в биореакторе, и нарушения в работе биореактора могут протекать совершенно незаметно для технологов. Для ответа на вопрос о протекающих в биореакторе процессах нами определялись щелочность, концентрация аммонийного азота и органических кислот, концентрация взвешенных и растворенных веществ на входе в биореактор и в его содержимом – анаэробном активном иле, отобранном с высоты 0,3 м от дна, и жидкости, отобранной с высот 1,5 и 4 м от дна, а также окислительно-восстановительный потенциал (ОВП). Перечень выбранных методов анализа составлен с использованием [2].

Заметно нарастание щелочности в пересчете на карбонат кальция на протяжении пуска биореактора с 10,9 до 90,2 ммоль·экв/дм³. В нижней части биореактора большая буферность может быть объяснена большей концентрацией микробных клеток, эмитирующих в среду биореактора ионы. При микроскопировании иловой жидкости нами были замечены прозрачные кубические кристаллы, наиболее вероятно – кристаллы сульфида кальция [3], тогда как кристаллы известкового молока при микроскопировании в проходящем цвете выглядят черными. Нарастание щелочности в биореакторе, в том числе за счет ионов аммония с 10,7 до 67,6 ммоль·экв/дм³ является положительным, поскольку замедляет изменение рН любых изменениях в среде биореактора и поэтому обеспечивает постоянство рН для стабильной работы метаногенных бактерий. Значительное количество ионов аммония в осветленном фугате (70-150 мг/дм³) объясняется частичным распадом белков дрожжей и зернового сырья при производстве спирта, повышение концентрации ионов аммония в биореакторе до 1000 мг/л связано с распадом белков в осветленном фугате и играет положительную роль в формировании буферности системы анаэробного биореактора.

Концентрация органических кислот, прежде всего муравьиной и уксусной, которые являются основным питанием для метаногенных бактерий, в сточной воде на входе в биореактор была небольшой, а к середине биореактора они уже не обнаруживались.

Увеличение концентрации растворенных веществ в жидкости биореактора с 5 до 8 г/дм³ с сопоставимым снижением содержания взвешенных веществ (с 2,1 до 0,7 г/дм³) по данным за март связано с еще недостаточной метаногенной активностью. В дальнейшем метаногенез в биореакторе активизировался, что было заметно по количеству и качеству биогаза, поэтому в данных за май количество растворенных веществ в биореакторе заметно снижается по мере прохождения жидкости по высоте аппарата (с 14,2 г/дм³ в фугате барды до 7,4, 6,2 и 5,1 г/дм³ на высоте 0,3, 1,5 и 4 м от дна биореактора соответственно). Количество взвешенных веществ также снижается, что связано с гравитационным отстаиванием.

Измерение ОВП жидкости из биореактора показало, что даже незначительный контакт с воздухом влиял на показания мультивольтметра, показания сильно колебались от -150 до +50 мВт при небольшом перемешивании жидкости. Такие измерения будет корректно проводить по месту.

В качестве основных параметров, необходимых для контроля работы биореактора, нами были выбраны параметры, характеризующие: суммарную нагрузку на биореактор по удаляемым загрязнениям (концентрация растворенных и взвешенных сухих веществ на входе и на выходе из биореактора, ХПК на входе и на выходе из биореактора); преимущественный биохимический процесс в биореакторе (ОВП); характеристику кислотно-щелочного равновесия в биореакторе (щелочность и pH, концентрация ионов аммония и органических кислот); уровень питания метаногенных бактерий (концентрация органических кислот); оценку адекватных условий для работы метаногенных бактерий (температура, щелочность и pH, концентрация ионов аммония и органических кислот, количество и состав биогаза).

ЛИТЕРАТУРА

1 Ручай, Н. С. Экологическая биотехнология: учебное пособие для студентов специальности «Биоэкология» / Ручай Н.С., Маркевич Р.М. – Минск: БГТУ, 2006. – 312 с.

2 Gerardi, M. H. The Microbiology of Anaerobic Digesters / M. H. Gerardi. – New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2003. – 188 p.

3 Сульфиды [Электронный ресурс] / Химик: сайт о химии. – Режим доступа: <http://www.xumuk.ru/bse/2604.html>. – Дата доступа: 15.10.2015 г.

УДК 574.635 + 574.64

А.К. Гулидова¹, доц. канд. биол. наук А.В. Игнатенко² Ignatenko_av@tut.by (¹КУП ВКХ «Оршаводоканал», ²БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕТОКСИКАЦИИ СТОЧНЫХ ВОД Г. ОРШИ ИЗБЫТОЧНЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

Повышение эффективности очистки сточных вод и использование осадков очистных сооружений являются актуальными эколого-биотехнологическими задачами, решение которых позволяет не только защитить окружающую среду от загрязнений, но и получить биологически ценные удобрения [1].

Очистные сооружения г. Орши занимают площадь 48 га и имеют проектную мощность 57 тыс. м³ /сутки. Ежегодно образуется порядка 12 600 т осадков, которые в настоящее время не используются. Одной из причин этого является присутствие в сточных водах повышенных концентраций тяжелых металлов (ТМ) и их накопление в активном иле (АИ), что приводит с одной стороны к его гибели и снижению эффективности работы очистных сооружений, а с другой стороны не позволяет использовать избыточный АИ в качестве удобрений.

Для снижения уровня загрязненности избыточного активного ила ТМ нами был предложен биосорбционно-биокоагуляционный способ детоксикации сточных вод путем использования части АИ для удаления ТМ из сточных вод в первичном отстойнике [2].

Цель данной работы – проверка эффективности удаления ТМ из сточных вод очистных сооружений г. Орши при их биосорбционно-биокоагуляционной детоксикации.

В работе использовали: анализатор «Флюорат -02-3М», спектрофотометр СФ-16, рН-метр Hanna 211, центрифугу Hettich модель ЕВА-2, микроскоп ЛОМО ЕС Р11, аналитические весы Sartorius CPA225D, мембранную установку Ключ-М и мембранные фильтры.

Объектами исследования служили сточные воды (СВ) и осадки (ОСВ) очистных сооружений г. Орши.

Отбор проб СВ и ОСВ проводили в соответствии с НВН 33-5.3.01-85, ПНД Ф 12.1;2;2.2;2.3.2-03.

Определение содержания взвешенных веществ осуществляли гравиметрическим методом, путем их выделения из пробы фильтрованием воды через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм и взвешиванием ОСВ на фильтре после его высушивания до постоянной массы.

БПК и ХПК сточных вод измеряли по ПНД Ф 14.1;2;3;4.123-97 и ПНД Ф 14.1:2:4.190-03.

Определение содержания ТМ в СВ и ОСВ проводили флуориметрическим методом. Для анализа растворимых форм ТМ усредненные пробы воды фильтровали через мембранный фильтр (0,45 мкм). Подготовку проб СВ и ОСВ к мокрому озолению и измерение содержания цинка, меди, никеля, железа, хрома проводили в соответствии с МВИ «Флюорат-02-3М».

При анализе ОСВ усредненные пробы делили на три части: одну часть использовали для определения влажности, вторую – для оценки содержания ТМ, третью – для биотестирования проб.

Образцы высушивали до воздушно-сухого состояния. После этого готовили из них вытяжку при соотношении твердая фаза : водная среда 1:4–1:10. В качестве водной фазы использовали среду Лозино-Лозинского (для биотестирования) или азотную кислоту (для определения ионов ТМ). Смесь перемешивали на мешалке в течение 7–8 ч и оставляли на ночь для отстаивания, после чего определяли содержание ТМ в надосадочной жидкости флуориметрическим методом.

Суммарный индекс токсичности СВ оценивали параметром $X_{токс}$, определяемым суммой отношений концентраций ТМ (C_i) к их ПДК_{*i*}:

$$X_{токс} = \sum C_i / \text{ПДК}_i \quad (1)$$

Для биосорбционно-биокоагуляционной детоксикации СВ первичного отстойника в нее добавляли АИ в соотношении АИ : СВ = 1:50 – 1:4 и после седиментации частиц пробы СВ фильтровали через мембранный фильтр 0,45 мкм и анализировали методом биотестирования.

В качестве тест-культуры при оценке токсичности СВ и ОСВ использовали микроводоросль *Euglena gracilis* из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии БГТУ.

Влияние токсичных веществ на тест-культуру клеток *E. gracilis* характеризовали индексом токсичности (ИТ) сточных вод, определяемым по изменению относительной скорости движения клеток:

$$\text{ИТ} = \left(1 - \frac{V}{V_k}\right) \cdot 100 (\%), \quad (2)$$

где V , V_k – средние скорости движения клеток в анализируемом и контрольном образцах [3].

На первом этапе работы был проведен анализ показателей загрязненности СВ на входе и выходе очистных сооружений г. Орши. Полученные результаты приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, в СВ г. Орши на входе очистных сооружений наблюдается высокое содержание взвешенных веществ, нефтепродуктов, отдельных ТМ, а на выходе – повышенное содержание нефтепродуктов.

Таблица 1 – Среднегодовые показатели загрязнения СВ очистных сооружений г. Орши

№ п п	Наименование загрязняющих веществ	Концентрация, мг/дм ³						
		вход на очистные сооружения			выход с очистных сооружений			ПДК для о/с
		мин.	средняя	макс.	мин.	средняя	макс.	
1	рН	7,22	7,73	8,14	6,52	7,58	7,80	6,5-8,5
2	БПК ₅	150,2	178,4	202,0	10,6	16,4	20,0	20,0
3	ХПК	247,8	282,4	343,4	20,6	33,5	44,4	80,0
4	Взвешенные вещества	218,0	302,1	420,0	12,1	20,0	24,8	25,0
5	Нефтепродукты	3,16	4,78	6,14	0,24	0,30	0,35	0,12
6	Хром общий	<0,001	0,007	0,048	<0,001	<0,001	<0,001	0,005
7	Медь	0,197	0,238	0,302	0,004	0,007	0,009	0,012
8	Цинк	0,214	0,288	0,340	0,017	0,021	0,025	0,026
9	Железо	2,92	3,83	5,17	0,29	0,42	0,47	1,0
10	Никель	0,147	0,175	0,211	0,003	0,006	0,010	0,01

В табл. 2 приведены результаты анализа содержания ТМ и биотестирования токсичности СВ г. Орши на разных стадиях их очистки.

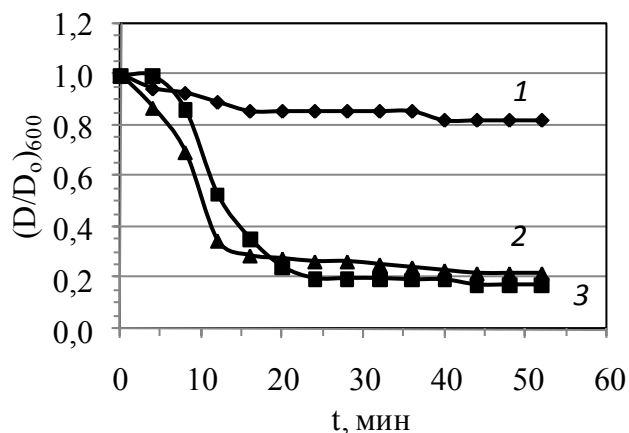
Таблица 2 – Концентрации ТМ и индексы токсичности СВ г. Орши на разных стадиях их очистки

Место отбора проб	Концентрация, мг/дм ³				$X_{токс.}$ ед. ПДК	ИТ, %
	Медь	Никель	Цинк	Хром общий		
Вход на о/с	0,225 ±0,032	0,178 ±0,016	0,311 ±0,023	0,017 ±0,002	65,5 ± 7,2	42,6 ± 3,2
Выход из первичного отстойника	0,010 ±0,003	0,114 ±0,034	0,129 ±0,022	0,009 ±0,002	26,2 ± 4,5	37,4 ± 2,1
Выход из аэротенка	0,008 ±0,002	0,006 ±0,003	0,033 ±0,005	<0,001	2,6 ± 0,9	22,1 ± 1,2
Выход со вторичного отстойника	0,007 ±0,002	0,006 ±0,003	0,021 ±0,004	<0,001	2,0 ± 0,8	9,8 ± 0,7

Из полученных результатов следует, что значительная доля ТМ находится в связанном состоянии и удаляется после 2 ч седиментации в первичных отстойниках. Вместе с тем индекс токсичности СВ по данным метода биотестирования меняется незначительно, что указывает на то, что токсичность СВ связана с водорастворимой фракцией ТМ. В соответствии с [2] СВ, поступающие на очистные сооружения г. Орши относятся к среднетоксичным. Для повышения эффективности очистки СВ от ТМ был использован способ их биосорбционно-биокоагуляционной детоксикации [2].

На рис. 1 приведены результаты анализа влияния АИ на осаждение частиц СВ первичного отстойника. Как видно из рис. 1, седиментация частиц лучше протекает при добавлении АИ в соотношении

1:9. ОСВ хорошо уплотняется и улучшается процесс гравитационного отстаивания взвешенных частиц.



1 – вода из первичного отстойника без АИ; 2 – вода из первичного отстойника с АИ (1:4); 3 – вода из первичного отстойника с АИ (1:9)

Рисунок 1 – Кинетика изменения $(D/D_0)_{600}$ сточных вод от времени осаждения частиц

Результаты анализа токсичности СВ после их детоксикации АИ приведены в табл. 3. Как видно из табл. 3, добавка АИ снижает токсичность СВ с 42,9 % до 15,2%, что характеризует их как низкотоксичные.

Таблица 3 – Характеристика детоксикации СВ активным илом в первичном отстойнике

Наименования показателей	Значения показателей			
Соотношение АИ:СВ	0:1	1:50	1:9	1:4
Индекс токсичности СВ, %	42,9 ± 3,1	37,4 ± 2,9	17,6 ± 1,8	15,2 ± 1,3

Таким образом, использование избыточного АИ в первичном отстойнике снижает токсичность СВ, поступающих в аэротенк, в 2–3 раза, что позволяет повысить эффективность их очистки и уменьшить загрязненность избыточного АИ тяжелыми металлами.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пахненко, Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения. Учебное пособие / Е. П. Пахненко. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. – 311 с.
- 2 Игнатенко, А.В. Биосорбционно-биокоагуляционная детоксикация сточных вод микроорганизмами активного ила // Труды БГТУ. № 4. Химия, технология орган. в-в и биотехн. 2015. С. 262–266.
- 3 Сазановец, М. А., Игнатенко, А. В. Анализ детоксикации водных сред методом биотестирования // Труды БГТУ. № 4. Химия, технология орган. в-в и биотехн. 2014. С. 179–182.

УДК 66-93/-96; 604.4; 663.14

В.О. Шабловский, зав. лаб, канд. хим. наук,
А.В. Тучковская, ст. науч. сотр., В.А. Рухля, науч. сотр.,
О.Г. Пап, науч. сотр., О.В. Ивашина, науч. сотр.
shablovski@bsy.by, (НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

КОМПЛЕКС ДЕЗИНФИЦИРУЮЩИХ СРЕДСТВ ДЛЯ ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА

В современных условиях, при бурном развитии пищевой промышленности, в условиях жёсткой конкуренции, проблема сохранения стабильно высокого качества производимой продукции приобретает решающее значение. Одной из основных причин потерь мясо-молочной продукции является высокая зараженность ее различными патогенными и условнопатогенными микроорганизмами. С их интенсивным размножением связаны: утрата товарного вида, сокращение сроков хранения, ухудшение органолептических свойств и пищевой ценности, а зачастую и опасность для здоровья людей. Поддержание требуемого санитарно-гигиенического состояния производственных помещений и оборудования возможно только с помощью высокоэффективных дезинфицирующих средств, отличающихся не только высокой антимикробной активностью, но и низкой токсичностью, длительным действием и минимально негативным влиянием на экологию.

Для решения задачи по разработке, доступных по цене, технологичных, экологически безопасных антисептических средств нового поколения заслуживают внимания комбинированные препараты на основе перекисных соединений, низкомолекулярных органических кислот в сочетании с высокомолекулярными полимерными биоцидами и детергентами. Разработка и применение композиционных препаратов путем сочетания нескольких антимикробных соединений с различными механизмами действия, в преломлении к адаптивным возможностям микроорганизмов с целью предупреждения селекции устойчивых вариантов, позволяет многократно увеличить эффективность дезинфекционных мероприятий.

Исследованы возможности получения многокомпонентных пероксидных дезинфицирующих композиций широкого спектра действия на основе карбоновых кислот. Изучены физико-химические закономерности синтеза надкислот методом ацилирования пероксида водорода в присутствии катализаторов и стабилизации пероксидных дезинфицирующих композиций на основе лимонной, молочной, щавелевой и пропионовой кислот.

Анализ кинетических кривых, описывающих процесс жидкофазного окисления карбоновых кислот концентрированной перекисью

водорода, показывает, что синтез надкислот в системах различного состава протекает по сходному механизму. На рис. 1 показано изменение концентрации пероксида водорода и надкислот в системах, содержащих молочную и лимонную кислоту, однако для других исследованных кислот были получены кривые аналогичной формы.

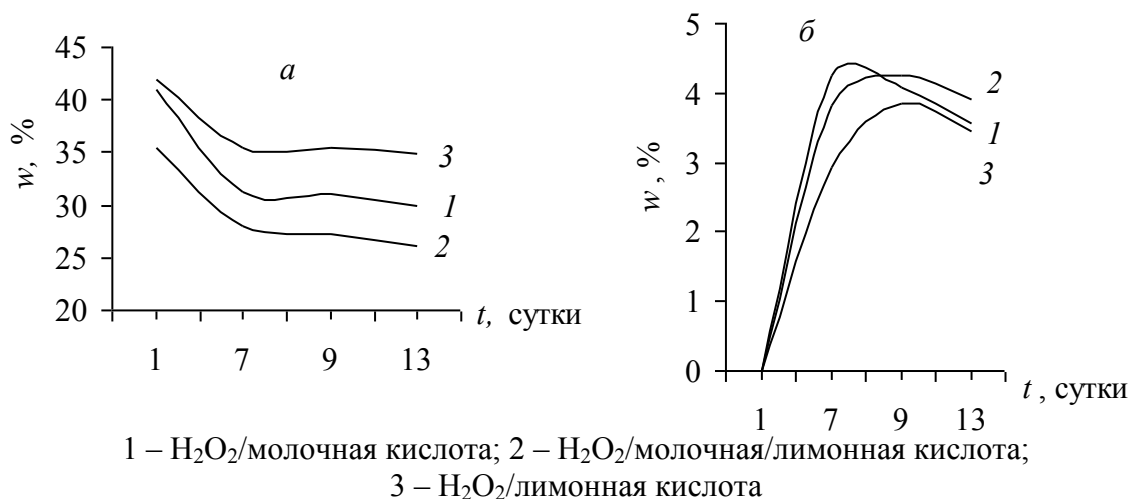


Рисунок 1 – Изменение концентрации (а) пероксида водорода и (б) надкислотных групп в системах

В начальный период времени происходит преимущественное расходование H_2O_2 , довольно быстрое увеличение концентрации надкислот, характеризующееся максимумом, которому соответствуют зоны перегиба практически одним и тем же временном интервале как на кривых разложения пероксида водорода (рис. 1 а), так и на кривых изменения концентрации надкислот (рис. 1 б). Этот перегиб свидетельствует об установлении в системе динамического равновесия, когда концентрации реагирующих веществ, практически перестают изменяться. Почти параллельные линии после зоны перегиба на кинетических кривых разложения H_2O_2 (рис. 1 а) свидетельствуют о том, что для многоосновных кислот (лимонная, щавелевая, малоновая) окислению и превращению в пероксикислотную подвергается лишь одна карбоксильная группа.

Выявленные закономерности послужили основой для разработки рецептур и технологий получения комплекса оригинальных композиционных дезинфицирующих средств, в состав которых наряду с перекисью водорода, карбоновыми кислотами и надкислотами, входят стабилизирующие и антикоррозионные, добавки, пленкообразующие полимеры и детергенты.:

1. «**Нависан-1**» предназначен для комплексной холодной дезинфекции оборудования и помещений перерабатывающих предприятий пищевой промышленности, инвентаря, тары, закрытых автомати-

зированных систем (CIP) мойки, воздуха производственных и вспомогательных помещений, а также транспортных средств. Препарат идеально подходит для высокоэффективной и экономичной технологии объемной (аэрозольной) дезинфекции. Допускается введение данного дезинфицирующего средства непосредственно в пищевые продукты в процессе производства (сахарное производство).

2. **«Валисан-2»** предназначен для санации животноводческих помещений по выращиванию и откорму молодняка крупного рогатого скота.

3. **«Нависан-Агро»** предназначен для дезинфекции овоще- и фруктохранилищ. После обработки образует на поверхности водорастворимую полимерную пленку, обеспечивающую пролонгированный эффект бактерицидного действия препарата.

4. **«Нависан-ДД»** - препарат для одновременной дезинфекции и дезинсекции животноводческих помещений. Не имеет мировых аналогов.

5. **«Нависан-Вет»** предназначен для обработки помещений и оборудования убойных цехов мясоперерабатывающих предприятий.

6. **«Валисан»** - дезинфектант пролонгированного действия для проведения дезинфекции объектов животноводства. Эффективен против птичьего и свиного гриппа.

7. **«Валисан-К»** – для профилактики и лечения гнойно-некротических поражений конечностей крупного рогатого скота;

8. **«Валисан-ЖКХ»** – бесхлорный дезинфектант для обеззараживания объектов хозяйственно-питьевого водоснабжения.

9. **«Тубисан»** – ветеринарное дезинфицирующее средство с моющим эффектом, обеспечивающее полную инактивацию возбудителей туберкулеза.

10. **«Меладез»** – дезинфицирующее средство селективного действия для обработки мелассы дрожжевого производства.

11. **«Санитэк»** – для обеззараживания оборудования и помещений предприятий пищевой промышленности.

12. **«Суперсепт»** предназначен для обработки доильно-молочного оборудования на животноводческих молочно-товарных фермах и комплексах по производству молока. Имеет широкий спектр антимикробной, антигрибковой, антивирусной активности. Обладает высокой бактерицидной активностью в отношении группы кишечных палочек, стафилококков, стрептококков, плесеней, дрожжей и спорных форм.

Дезинфицирующие средства обладают высокой бактерицидной активностью по отношению к грамотрицательным и грамположитель-

ным бактериям, в т. ч. Групп кишечной палочки, стафилококков, стрептококков, сальмонелл, дрожжей, плесневых грибов, микобактерий туберкулеза, при весьма низких рабочих концентрациях (0,1 – 1,0 %).

Исследования стабильности разработанных препаратов показали, что рабочие растворы (0,5 %, 1,0 %) дезинфицирующих средств, не уменьшают уровень антимикробной активности в отношении типовой культуры стафилококка при экспозиции 10 минут в течение 5 суток хранения в закрытой ёмкости при температуре 20 ± 2 °С. В отношении типовой культуры синегнойной палочки активность 1,0 % раствора «НАВИСАН» сохранялась в течение 16 суток хранения в испытанных режимах. Полученные данные позволяют сделать вывод, что разработанные препараты по критерию стабильности рабочих растворов значительно превосходит аналогичные составы на основе надуксусной кислоты, для которых время хранения рабочих растворов не превышает суток.

Токсикологические исследования, проведенные в соответствии со стандартными методиками, показали, что растворы рабочей концентрации (1 %) разработанных пероксидных дезинфектантов являются безопасными для человека и животных.

Немаловажным преимуществом отечественных пероксидных препаратов, является их низкая стоимость (как минимум вдвое), по сравнению с большинством зарубежных дезинфектантов на основе уксусной кислоты, присутствующими на рынке Республики Беларусь.

В настоящее время освоено серийное производство ряда разработанных дезинфицирующих средств, которые широко используются на предприятиях мясной и молочной промышленности. Средство Валисан внесено в «Ветеринарно-санитарные правила по проведению ветеринарной дезинфекции», «Ветеринарно-санитарные правила по проведению дезинфекции при гриппе птиц», а средство Нависан-1 – в «Ветеринарно-санитарные правила по санитарной обработке технологического оборудования и производственных помещений для организаций по убою сельскохозяйственных животных и переработке мяса», которые внесены в Национальный центр правовой информации при Президенте Республики Беларусь.

УДК 639.33:628.16.09

В.О. Шабловский, зав. лаб, канд. хим. наук, shablovski@bsy.by
А.В. Тучковская, ст. науч. сотр., В.А. Рухля, науч. сотр.,
О.Г. Пап, науч. сотр., О.В. Ивашина, науч. сотр.
(НИИ ФХП БГУ, г. Минск)

СОРБЦИОННАЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ ОТ ИОНОВ АММОНИЯ ТРАНСПОРТНЫХ КОНТЕЙНЕРОВ ДЛЯ ПЕРЕВОЗКИ РЫБЫ

В настоящее время основные перевозки живой рыбы от производителя к потребителю осуществляется автомобильным транспортом. При этом протекают процессы накопления продуктов жизнедеятельности рыбы в воде, отрицательно влияющие на ее выживаемость. Известно [1], что при продолжительности перевозки живой рыбы в течение 30-50 часов и плотности посадки 1:3 (отношение массы рыбы к объему воды) происходит накопление конечных продуктов обмена: свободной углекислоты (CO_2) - до 85 мг/л, аммонийного азота (NH_4^+) – до 90 мг/л. Допустимый предел названных величин для карповых прудов составляет 30 мг/л - для углекислоты и 2 мг/л – для аммонийного азота. Углекислота довольно свободно удаляется из воды, поэтому в открытых емкостях, которые тем или иным образом аэрируются, содержание углекислоты не достигает критической величины. Концентрация же аммонийного азота при аэрации воды воздухом и даже кислородом не снижается.

Для перевозки рыбы на большие расстояния должны быть разработаны технологии и технические средства, которые позволяли бы эффективно проводить регенерацию водной среды и восстанавливать ее качество до оптимальных параметров.

Авторами были проведены исследования по удалению аммонийного азота различными сорбционными материалами с целью определения наиболее эффективного объекта, который можно использовать в процессах очистки автономной системы жизнеобеспечения рыбы.

Для реализации поставленной задачи были использованы: катионит КУ-2×8 в водородной форме (Н-КУ), катионит КУ-2×8 в натриевой форме (Na-КУ), активированный уголь АГ-3, цеолитоподобный сорбент ФЛАМ и сорбент на основе фосфата титана (ФТ), разработанные и полученные в НИИ ФХП. Исследования проводились на водных растворах аммонийного азота, концентрация которых соответствовала 4,0 и 40,0 мг NH_4^+ г/л. Сорбцию аммонийного азота проводили в статическом режиме при комнатной температуре из расчета - 100 мл раствора на 1 г сорбента. Аналогичным образом исследовался процесс сорбции аммонийного азота в зависимости от концентрации

солей жесткости, присутствующих в воде. Процесс сорбции исследовался также в динамическом режиме из растворов, приготовленных на водопроводной воде.

На рис.1 представлены изотермы сорбции ионов аммония из водных растворов. Высокую сорбционную емкость при низких равновесных значениях ионов аммония имеют сорбенты КУ-2х8 и ФЛАМ. Наибольшую избирательность к целевому компоненту имеет водородная форма катионообменной смолы, наименьшую – активированный уголь. Однако, при использовании Н-КУ в наших экспериментах, вследствие поглощения ионов аммония и эквивалентного выхода в раствор ионов водорода, рН равновесного раствора понижается до 2,00-3,80, что несовместимо с условиями жизнедеятельности рыбы. По этой причине ионообменная смола в водородной форме была исключена нами из экспериментов.

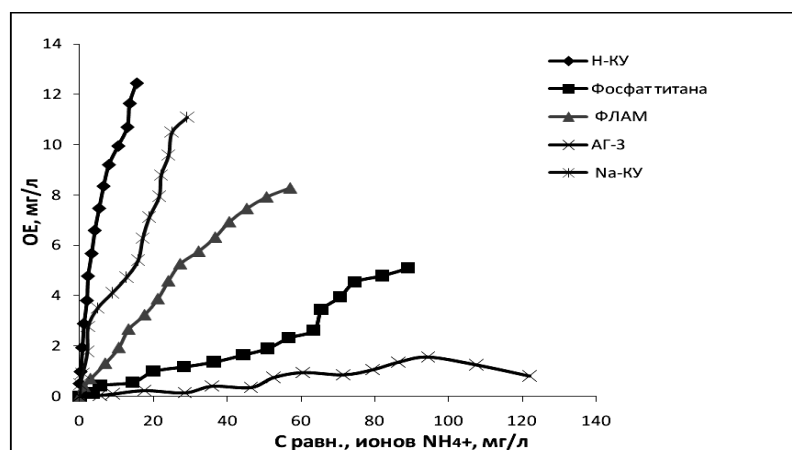


Рисунок 1 – Изотермы поглощения ионов аммония NH_4^+ различными сорбентами

Активированный уголь также не может служить эффективным сорбентом аммонийного азота при заданных условиях так как не является избирательным к целевому компоненту, а величина сорбционной емкости (СЕ) по иону аммония является весьма незначительной.

Анализ полученных данных показал, что ФЛАМ и ФТ обладают достаточно высокой СЕ. При равновесной концентрации ионов аммония 20 мг/л СЕ для ФЛАМа составляет 4 мг/г, для ФТ – 1 мг/г, при равновесной концентрации 80 мг/л СЕ для ФТ составляет 5 мг/г, в случае ФЛАМа реализуется полная СЕ, соответствующая 70 мг/г. Для ФТ отмечается двухстадийный характер изотермы сорбции. Рост ОЕ до равновесной концентрации 60 мг/л незначителен, затем поглощение резко (в 2,5 раза) возрастает. Такой характер изотермы сорбции, вероятно, связан с бифункциональностью данного сорбента, т.е. вначале поглощаются ионы аммония легкодоступными частицами ФТ на поверхности активированного угля и далее более труднодоступны-

ми, находящимися в порах активированного угля. Исходя из полученных результатов, в качестве перспективных сорбентов нами были выбраны Na-KУ и ФЛАМ.

На рис. 2 представлены кинетические кривые поглощения ионов аммония выбранными сорбентами из растворов с начальной концентрацией 4,0 мг/л. Основное поглощение ионов аммония происходит в течение часа и особенно быстро в первые 10 минут. При этом равновесная концентрация ионов аммония падает в несколько раз, вплоть до десятых долей. Аналогичные зависимости были получены при использовании растворов большей концентрации.

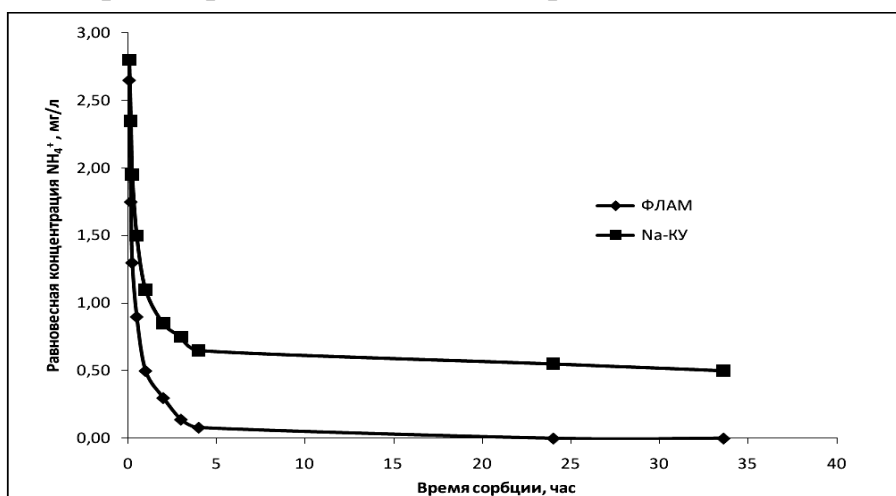


Рисунок 2 – Результаты сорбции аммонийного азота из водных растворов с исходной концентрацией NH_4^+ 4,0 мг/л

Однако в реальной воде содержатся соли жесткости, которые могут составить конкуренцию ионам аммония. Исследование сорбции в присутствии ионов кальция (рис. 3) показало, что содержание Ca^{+2} до 80 мг/л практически не оказывает влияния на поглощение ионов аммония сорбентом ФЛАМ. Для Na-KУ такое влияние очень заметно. Это подтверждает тот факт, что ФЛАМ является более селективным сорбентом по сравнению с Na-KУ, что обусловлено его жесткой структурой в сравнении с ионообменной набухающей смолой.

Авторами проведены эксперименты по поглощению ионов аммония сорбентом ФЛАМ в динамическом режиме из растворов, концентрации которых соответствовали 4,0 мг/л и 40 мг/л. Как показали эксперименты, после прохождения через колонку 2 000 к.о. (100 л) сорбата ионов аммония в фильтрате не обнаружено. Чтобы насытить сорбент целевым компонентом и реализовать его полную обменную емкость (4 ммоль/г) раствором указанной концентрации необходимо пропустить не менее 10 000 к.о. сорбата. В этом случае сорбент массой 1 кг способен очистить 1 м³ воды или поддерживать концентрацию ионов аммония на уровне ПДК.

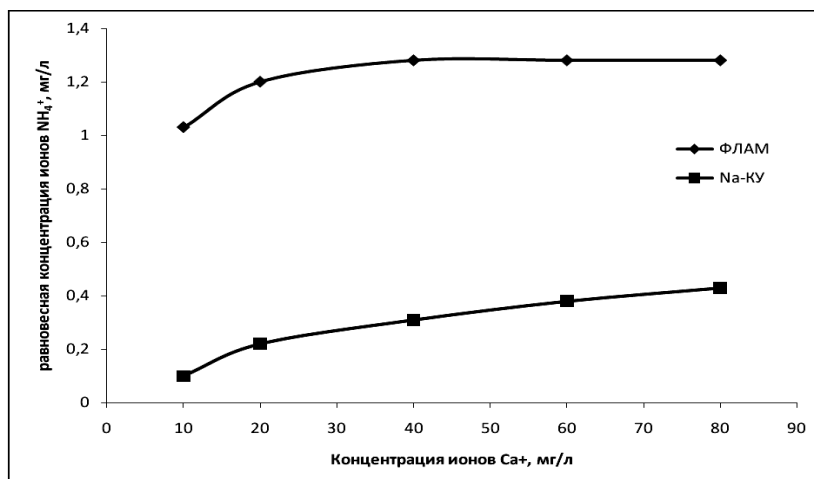


Рисунок 3 – Равновесная концентрация аммонийного азота в зависимости от содержания ионов Ca^{+2}

При пропускании раствора, содержащего 40 мг/л ионов аммония в количестве 500 к.о. концентрация ионов аммония в элюате не достигает 25% исходного значения. Было установлено, что после насыщения сорбент легко регенерируется 8% раствором хлорида калия. При этом восстанавливается практически 100% первоначальной полной обменной емкости.

Таким образом было показано, что наиболее предпочтительным сорбентом для поглощения ионов аммония из транспортных контейнеров для перевозки рыбы является цеолитоподобный сорбент ФЛАМ, разработанный в НИИ ФХП БГУ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Чалов, В.В. Показатели водной среды и аммонийный азот в системе замкнутого водообеспечения при содержании объектов аквакультуры [Текст]/ В.В.Чалов, Е.Н.Пономарева // Вестник АГТУ.- Сер.: Рыбное хозяйство.- 2010.- №1.- С.92-95.

УДК 628.316.12:661.183.6

Е.Г. Сапон, асп. sapon@belstu.by

В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ФИЛЬТРАЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫМ ШЛАКОМ

На протяжении последних 40 лет эвтрофикация водных объектов остается нерешенной проблемой по всему миру. Она вызвана избыточным биогенным загрязнением природных вод соединениями азота и фосфора [1, 2].

Основными путями транспорта фосфора в поверхностные воды являются очищенные сточные воды и поверхностный сток с сельско-

хозяйственных земель. Для ограничения поступления соединений фосфора в водные объекты из точечных источников (очистные сооружения) в Республике Беларусь установлены нормативы допустимого сброса загрязняющих веществ в составе очищенных сточных вод. В ТКП 17.06-08-2012 закреплены максимальные остаточные концентрации общего фосфора 4,5 и 2,0 мг/дм³ для очистных сооружений канализации (ОСК), производительностью 10 001–100 000 и более 100 001 эквивалентных жителей (ЭЖ) соответственно [4].

Вместе с тем в Беларуси не установлены допустимые концентрации общего фосфора в очищенных водах очистных сооружений производительностью менее 10000 ЭЖ. Кроме того, в настоящее время особенно остро стоят организационные проблемы индивидуально-водоотведения. Постоянно растет число объектов малой и автономной канализации, однако качество очистки на данных очистных сооружениях находится на неудовлетворительном уровне. В странах, где за данными объектами организован производственный контроль, установлено, что более 90% нарушений нормативов качества сбрасываемой воды приходится на малые населенные пункты с несовершенной системой канализации [3]. Неконтролируемый сброс фосфорсодержащих сточных вод от малых очистных сооружений в пределах водосборных бассейнов водных объектов приводит к превышению предельно допустимой концентрации фосфатов (ПДК – 0,066 мг Р/дм³). В дальнейшем суммарное воздействие таких сбросов может иметь негативные региональные и глобальные последствия.

Наибольшее распространение в практике очистки сточных вод от биогенных элементов нашли биологические или химические методы. Биодефосфатация основана на «жадном» потреблении фосфатов бактериями *Candidatus Accumulibacter Phosphatis* при циклическом чередовании анаэробных и аэробных условий. Для химического осаждения используются хорошо гидролизуемые соединения железа, алюминия и известь. По объективным причинам, связанным со значительными энергозатратами, большим количеством образующихся осадков и др., данные технологии нашли применение на крупных очистных сооружениях [1,3]. Вместе с тем из-за высокого содержания тяжелых металлов осадки ОСК не используются, что приводит к безвозвратным потерям ценных элементов, в том числе фосфора. На сооружениях малой (менее 5000 ЭЖ) и автономной канализации стоимость использования вышеупомянутых методов дефосфатации делает их экономически неприемлемыми. Обычно очистка сточных вод на таких сооружениях идет в две стадии. Первой является биологическая, которая осуществляется в септиках, аэрационных установках, окислительных каналах, биологических прудах или биофильтрах. Затем

следует стадия доочистки и отведения сточных вод путем фильтрации в дренажных колодцах, фильтрующих кассетах, полей подземной фильтрации, фильтрующих траншей и др. [3].

Использование в качестве фильтрующей загрузки доступных сорбционных материалов позволяет снизить остаточную концентрацию фосфора, не увеличивая стоимость очистки. Сорбция фосфатов в виде доступном для последующего использования создает условия для их последующего возврата в производственный оборот. К сорбентам предъявляются следующие требования: невысокая стоимость; доступность; высокая сорбционная емкость по фосфатам (более 1 кгР/т [2]); малый риск вторичного загрязнения воды; возможность регенерации; возможность использования отработанного материала.

Фильтрационную загрузку однородным материалом с разной крупностью частиц либо несколькими (разнородными) материалами которые располагают в направлении убывающей крупности загрузки. Используют несколько вариантов организации контакта потока воды с загрузкой: вертикальные нисходящий и восходящий, редко горизонтальный поток. Использование фильтров с восходящим потоком и убывающей крупностью загрузки, как правило, характеризуется большим временем работы без забивания. Однако в настоящее время очистку сточных вод осуществляют на фильтрах нисходящей загрузки, более дешевых и обеспечивающих защиту дренажной системы от загрязнителей [3].

Эффективность применения сорбента определяется его сорбционной емкостью, которая зависит от химического состава и определяется содержанием в составе алюминия, железа, кальция и магния. На протекание процесса очистки также оказывает влияние гидравлическое время удержания (время контакта) и способ контакта, которые определяются размерами фракций загрузки и порозностью материала.

Целью работы было исследовать закономерности очистки сточных вод от фосфатов в режиме фильтрования электросталеплавильным шлаком (ЭШ) при различном времени контакта.

Объектом исследования была фракция 5–10 мм ЭШ, образующегося на Белорусском металлургическом заводе (г. Жлобин), которая выступала загрузкой лабораторных фильтров. Исследование изменения степени очистки от фосфатов и рН очищенной воды проводили на модельных сточных водах с концентрацией 8 мг Р/л. Гидравлическое время удержания (ГВУ) в фильтрах поддерживали 0,66 ч. и 1,33 ч. Объём фильтрующей загрузки составлял 0,4 дм³. Для обеспечения более равномерного контакта жидкости с загрузкой был выбран вертикально восходящий режим подачи воды. Продолжительность эксперимента составила 360 часов.

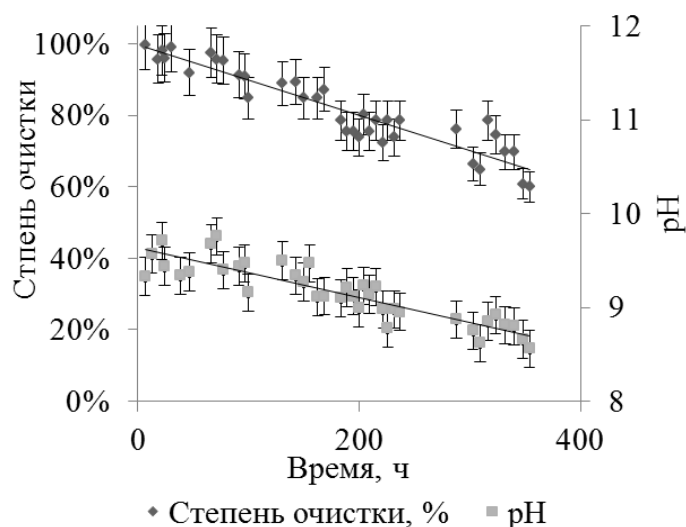


Рисунок 1 – Зависимости изменение pH очищенной воды и степени очистки от фосфатов от времени фильтрования при гидравлическом времени удержания 1,33 ч

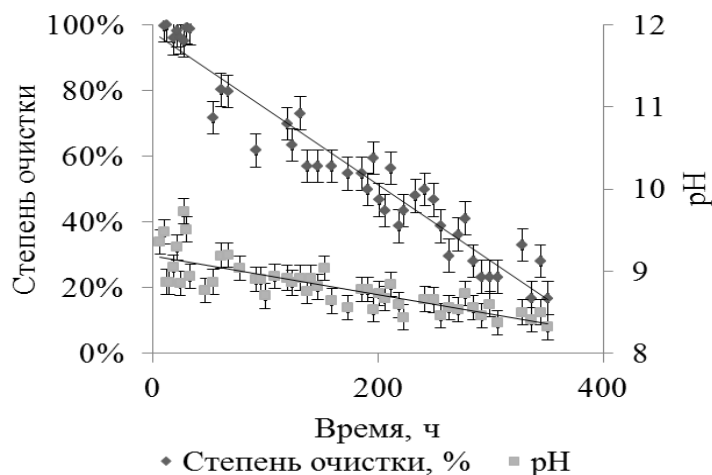


Рисунок 2 – Зависимости изменение pH очищенной воды и степени очистки от фосфатов от времени фильтрования при гидравлическом времени удержания 0,66 ч

Результаты экспериментов представлены на рисунках 1 и 2 соответственно для ГВУ 0,66 и 1,33 ч. Высокие степень очистки от фосфатов и pH объясняется тем, что ЭШ содержит значительное количество кальция, в пересчете на оксид до 30 масс. %, переходя в воду он образует гидроксид, который в свою очередь взаимодействует с фосфатами осаждая их в виде белого осадка на поверхности загрузки.

Как видно из представленных графических зависимостей степень очистки, при ГВУ 1,33 ч, коррелирует со значением pH. Тем не менее, сокращение времени контакта в два раза приводит к соответствующему увеличению скорости снижения степени очистки. Это объясняется сокращением количества кальция перешедшего в воду с поверхности ЭШ.

Полученные закономерности могут быть использованы для проектирования фильтрационного оборудования с загрузкой из ЭШ для сооружений малой и автономной канализации.

ЛИТЕРАТУРА

1 Camargo, V. Enhanced phosphorus removal in a waste stabilization pond system with blast furnace slag filters / V. Camargo, M.A. Johnson, T. Mather and D.D. Mara // *Desalination and Water Treatment* – № 4, – P. 122–127.

2 Cucarella, V. Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments – A comparative study / V. Cucarella, G. Renman, // *Environ. Qual.* – 2009. – № 38, – P. 381–392.

3 Жуков Б.Д. Экологическое домостроение. Устройства и технологии децентрализованной очистки бытовых сточных вод / СО РАН. ГПНТБ. – Новосибирск, 1999. – 113 с.

4 Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Порядок установления нормативов допустимых сбросов химических и иных веществ в составе сточных вод : ТКП 17.06-08-2012 (02120). – Введ. 01.01.2012. – Минск: Минприроды, – 73 с.

УДК 504.064.47:621.357.7

В.И. Чепрасова, асп.; О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук
zolha@tut.by (БГТУ, г. Минск)

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Нанесение гальванических покрытий предполагает использование электролитов различного состава, основными компонентами которых являются соли тяжелых металлов. В процессе эксплуатации электролиты теряют свои рабочие свойства вследствие накопления в них загрязняющих веществ.

Опыт обследования гальванических производств предприятий оборонного комплекса, радиопромышленности и крупнейших машиностроительных заводов Республики Беларусь, Российской Федерации и Украины показал, что на большинстве предприятий осуществляется совместный сброс низкоконцентрированных промывных сточных вод и высококонцентрированных отработанных растворов электролитов [1]. Объемы сбрасываемых растворов электролитов невелики (от 2 до 5% от общего объема сточных вод), однако содержание в них загрязняющих веществ составляет от 40 до 70% от общего объема загрязнений. Залповый характер таких сбросов приводит к нарушению работы очистных сооружений, ухудшению качества очистки, а

также безвозвратным потерям тяжелых металлов. Следовательно, совместный сброс отработанных растворов электролитов с промывными сточными водами может применяться лишь как вынужденная мера. Для решения этой проблемы необходимо производить их отдельное отведение с последующей переработкой отработанных электролитов.

В литературе описываются следующие направления обращения с отработанными растворами электролитов: обезвреживание, регенерация и утилизация.

Обезвреживание может быть осуществлено обработкой растворов после их смешения, например, кислых и щелочных растворов с последующей нейтрализацией. Данный метод приводит к образованию осадков сложного состава, уровень использования которых остается достаточно низким.

Регенерация электролитов является сложным трудоемким процессом, который может включать в себя целый ряд операций: глубокую очистку от взвешенных веществ и высокомолекулярной органики, выпаривание, электрохимическую и химическую проработку и др. На практике для регенерации чаще всего применяют реагентный метод, для чего используют различные химические вещества, позволяющие перевести металлы-примеси в осадок. При этом возникает необходимость дополнительной очистки электролита из-за повышенного солесодержания. Среди безреагентных методов наиболее перспективными являются электромембранный и ионообменный. Однако их применение требует предварительного разбавления электролита в 2-8 раз. Кроме этого, дорогостоящие мембраны и смолы быстро выходят из строя и требуют регенерации или полной замены. Необходимо также отметить, что электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку происходит накопление в нем продуктов разложения блескообразователей, выравнивающих добавок, смачивателей и др., полное удаление которых является достаточно трудоемким процессом [2].

В настоящее время основными направлениями утилизации отработанных электролитов являются извлечение металлов, получение катализаторов и пигментов.

Высокое содержание ионов тяжелых металлов в отработанных электролитах позволяет предположить возможность их извлечения с целью дальнейшего использования в металлургии. В настоящее время в литературе описываются в основном электрохимические методы извлечения ионов тяжелых металлов, в частности метод мембранного электролиза [3]. Описанные в литературе методы позволяют извлекать ионы тяжелых металлов из растворов отработанных электролитов в виде компактных осадков. Однако указанные способы характеризуют-

ся высоким расходом энергии. Экономически целесообразно в этом случае извлекать металлы, имеющие более высокую стоимость, например никель и медь. Практическая реализация таких методов связана с рядом трудностей в аппаратном оформлении технологического процесса и обслуживании установок.

В ряде работ изучалась возможность использования отработанных электролитов гальванического производства для производства катализаторов [4]. Например, предлагается переработка отработанных электролитов хромирования с получением железохромовых катализаторов для процессов среднетемпературной конверсии оксида углерода. Также исследовалось осаждение Ni^{2+} из отработанных электролитов никелирования с образованием осадка, который предлагается использовать в качестве сырья при приготовлении раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ в технологии катализаторов нанесенного типа и как основное сырье в технологии катализаторов смешанного типа. Получение катализаторов из отработанных электролитов является перспективным направлением, однако затруднено вследствие высоких требований, предъявляемых к чистоте получаемых катализаторов.

Наличие в составе отработанных растворов электролитов хромоформных элементов (хрома, никеля, цинка и др.) позволяет предположить возможность получения пигментов на их основе. Например, предлагается получение пигментов осаждением ионов тяжелых металлов из отработанных электролитов меднения, цинкования и никелирования отработанным раствором обезжиривания [5]. Однако число таких работ ограничено, не установлены наилучшие осадители и условия осаждения хромоформных соединений, не изучено влияние состава отработанного электролита на свойства пигментов, не выявлены закономерности формирования их структуры.

Вместе с тем, получение пигментов для Республики Беларусь является актуальной проблемой. В настоящее время республика импортирует порядка 80% пигментов, необходимых для нужд отечественной промышленности. В 2012 г. Республика Беларусь импортировала пигментов на сумму 7 млн. долларов, причем ежегодный рост импорта в период с 2009 по 2012 г. в среднем составил 8%. Поэтому переработка отработанных растворов электролитов с получением пигментов выделено как наиболее перспективное направление.

В работе были исследованы отработанные электролиты цинкования различных белорусских предприятий: ОАО «Минский завод автоматический линий», ОАО «Минский тракторный завод», ОАО «Амкордор». В качестве осадителей использовали растворы карбоната натрия, фосфата натрия и гидрофосфата натрия. Результаты экспериментальных исследований представлены в таблице.

На основании данных дифференциально-термического анализа образовавшихся осадков были подобраны температуры их термообработки и получены оксид цинка, ортофосфат и пирофосфат цинка (в зависимости от вида осаждающего раствора и температуры термообработки). Для подтверждения возможности их использования в качестве пигментов определяли маслосъемность и укрывистость, которые составили 36-45 г/100 г продукта и 140-175 г/м² соответственно, что соответствует требованиям, предъявляемым к пигментам. Как видно из таблицы, содержание ионов цинка в фильтрах не превышает 1 г/л, что позволяет сбрасывать их на очистку совместно с промывными сточными водами.

Таблица – Результаты осаждения ионов цинка из отработанных электролитов цинкования различных белорусских предприятий

Предприятие	Выход осадка на 1 л электролита, г	Остаточная концентрация ионов цинка в фильтрате, г/л	Степень извлечения Zn^{2+} , %
<i>$ZnCl_2 : Na_2CO_3 = 1:2$</i>			
ОАО «МЗАЛ»	126	1,3	98,15
ОАО «Амкодор»	50	0,75	97,44
ОАО «МТЗ»	31	0,28	98,32
<i>$ZnCl_2 : Na_3PO_4 = 1: 1,34$</i>			
ОАО «МЗАЛ»	150	0,98	98,61
ОАО «Амкодор»	66	0,45	98,46
ОАО «МТЗ»	36	0,098	99,41
<i>$ZnCl_2 : Na_2HPO_4 = 1: 1,995$</i>			
ОАО «МЗАЛ»	182	0,325	99,54
ОАО «Амкодор»	81	0,025	99,91
ОАО «МТЗ»	48	0,021	99,87

Получение пигментов на основе отработанных электролитов гальванического производства позволит решить проблему их утилизации и расширить сырьевую базу производства пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Урецкий, Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий, Брест, 2007, 407 с.
- 2 Способ очистки электролита хромирования от примесей катионов железа и меди: пат. 2433212 Российская Федерация, МПК С 25 D 21/18 / Д.Ю. Тураев; заявитель Д.Ю. Тураев – № 2009146961/02; заявл. 18.12.2009; опубл. 10.11.2011.
- 3 Крупник, С. М. Извлечение цинка из отработанного аммиакатно-хлоридного электролита цинкования методом мембранного электролиза / С.М. Крупник, И.М. Жарский, Е.М. Мороз, А.А. Черник // Теория и практика современных электрохимических производств, Санкт-Петербург, 2012, С. 58.

4 Ожередова М.А. Исследование кинетики осаждения катионов никеля (II) из отработанных растворов / Интегрированные технологии в промышленности, №3, 2008, С. 88-94.

5 Способ утилизации кислого отработанного раствора гальванического производства: пат. 2069240 Российская Федерация, МПК С 25 D 21/18 / Н.К. Рослякова, Р.С. Росляков; заявители Н.К. Рослякова, Р.С. Росляков – № 5039015/26; заявл. 20.04.1992; опубл. 20.11.1996 // 2006.

УДК 666.291.5

И.В. Пищ, проф., д-р техн. наук;
Н.А. Гвоздева, доц., канд. техн. наук
ngvozdeva@belstu.by (БГТУ, г.Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СИНТЕЗ ПИГМЕНТОВ СО СТРУКТУРОЙ ВОЛЛАСТОНИТА ДЛЯ ОКРАШИВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов. Для расширения палитры керамических пигментов, использования в качестве исходных компонентов недефицитных природных сырьевых материалов, снижения температуры синтеза нашли широкое применение природные сырьевые материалы, которые используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: корунд, циркон, перовскит, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов (Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда. Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200-1300°C) [1].

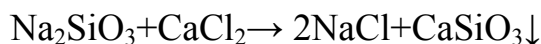
Природные материалы имеют ограниченную «ионную емкость» кристаллической структуры. Поэтому одним из перспективных направлений получения пигментов является гель-метод, позволяющий увеличить «ионную емкость» кристаллической структуры природных минералов. Используя гель-метод, можно добиться химической однородности многокомпонентных систем (на молекулярном уровне), высокой поверхностной энергии гелей и порошков, обеспечивающей снижение температуры синтеза и получения продуктов высокой чистоты [2].

Целью работы является изучение возможности синтеза окрашенного волластонита, введение которого в составы керамических масс позволит улучшить физико-химические свойства изделий и при-

дать им определенный цвет, а также разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов со структурой волластонита, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью.

Исследование возможности получения окрашенного волластонита по гель-технологии проводили с использованием растворов солей CaCl_2 (массовая доля растворенного вещества 15 %), $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ с массовой долей растворенного вещества 35%, жидкого натриевого стекла с последующей сушкой осадков и их термообработкой при температурах 600 и 900°C.

В основе процесса получения волластонита лежит реакция:



Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: светло-зеленого, зеленого, коричневого, синего, голубого цвета. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Цветовые характеристики пигментов в зависимости от вводимого иона-хромофора и температуры синтеза приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Цветовые характеристики пигментов в зависимости от состава и температуры термообработки

Окрашивающий ион	Температура обработки, °C	Координаты цветности		Длина волны, нм	Чистота тона, %
		x	y		
Ni^{2+}	600	0,320	0,433	550	50
Cr^{3+}		0,211	0,551	515	67
Fe^{3+}		0,413	0,386	590	52
Co^{2+}		0,134	0,258	485	68
Fe^{3+}	900	0,523	0,349	610	69
Co^{2+}		0,129	0,197	480	70
Ni^{2+}		0,311	0,479	550	60
Cr^{3+}		0,243	0,573	530	75

При визуальной оценке пигментов выбраны оптимальные составы, содержащие максимальное количество ионов-хромофров.

Методом рентгенофазового анализа установлены особенности фазообразования в полученных осадках. Анализ результатов рентгенофазового анализа показывает, что в осажденном пигменте присут-

ствуется большое количество рентгеноаморфной фазы, а также небольшое количество псевдоволластонита (CaSiO_3) и ранкинита ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$). Окраска пигментов обеспечивается за счет адсорбции ионов-хромофоров на поверхности образующихся кристаллических фаз и формирования небольших количеств ортосиликатов переходных металлов.

Повышение температуры термообработки до 600°C не приводит к значительному снижению количества рентгеноаморфной фазы, однако происходит разложение ранкинита и образование ортосиликат кальция (Ca_2SiO_4) и метахромида кальция $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$.

При дальнейшем повышении температуры обжига до 900°C количество рентгеноаморфной фазы уменьшается, однако в значительном количестве присутствует фаза кристобалита, что свидетельствует о кристаллизации его из аморфной фазы при данной температуре. Также образуются волластонит (CaSiO_3) и метахромит кальция $\text{Ca}(\text{CrO}_2)_2$, а также незначительное количество ортосиликатов кобальта (Co_2SiO_4) и никеля (Ni_2SiO_4), что, видимо, связано со сложными процессами фазообразования, протекающих в этом температурном интервале.

В результате проведенного исследования изучены особенности синтеза керамических пигментов с использованием гель-метода. Установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с видом и количеством формирующихся кристаллических фаз и цветовыми характеристиками исследуемых пигментов. Выявлено, что окраска пигментов осуществляется как за счет адсорбции ионов-хромофоров на поверхности образующихся кристаллических фаз, так и за счет образования ортосиликатов переходных металлов.

Установлены оптимальные составы пигментов с чистотой тона 50-69%, жаростойкостью $>1000^\circ\text{C}$; кислотостойкостью к раствору 1 н. HCl 99,1-99,2%.

Пигменты, полученные по гель-технологии, прошли успешную апробацию на ОАО «Керамин» и ОАО «Брестский комбинат строительных материалов». Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Пищ, И.В. Керамические пигменты: учеб. / И.В. Пищ, Г. Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.
- 2 Погребенков, В. М. Керамические пигменты на основе кальций-магниевого силиката / В. М. Погребенков, М. Б. Седельникова, В. И. Верещагин // Стекло и керамика. – 1996. – № 1–2. – С. 30–32.

Д.С. Гончарёнок, магистрант

Е.И. Кордикова, доц., канд. техн. наук

А. В. Спиглазов, доц., канд. техн. наук

kordikova@tut.by; deggii@mai.ru (БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ГАБАРИТНЫХ ИЗДЕЛИЙ (ОБЗОР)

В настоящее время для получения изделий из композиционных материалов (КМ) на основе термореактивных связующих используются различные способы формования. Это объясняется разнообразием свойств исходных компонентов композитов, заготовок, а также различными требованиями к прочности и другим параметрам изделий.

Наиболее простыми способами получения габаритных изделий являются контактное формование и метод напыления. Главные недостатки указанных технологий – длительность процесса и большое количество отходов. Суть современных процессов получения крупногабаритных изделий заключается в совмещении операций пропитки наполнителя связующим и формования детали, что приводит к сокращению временного цикла изготовления детали, уменьшения отходов, энерго-, ресурсо- и трудозатрат и, как следствие, удешевлению технологии. В настоящее время рассматривают три таких технологии: пропитка под давлением; инфузионная пропитка под вакуумом; пропитка пленочным связующим.

Пропитка под давлением (Resin Transfer Molding – RTM). Суть способа заключается в следующем: армирующий наполнитель в необходимом количестве укладывается в форму, которая далее герметизируется, и через дренажную систему под давлением в нее подается связующее [1, 2]. Процесс пропитки идет до тех пор, пока связующее не заполнит все свободное пространство формы (рисунок 1).

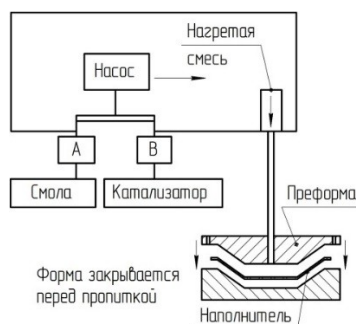


**Рисунок 1 – Схема процесса пропитки под давлением
(технология RTM)**

К преимуществам такого способа можно отнести: хорошие условия труда; возможность изготовления деталей сложной формы;

возможность использования трехосно-армированных наполнителей, относительно невысокая стоимость процесса.

Наряду с преимуществами имеются недостатки: длительность процесса; зависимость качества детали от правильности расположения трубок дренажной системы; конструктивная сложность и высокая стоимость оснастки.

Инфузионная пропитка под вакуумом (VacuumInfusion – VARTM). Технология инфузионной пропитки под вакуумом очень близка к технологии RTM [1]. Однако имеет ряд существенных отличий. Пропитка и формование детали происходит на открытой оснастке с закрепленным на ней вакуумным мешком (рисунок 2).

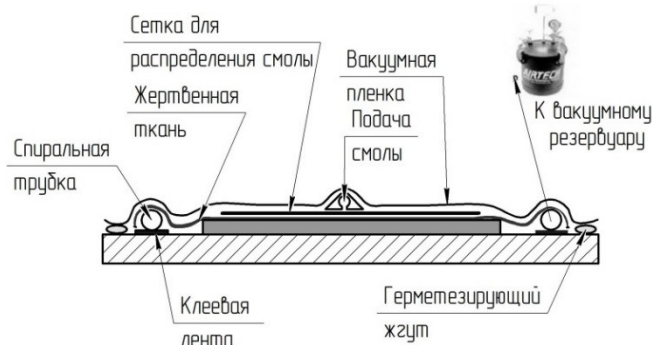


Рисунок 2 – Схема пропитки методом вакуумной инфузии

К основным недостаткам технологии вакуумной инфузии относятся: трудности воспроизводимости процесса, позволяющего получать детали со стабильными геометрическими и физико-механическими характеристиками. На толщину детали влияют только объем связующего, закачанного под вакуумный мешок. Контролировать и задавать количество связующего, поступающего в заготовку, довольно затруднительно, так как на сегодняшний день механизмы влияния на процесс пропитки наполнителя связующим при технологии вакуумной инфузии мало изучены. К недостаткам так же можно отнести ограничение реализуемого давления одной атмосферой. Тем не менее, в настоящее время технология вакуумной инфузии является главной альтернативой технологии контактного формования при изготовлении габаритных изделий различного назначения.

Пропитка пленочным связующим (ResinFilmInfusion- RFI). Помимо технологий пропитки под давлением и вакуумной инфузии применяется технология пропитки пленочными связующими. Технология RFI-пропитки наполнителя осуществляется не в продольном, а в поперечном направлении, что значительно сокращает путь, который необходимо преодолеть связующему, и время пропитки [1, 2]. Суть способа RFI заключается в следующем: на оснастку выкладываются слои армирующего наполнителя и связующего в виде пленки; формируется техно-

логический пакет; проводится режим формования в печи под действием вакуума или в автоклаве при избыточном давлении (рисунок 3).

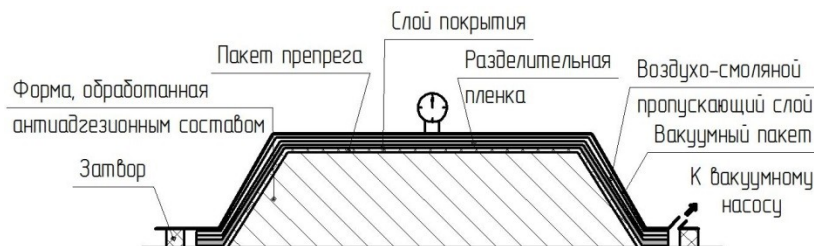


Рисунок 3 – Схема пропитки пленочным связующим (технология RFI)

На процесс пропитки армирующего наполнителя связующим в ходе процесса RFI влияет большое количество характеристик связующего и наполнителя. Одним из недостатков данной технологии являются достаточно жесткие требования к применяемому связующему по реологии.

Исходя из выше перечисленного перечня технологий наиболее приемлемыми, являются: пропитка под давлением (RTM) и инфузионная пропитка под вакуумом (VARTM). Для более детального сравнения представлены показатели технологичности и стоимостное сравнение всех широко распространенных методов формования крупногабаритных изделий в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели технологичности получения крупногабаритных изделий различными методами из волокнистых КМ [2, 3]

Показатель	Контактное формование	Пропитка под давлением (RTM)	Вакуумная инфузия (VARTM)	Пропитка пленочным связующим
1	2	3	4	5
Инвестиции	малые	умеренные	малые	большие
Объем выпуска	малый	средний	средний	большой
Трудоемкость	высокая	умеренная	умеренная	малая
Время цикла, мин	более 40	0,5–5 (помимо заготовок)	0,5–5	0,5–5
Содержание наполнителя / пор, об. %	10–35 / 2–3	40–80 / 0,5–2,0	40–80 / 0,5–1,5	40–80 / 0,5–1,5
Форма изделий	преимущественно плоская		сложная	
Площадь в плане, м ²	0,5–100	0,5–10	не ограничено	0,5–10
Толщина стенки, мм	2–10	2–5*	2–5*	2–8*
Наличие ребер и пазов	возможно			нежелательно
Наличие отверстий	ограничено	возможно		
Лицевая поверхность	с одной стороны	возможно с 2-х сторон	с одной стороны	

Сравнение методов формообразования изделий из КМ с полимерной матрицей в стоимостном выражении представлено в таблице 2.

Таблица 2 – Стоимостное сравнение методов формообразования изделий из КМ с полимерной матрицей [3]

Показатель	Контактное формование	Пропитка под давлением (RTM)	Вакуумная инфузия (VARTM)	Пропитка пленочным связующим
Типичное время цикла	5 ч	10–60 мин	10–60 мин	1 ч
Стоимость оборудования, \$ 1000	–	5–10	2–5	5–7
Стоимость оснастки, \$	100–500	300–1000	100–500	300–700
Стоимость продукта, производимого за цикл, \$	5–25	1–10	1–10	5–15
Стоимость продукта производимого за 1ч, \$	1,5	6–10	2–8	5–15

По приведенным выше данным можно говорить, что технология вакуумной инфузии имеет ряд преимуществ по сравнению с широко применяемыми методами. В частности, за счет возможности не приобретать дорогостоящего оборудования (формообразующей оснастки и подачи связующего), снижения отходов материала, а также однородности материала по объему (отсутствие воздушных включений) и более простого способа изготовления изделия (технологичности), что приводит к уменьшению их себестоимости.

ЛИТЕРАТУРА

1 Применение прямых методов формования при производстве крупногабаритных деталей из стеклопластиков./ В.А. Нелюб, Д.В. Гращенков// Электронный научный журнал «Химическая технология», т.13, №12, 2002г. – 13с.

2 Формообразование изделий из композиционных материалов: учеб. Пособие для студентов специальностей «Конструирование и производство изделий из композиционных материалов»./ В.П. Ставров.- Минск : БГТУ, 2006. – 482 с.

3 Чурсова Л.В., Душин М.И., Хрульков А.В. и др. Особенности технологии изготовления деталей из композиционных материалов методом пропитки под давлением. 7 Мат. Межотрасл. научно-технич. конф. «Композиционные материалы в авиакосмическом материаловедении», посвященная 100-летию со дня рождения А.Г. Туманова. 2009. С. 1S.

М. М. Шишковец¹, инженер-эколог,
Л. А. Шибека², доц., канд. хим. наук
(¹ОДО «ПромЭко», г. Гомель; ²БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СТЕКЛА

При производстве стекла образуются различные виды отходов, значительная часть которых представлена отходами, содержащими компоненты стекла. Уменьшить количество указанных отходов можно путем совершенствования технологических процессов производства стекла, а также путем вовлечения отходов в хозяйственный оборот в качестве вторичных материальных ресурсов.

В настоящее время на предприятиях стекольной промышленности в основном повторно используется чистый стеклобой. Другие отходы (в том числе шлам шлифовки, стеклобой с металлическими включениями, загрязненный стеклобой, отходы стекловолокон и др.) не используются и подлежат хранению или захоронению.

Цель работы – анализ направлений использования отходов производства стекла с оценкой возможности применения шлама шлифовки стекла при производстве бетона.

В качестве объекта исследований использовали шлам шлифовки стекла, образующийся на предприятиях по производству стекла. Данный вид отхода образуется после шлифовки и полировки стеклянной заготовки. По завершении указанных операций поверхность стеклянной заготовки промывают водой и образующийся стекольный шлам, содержащий смесь мелкодисперсных частиц стекла и воды, подают в отстойник для осаждения взвешенных частиц. Ежегодно на типовом предприятии по производству стекла образуется порядка 60 т/год шлама шлифовки стекла.

В соответствии с «Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь» [1] шлам шлифовки стекла относится к отходам третьего класса опасности. Данный отход производства имеет код 3161700 и относится к III блоку: «Отходы минерального происхождения», I группе: «Отходы минерального происхождения (исключая отходы металлов)», Д подгруппе: «Минеральные шламы».

Согласно проведенным в работе исследованиям установлено, что влажность шлама составляет 41,36%. Высокая влажность шлама обусловлена особенностями образования данного вида отхода и условиями его обезвоживания.

Известно, что состав шлама шлифовки стекла представлен следующими соединениями: SiO_2 – 73,55%; Al_2O_3 – 1,12%; Fe_2O_3 – 0,15%; CaO – 10,12%; MgO – 2,45%; Na_2O – 11,99%; K_2O – 0,41%; SO_3 –

0,21%. Сравнив состав шлама шлифовки стекла и стеклобоя, было установлено, что данные виды отходов производства стекла практически идентичны по составу. В связи с этим, можно предположить, что основные направления использования шлама шлифовки стекла могут быть аналогичны способам обращения со стеклобоем.

Проведенный анализ научно-технической литературы и патентной документации позволил выявить основные направления использования отходов стекла (рисунок 1).

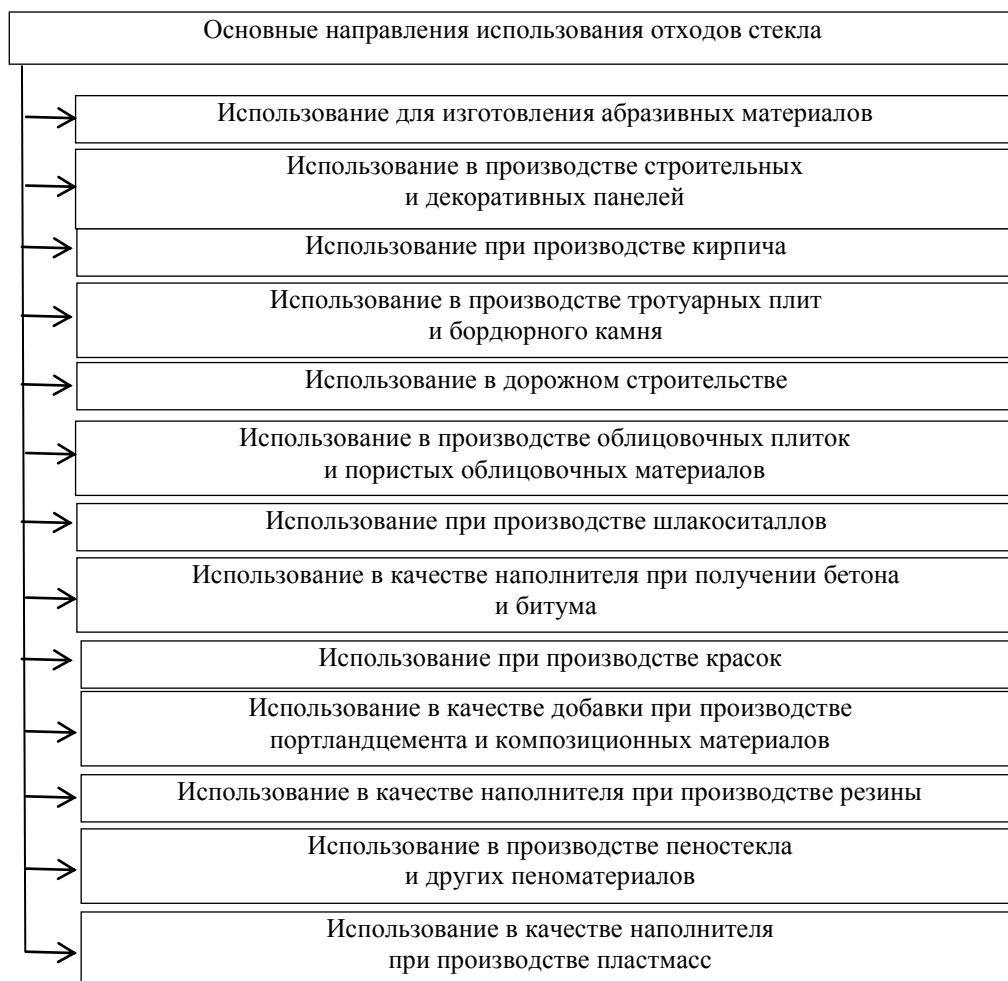


Рисунок 1 – Основные направления использования отходов стекла

Из рисунка видно, что основным направлением использования отходов стекла является производство строительных материалов.

В работе проведены исследования по изучению возможности применения шлама шлифовки стекла при производстве бетонных смесей. Шлам шлифовки стекла использовался при приготовлении шести замесов бетонной смеси, в каждом из которых производилась замена 1; 2,5; 5; 10; 15% песка эквивалентным количеством шлама. В качестве образца сравнения использовался образец, не содержащий шлам.

Приготовленные замесы были уложены в разборные стальные формы на 1 сутки и выдержаны при температуре 20 ± 2 °С. Затем образцы извлекали из стальных форм и хранили в течении 28 суток во влажных условиях (в камере нормального твердения при температуре 20 ± 2 °С и относительной влажности воздуха не менее 95%). Далее образцы испытывали на прочность при сжатии на гидравлическом прессе. По полученным значениям предела прочности образцов при сжатии проводили определение марки бетона согласно [2, 3]. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Проведенные исследования показали, что в зависимости от количества вводимого шлама шлифовки стекла в бетонную смесь изменяются прочностные характеристики бетона. Увеличение прочности образцов бетонной смеси по сравнению с образцом сравнения происходит при замене 2,5; 5 и 15% песка шламом шлифовки стекла. Регулируя количество добавляемого в бетонную смесь шлама шлифовки стекла можно получать бетон с различными прочностными характеристиками. Область применения получаемых классов (марок) бетона весьма обширна: от типовых сооружений до конструкций с высокими прочностными характеристиками строительного материала.

Таблица 1 – Направления использования полученных образцов бетонной смеси в зависимости от класса (марки) бетона по прочности на сжатие

Процент замены песка шламом в бетонной смеси	Предел прочности образцов при сжатии, МПа	Класс (марка) бетона по прочности на сжатие	Направления использования бетона
1	26,74	B20 (M250)	Использование при высотном монолитном строительстве, изготовлении бетонных лестниц, подпорных стен, площадок и т.д.
2,5	32,74	B25 (M350)	Применение для изготовления монолитных фундаментов, плит перекрытий, балок, колонн, ригелей, монолитных стен, емкостей бассейнов и иных конструкций; использование при высотном монолитном строительстве до 30 этажей.
5	45,75	B35 (M450)	Использование для изготовления конструкций с высокими прочностными свойствами материала: мостов, колонн, плотин, банковских хранилищ и т.д.
0	30,57	B22,5 (M300)	Изготовление фундаментов, лестниц, подпорных стен, площадок и т.д.; использование при монолитном строительстве до 10 этажей.
10	29,40		
15	32,43		

Максимальное значение предела прочности наблюдается для образца при замене 5% песка шламом шлифовки стекла. Для данного образца прочность при сжатии составляет 45,75 МПа, что соответствует бетону класса В35 (ближайшая марка бетона по прочности на сжатие М450). Бетон, указанной марки, используется там, где требуются высокие прочностные свойства материала (для изготовления мостовых конструкций, колонн, балок и т.д.).

Образец с заменой 1% песка шламом шлифовки стекла имеет наименьший класс бетона по прочности на сжатие – В20 (марка М250). Бетон данной марки используется при изготовлении бетонных лестниц, подпорных стен и т.д.

Таким образом, шлам шлифовки стекла может найти применение при производстве бетона. Реализация предлагаемого природоохранного мероприятия позволит: сберечь природные ресурсы (в том числе, песок, используемый при производстве бетона; топливо, затрачиваемое на работу карьерной техники при добыче песка, и др.), снизить воздействие производства стекла на компоненты окружающей среды (поскольку отход производства – шлам шлифовки стекла будет повторно вовлечен в хозяйственный оборот, не будет захораниваться на полигонах и загрязнять окружающую среду) и сэкономить денежные средства, затрачиваемые при покупке песка для производства бетона и уплате экологических платежей за хранение (захоронение) шлама шлифовки стекла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь №48 от 30.06.2009 г. – 47 с.
2. Соответствие класса бетона «В» и марки бетона [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа: <http://www.flevel.ru/normdocs/> – Дата доступа: 19.03.2015 г.
3. СНиП 2.03.01-84*. Бетонные и железобетонные конструкции. – НИИЖБ Госстроя СССР. – М: Госстрой СССР, 1989. – 18 с.

УДК 502.3:62

А.В. Гречаников, канд. техн. наук; А.П. Платонов, канд. техн. наук;
С.Г. Ковчур, д-р техн. наук; А.А. Трутнёв;
А.С. Ковчур, канд. техн. наук
grec_alex@tut.by (ВГТУ, г. Витебск)

ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА ПЛАСТИЧЕСКОГО ФОРМОВАНИЯ

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Решение этой актуальной народнохозяйственной проблемы предлагает разработку эффективных безотходных технологий за счёт комплексного использования сырья. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении продукции строительного назначения. Одно из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – их использование в производстве строительных материалов, что позволяет удовлетворить потребности в сырье до 40 %.

Для изготовления керамического кирпича полусухого прессования на ОАО «Обольский керамический завод» применяется глинистое сырьё месторождения «Заполье». Глинистая порода светло-коричневого цвета. Структура – крупнодисперсная, легко поддается дроблению, хорошо размокает в воде, бурно вскипает, обработанная 10 % раствором HCl. Керамический кирпич, изготовленный с использованием железосодержащих отходов, образующихся при водоподготовке на ТЭЦ, должен отвечать требованиям СТБ 1160–99.

Неорганические отходы теплоэлектроцентралей по своему химическому составу и техническим характеристикам близки к глинистому сырью и имеют ряд преимуществ (предварительная термическая обработка, повышенная дисперсность), их применение в производстве строительных материалов является одним из основных направлений снижения материалоёмкости этого многотоннажного производства. Для производства экспериментальной партии кирпича и проведения дальнейших исследований подготовлены два состава керамической массы (таблица 1). Керамическую массу готовили пластическим способом при влажности 18–20 %, из которой формовали кирпич, высушивали кирпич-сырец до влажности 8 %, затем обжигали при температуре 1050 °С.

Таблица 1 – Состав керамических масс

Компонент	Содержание компонентов, масс. %	
	состав 1	состав 2
Легкоплавкая глина	90	70
Неорганические отходы ТЭЦ	10	30

жительность сушки сырца. Кирпич, изготовленный с добавками шлама, обладает стабильной прочностью и высокой морозостойкостью. Он характеризуется высокой кислотостойкостью и низкой истираемостью.

Проведённые испытания сырья и керамического кирпича по показателям радиационной безопасности показали, что все образцы по проверенным показателям соответствуют ГОСТ 30108–94 «Материалы и изделия строительные. Определение удельной эффективной активности естественных радионуклидов».

Полученные образцы кирпича керамического рядового полнотелого одинарного пластического формования (опытного) по результатам проведённых испытаний соответствуют требованиям СТБ 1160-99 «Кирпич и камни керамические. Технические условия».

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Строительные материалы и технологии 54», договор № 313.

ЛИТЕРАТУРА

1. Платонов, А.П. Исследование свойств керамического кирпича, изготовленного с использованием промышленных отходов / А.П. Платонов, А.В. Гречаников, С.Г. Ковчур, А.А. Трутнёв // 48-я республиканская науч.-техн. конф. препод. и студ. : мат. докл., Т-2., Витебск, 24 апр. 2014 г. / Вит. гос. технол. ун-т. – Витебск, 2014. – С. 74 – 76.

2. Гречаников, А. В. Керамические строительные материалы с использованием неорганических отходов станций обезжелезивания и ТЭЦ / А. В. Гречаников, А. П. Платонов, С.Г. Ковчур // Инновации. Инвестиции. Перспективы : материалы междунар. форума, Витебск 19–20 марта 2015 г. – Витебск : Витебский областной центр маркетинга, 2015. – С. 61–62.

УДК 615.9:616-7; 615.099:616-7

С.Л. Лейнова, канд. хим. наук; С.Ф. Свирщевский, науч. сотр.;
Г.А. Соколик, канд. хим. наук; В.В. Понарядов, канд. физ-мат. наук
sokolikga@mail.ru (БГУ, г. Минск)

КОНТРОЛЬ ТОКСИЧНОСТИ ПРОДУКТОВ ГОРЕНИЯ ПРИ ОЦЕНКЕ КАЧЕСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Качество материалов, используемых при строительстве и отделке различных зданий, спортивных, учебных, культурных сооружений, вокзалов, аэропортов и других объектов массового пользования, должно соответствовать не только определенным физико-химическим характеристикам, но и обеспечивать безопасность для людей, в том числе, и пожарную, одним из важнейших показателей которой является токсичность продуктов горения. Особое внимание к данному пока-

зательно обусловлено тем, что причиной более 70 % смертельных случаев на пожарах является отравление продуктами горения. Контроль токсичности продуктов горения веществ и материалов, используемых в строительстве, предусмотрен различными международными и национальными стандартами [1-3].

Существующие на сегодняшний день методы не всегда позволяют оценить опасность материалов по токсичности продуктов горения оперативно и с малыми трудозатратами. На территории Республики Беларусь (а также России, Украины, Казахстана и некоторых других стран СНГ) определение показателя токсичности продуктов горения (H_{CL50}) проводится биологическим методом в соответствии с [2]. Биологический метод, представленный в данном документе и рекомендуемый для определения показателя токсичности продуктов горения полимерных материалов, длительный (около 3-х недель) и требует использования значительного количества подопытных животных (около 70 на одно испытание).

Сущность биологического метода определения показателя токсичности заключается в выявлении зависимости летального эффекта для подопытных животных газообразных продуктов горения, образующихся при сжигании исследуемого материала в камере сгорания при заданной плотности теплового потока, от массы материала, отнесенной к единице внутреннего объема установки. Полученный ряд значений зависимости летальности от относительной массы материала используется для расчета показателя токсичности.

Альтернативой биологическому может служить расчетно-экспериментальный метод, который позволит оценивать токсичность продуктов горения за существенно меньшие сроки, чем требует биологический метод, и без массового расходования подопытных животных.

Сущность расчетно-экспериментального метода заключается в расчетном определении ожидаемого токсического эффекта по полученным данным о составе газовой смеси. Показатель токсичности продуктов горения (H_{CL50p}) рассчитывают по формуле:

$$H_{CL50p} = \frac{m}{FED \cdot V}, \quad (1)$$

где m – масса образца, г; V – внутренний объем установки, m^3 ; FED – фракционная эффективная доза.

В БГУ были разработаны расчетно-экспериментальные методы определения токсичности продуктов горения, предназначенные для материалов, изготовленных на различной основе.

Неоспоримым преимуществом этих методов являются отказ от массового использования подопытных животных и малые сроки про-

ведения испытаний (3-5 дней). Существенное сокращение сроков испытаний имеет принципиальное значение в тех случаях, когда необходим быстрый контроль материалов по токсичности продуктов горения при выпуске новых изделий и отработке рецептуры и технологии их изготовления, при выходе продукции на рынок, при сдаче готовых строительных объектов.

В БГУ были разработаны расчетно-экспериментальные методы определения токсичности продуктов горения, предназначенные для следующих групп материалов:

1-я группа – материалы, изготовленные на основе целлюлозы, поликарбоната, полиэтилена, полистирола, полипропилена, поливинилацетата, полиуретана, полиамида, полиамидных и эпоксидных смол;

2-я группа – материалы, изготовленные на основе поливинилхлорида (профили, изделия профильные и изделия погонажные профильные);

3-я группа – напольные покрытия, изготовленные на основе поливинилхлорида (линолеумы однослойные и многослойные, с подосновой и без подосновы, напольные плитки, покрытия спортивные, сценические для железнодорожного и автомобильного транспорта);

4-я группа – материалы, изготовленные на основе гипсокартона (листы стандартные, влагостойкие, огнестойкие, влагоогнестойкие, ламинированные, перфорированные), гипсоволокна (листы), минеральной ваты и минерального волокна (плиты).

Методы разработаны с учетом состава анализируемых материалов и состава газовой смеси, образующейся при их термическом разложении. Состав газовой фазы определялся в соответствии с МВИ 3763-2011, разработанной в БГУ.

Результаты исследования состава газовой смеси, образующейся при термическом разложении материалов 4-й группы, показали, что ее токсичность определяется, главным образом, присутствием оксидов углерода; 2-й группы – присутствием оксидов углерода и хлористого водорода, 3-й группы – присутствием оксидов углерода, хлористого водорода, оксидов азота. При термическом разложении других изученных материалов (1-я группа) нами был обнаружен более сложный состав газовой фазы – в ней регистрировались практически все анализируемые компоненты, которые необходимо контролировать в соответствии с рекомендациями [3].

На основе экспериментальных данных о составе газовой фазы и о ее токсичности, определенной биологическим методом, для указанных четырех групп исследованных материалов были созданы модели для оценки FED, отражающие взаимосвязь между смертностью жи-

вотных и содержанием в газовой фазе основных токсичных и биологически активных компонентов. Данные расчетные модели и легли в основу разработанных методов.

В методе, предназначенном для определения токсичности продуктов горения материалов, входящих в 1-ю группу, для оценки показателя токсичности предлагается использовать расчетную модель, в которой при оценке фракционной эффективной дозы учитывается содержание в продуктах горения CO, CO₂, HCN, NO, NO₂, SO₂, HCl, HBr, HF, формальдегида и акролеина, а также концентрация O₂, и тот факт, что токсичность CO изменяется по мере возрастания содержания в газовой смеси CO₂ [4].

В методе, предназначенном для материалов 2-й группы, – содержание CO, CO₂, O₂ и HCl, а также изменение токсичности CO по мере изменения содержания в газовой смеси CO₂. Для материалов 3-й группы – помимо вышеперечисленных компонентов, учитывается содержание в образующейся газовой смеси оксидов азота.

В методе, предназначенном для материалов 4-й группы, в расчетной модели при оценке FED учитывается содержание CO, CO₂, O₂ и изменение токсичности CO по мере изменения содержания в газовой смеси CO₂.

В каждом из методов указаны рекомендуемые начальные значения исходной массы образцов и объема экспозиционной камеры, что существенно сокращает общее время, затрачиваемое на проведение испытаний.

Апробация методов показала, что доля совпадений результатов, полученных с помощью соответствующего расчетно-экспериментального метода, с результатами, полученными биологическим методом, составляет: для материалов первой группы от 70 до 100 %, для материалов 2-й, 3-й и 4-й групп 100 %.

Данные методы обеспечивают получение значений показателя токсичности максимально близких к значениям, полученным биологическим методом, при существенном сокращении времени проведения испытаний. Разработанные расчетные модели позволяют оценить показатели токсичности продуктов горения исследованных материалов при минимально возможном количестве контролируемых газов, что также сокращает трудозатраты и время проведения испытаний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Здания, строительные конструкции, материалы и изделия. Правила пожарно-технической классификации: ТКП 45-2.02-142-2011. – Введ. 01.01.12. – Минск: М-во архитектуры и строительства Республики Беларусь, 2011. – 25 с.

2. Система стандартов безопасности труда. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения: ГОСТ 12.1.044-89 (ИСО 4589-84). – Введ. 01.01.91. – Переиздание ноябрь 2011г. с Изменением № 1, утвержденным в июле 2000 г. – 104 с.

3. Estimation of the lethal toxic potency of fire effluents: ISO 13344:2004. – Введ. 15.10.04. – Switzerland: International Organization for Standardization, 2004. – 24 с.

4. Лейнова, С.Л. Расчетно-экспериментальный метод оценки токсичности продуктов горения полимерных материалов по составу газовой смеси / С.Л. Лейнова [и др.] // Сборник докладов VI международной научно-практической конференции «Чрезвычайные ситуации: предупреждение и ликвидация», 8-9 июня 2011 г., – Минск, 2011. – С. 185-190.

УДК 551.510

Н.С. Метельская¹, канд. физ.-мат. наук nata.miat@gmail.com

В.П. Кабашников¹, доц., д-р физ.-мат. наук
v.kabashnikov@dragon.bas-net.by

О.С. Залыгина², доц., канд. техн. наук zolha@tut.by

А.В. Норко^{1,2}, студ. teufelflox@mail.ru

(¹Институт физики НАН Беларуси, г. Минск, ²БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ВКЛАДА АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ В ПЛОТНОСТИ ВЫПАДЕНИЙ ПОДКИСЛЯЮЩИХ И ЭВТРОФИРУЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ТЕРРИТОРИИ БЕЛАРУСИ

Необходимым условием инновационного развития в промышленности является контроль выбросов загрязняющих веществ и мониторинг состояния окружающей среды. Одной из важных проблем, связанных с антропогенными выбросами в атмосферу, являются кислотные дожди. В составе кислотных выпадений преобладают окисленная сера, окисленный азот и восстановленный азот. Их прекурсорами являются диоксид серы, оксиды азота и аммиак. Кислотные осадки могут вести как к подкислению почвы (окисленные сера и азот), так и к эвтрофикации (азотосодержащие вещества). В поступление серо- и азотосодержащих соединений в атмосферу существенный вклад вносят предприятия химической промышленности.

Поступление в атмосферу Беларуси прекурсоров кислотных выпадений происходит как от местных источников, природных и антропогенных, так и вследствие трансграничного переноса. Оценка вклада

антропогенных источников в плотности выпадений подкисляющих и эвтрофирующих примесей на территории Беларуси может быть проведена с помощью моделирования.

Химико-транспортная модель GEOS-Chem [1, 2] позволяет рассчитывать перенос и трансформации атмосферных примесей в глобальном и региональном масштабах. Модель GEOS-Chem является коллективной собственностью научного сообщества её пользователей. Координируют разработку Гарвардский университет (США) и университет Дальхауз (Канада). Различными авторами были проведены многочисленные сопоставления результатов модельных расчётов с экспериментальными данными, которые показали хорошее совпадение.

Входными данными для модели GEOS-Chem являются базы данных поступления химических компонентов и аэрозолей в атмосферу и метеорологические данные. Результатом моделирования является распределение содержания атмосферных примесей в пространстве и времени. Ядро химического механизма включает взаимные превращения озона, оксидов азота и углеводородов. Рассматривается сухое и влажное осаждение примесей. Сухое осаждение зависит от типа подстилающей поверхности и метеорологических условий. Влажное удаление учитывает три основных механизма: удаление при конвективном подъёме влажного воздуха, внутриоблачное удаление примесей при образовании новых порций осадков и подоблачное вымывание примесей. При конвективном подъёме влажного воздуха образуются водяные капли, в которых растворяются газовые примеси. Концентрации большинства растворённых в капле газов находятся в равновесии с веществом вне капли и определяются законом Генри. Исключение составляют азотная кислота и аэрозоли, которые столь быстро поглощаются каплями воды, что лимитирующим фактором становится скорость подвода указанных веществ к капле. Внутриоблачное удаление примесей происходит за счёт превращения в осадки части воды, содержащейся в облаке. Подоблачное вымывание примесей представляет собой захват примесей летящими каплями. Этот механизм может действовать и внутри облака. Ниже облака возможно также испарение капель и выпуск части или всей примеси, содержащейся в капле, в воздух.

С помощью модели GEOS-Chem можно рассчитать сухие и влажные выпадения трёх групп веществ: окисленная сера, окисленный азот и восстановленный азот. Окисленная сера (SO_4^{2-}) включает сульфаты, в том числе сульфаты на поверхности морского солевого аэрозоля. Окисленный азот (NO_3^-) включает неорганические серосо-

державшие нитраты, неорганические нитраты на поверхности морского солевого аэрозоля и азотную кислоту. Восстановленный азот включает аммоний (NH_4^+).

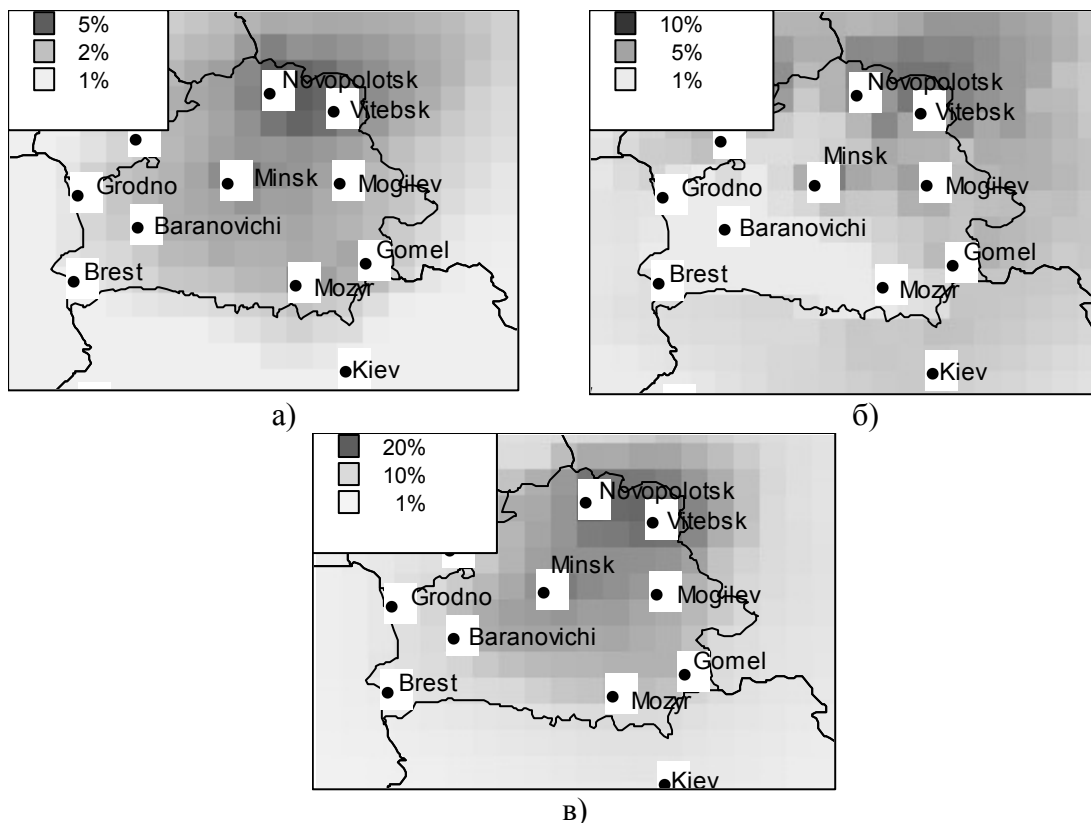
На основе регионального варианта модели GEOS-Chem нами рассчитаны плотности выпадений окисленной серы, окисленного и восстановленного азота со среднемесячным и среднегодовым усреднением за 2010–2012 годы. Как показали расчёты, больше всего выпадений имело место на восточной границе Беларуси; это объясняется тем, что там же выпадало больше всего осадков: влажное осаждение составляет более 90% общего количества выпадений. Сезонные вариации суммарной по площади Беларуси плотности выпадения серы и азота также коррелируют с осадками. Наибольшие плотности выпадения окисленной серы имеют место в летние месяцы и весной. Выпадения окисленного азота максимальны в летние месяцы. Выпадения аммония максимальны весной.

Для учёта вклада белорусских антропогенных источников контур Беларуси был моделирован ячейками европейской региональной модели, лежащими на границе Беларуси. Для ячеек, лежащих внутри контура, не учитывались антропогенные источники. Разность между значениями плотности выпадений, рассчитанными с учётом всех баз данных, и значениями, рассчитанными при исключённых антропогенных источниках, является оценкой вклада белорусских антропогенных источников в выпадения на территорию Беларуси.

На рисунке показан вклад (%) белорусских антропогенных источников в выпадениях окисленной серы, окисленного азота и восстановленного азота в регионе Беларуси (усреднение за 2010–2012 годы).

Как показали результаты моделирования, вклад белорусских антропогенных источников в выпадения не превышает 10% для окисленной серы и окисленного азота, 20% для восстановленного азота. Подавляющее большинство выпадений основных кислотных загрязнителей обусловлено трансграничным переносом и природными источниками.

Вклад белорусских антропогенных источников минимален на юго-западе республики и максимален на северо-востоке, что связано, скорее всего, с доминирующим направлением западных ветров и расположением белорусских источников. По-видимому, максимальный вклад дают источники, расположенные в Минске и Новополоцке.



а – окисленная сера; б – окисленный азот, в – восстановленный азот

Рисунок – Вклад (%) белорусских антропогенных источников в кислотные выпадения в регионе Беларуси в 2010–2012 годах

Как видно из результатов расчетов, существенную роль в выпадении кислотных осадков на территории Беларуси играет трансграничный перенос. Следовательно, уменьшение количества выпадающих примесей может быть достигнуто только объединёнными международными усилиями.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Global modeling of tropospheric chemistry with assimilated meteorology: Model description and evaluation / I. Bey [et al.] // J. Geophys. Res. – 2001. – Vol. 106. – P. 23073–23096.
- 2 GEOS-Chem Model [Electronic resource]. – Mode of access: <http://acmg.seas.harvard.edu/geos>.

УДК 502.3:62

Е.Т. Тимонова, канд. техн. наук; А.В. Гречаников, канд. техн. наук;
И.Ю. Семенчукова, канд. эконом. наук
vstu@vitebsk.by (ВГТУ, г. Витебск)

ВОПРОСЫ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ В ПАРАДИГМЕ ЭКОЛОГИЗАЦИИ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ПРОЦЕССА

В условиях современного состояния деградации природы становится очевидным, что достижения науки и техники, многочисленные совершенствования экологического законодательства и все мероприятия по охране окружающей среды и рациональному использованию природных ресурсов не в состоянии решить экологической проблемы без сознательной экологизированной деятельности специалистов, ответственных за индустриальное развитие общества. Кроме этого, сложная экологическая обстановка и низкий уровень экологического сознания населения диктуют необходимость более настойчивого совершенствования экологического образования и просвещения.

Преодолению этой ситуации может способствовать изменение в образовательной политике в сторону экологизации и гуманизации образования. Однако в целом эффективность образования в области окружающей среды остается недостаточно высокой и не удовлетворяет современным требованиям общества. Факторами, сдерживающих развитие обучения и воспитания в данном направлении, является низкий уровень готовности современного преподавателя к осуществлению образования в области окружающей среды, недостаточная подготовка педагогов в данном направлении, недостаточное учебно-методическое и материально-техническое обеспечение образовательной сферы.

Существуют две основные проблемы. С одной стороны, экология является междисциплинарной наукой. В основе экологических проблем лежат разнообразные причины, которые проявляются в различных физических, химических или биологических процессах. Учитывая многообразие и сложность данных причин, традиционные образовательные подходы определяют симптомы или предлагают способы уклонения от проблемы, но не дают ответ на вопрос, как предотвратить возникновение проблем. Вторая проблема заключается в методике преподавания экологического знания. «Очевидные» экологические проблемы в физической, химической и биологической форме вполне объяснимы при помощи естественнонаучного анализа – такой анализ является стандартным в системе научного образования. Проблема состоит в том, что это знание носит теоретический характер и не развивает практико-ориентированную компетентность. Практико-ориентированный подход в экологическом образовании реализуется

лишь тогда, когда определяются естественнонаучные основы экологических проблем в контексте профессиональной деятельности человека.

В целях преодоления существующих проблем в университетах Беларуси, России и Украины с 2014 года осуществляется совместный проект TEMPUS, поддерживаемый университетами-партнерами из стран Европейского Союза. Реализация цели проекта предполагается путем разработки дистанционных учебных курсов, которые позволяют обучению не зависеть от времени и места.

Для определения основных приоритетов деятельности университетом г. Бремен была разработана анкета для преподавателей и студентов по вопросам экологического образования и проведено анкетирование в университетах-партнерах по проекту.

В результате обработке анкет кураторами проекта из Университета Бремена установлено, что экологическое образование в профессиональной квалификации, должно обладать оперативным качеством и создавать условия для устойчивой профессиональной деятельности. Применение полученных знаний рассматривается равнозначно, как и сами знания. Совершенствование интегрированной в профессию способности к действию требует определенной дидактики и методики в процессе обучения. Практически все опрошенные согласились с тем, что

- экология как междисциплинарная дисциплина должна быть неотъемлемой частью общественно-политического образования;
- в современном обществе важно не только иметь экологические знания, но и уметь их придерживаться и правильно применять;
- в экологическом просвещении при подготовке преподавателей необходимо работать с конкретными примерами;
- в методику профессиональной подготовки должны быть введены концепты в области защиты окружающей среды, соответствующие каждой специальности, а также их понимание и навыки к применению.

С учётом итогов анкетирования группой университетов-партнеров из Беларуси в составе Витебского государственного технологического университета, Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины и Полесского государственного университета под руководством преподавателей УО «ВГТУ» разработаны программы:

- «Экологическое образование как базовая составляющая биосферосовместимой деятельности работников техносферы»;

– «Совершенствование экологического образования студентов технических специальностей на основе практико-ориентированного подхода».

Курсы разрабатываются для преподавателей экологических дисциплин в УССО, УПТО, УВО. Поскольку профессионально-экологическая компетентность будущих специалистов должна базироваться на интеграции знаний об окружающей среде и предмете профессиональной подготовки, то в целевые группы слушателей курсов включены также преподаватели социально-гуманитарных, общепрофессиональных и специальных дисциплин. Курсы позволят им пополнить свои знания или обсудить аспекты, посвященные проблемам взаимодействия общества и природы, возможности внедрения экологических знаний в преподаваемые ими курсы, современные методику и дидактику преподавания экологических дисциплин [2].



TE
MP
US



*Работа проведена в рамках проекта
543707-TEMPUS-1-2013-1-DE-TEMPUS-JPHES
“Ecological Education for Belarus, Russia
and Ukraina (EcoBRU)” (Экологическое образование
для Беларуси, России и Украины)*

ЛИТЕРАТУРА

1 Тимонова, Е.Т. Разработка концепции курсов по экологическому образованию в проекте TEMPUS EcoBRU / Тимонова Е.Т., Гречаников А.В., Семенчукова И.Ю. // Сборник материалов МНТК преподавателей и студентов УО «ВГТУ», Т-2 : Витебск 23.04.15. Витебск: ВГТУ, 2015. – С. 61 – 63.

2 Тимонова, Е.Т. Повышение квалификации преподавателей по вопросам экологизации образования / Тимонова Е.Т., Гречаников А.В., Семенчукова И.Ю. // Сборник материалов МНПК «Тенденции и перспективы создания региональных систем дополнительного образования взрослых» / УО «ВГТУ». — Витебск, 2015. – С. 149 – 152.

УДК 628.316:674.817

Е.Н. Кунцевич¹, магистрант, oos-14021993@yandex.ru

И.М. Грошев², доц., канд. техн. наук,

В.Н. Марцунь¹, доц., канд. техн. наук martsul@belstu.by
(¹ВГТУ, г. Минск; ²ОАО «Витебскдрев», г. Витебск)

ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ВЗВЕШЕННЫХ ВЕЩЕСТВ СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА МДФ

Очистка сточных вод производства древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ) является одной из проблем, от решения ко-

торой в значительной степени зависит величина воздействия на окружающую среду.

МДФ получают из размолотой до волокнистого состояния древесной щепы, предварительно подвергаемой пропариванию. Сточные воды представляют собой жидкость, удаляемую при уплотнении щепы, поступающей в пропарочную камеру, и характеризуются высокими значениями ХПК, БПК, содержания взвешенных веществ и сухого остатка. На состав сточных вод определенное влияние может оказывать предварительное пропаривание перед и предшествующая размолу обработка щепы острым паром при давлении 0,7 – 1,0 МПа и температуре 150 – 170°C в течение 3 – 6 минут. За это время щепа прогревается, происходит частичный гидролиз гемицеллюлоз, размягчение лигнина, расщепляются эфирные комплексы. Объем образующихся сточных вод относительно невелик и для предприятия производительностью 140000 м³ плит/год составляет 33600 м³/год (130-140 м³/сут). Однако ввиду высоких концентраций загрязняющих веществ, очистка данных сточных вод является одной из актуальнейших проблем этого производства [1].

Целью работы было определение основных показателей, характеризующих состав сточных вод для выбора решений по их очистке. Объектом исследований была сточная вода, образующаяся при производстве МДФ на ОАО «Витебскдрев».

Сырьем для производства МДФ на данном предприятии служит древесина лиственных пород в следующем соотношении: ольха – 20%, береза – 25%, осина – 55%. Сырье древесное технологическое поступает в виде круглого леса длиной 2,5 – 6,0 м. Перед измельчением сырьё подвергается окорке. Остаточное количество коры на древесине не должно превышать 5% от объема коры. После измельчения на барабанной дробилке щепа характеризуется следующими параметрами: угол среза – 30 – 60 град, толщина – не более 5 мм, длина – 15 – 30 мм, ширина – 5 – 25 мм, массовая доля гнили – не более 5%, массовая доля минеральных примесей – не более 1%.

Процесс получения волокна из щепы включает в себя предварительное пропаривание в коническом силосе при атмосферном давлении и температуре 80-90°C, пропарку в варочном котле и дефибрирование. Из конического силоса щепа подаётся в шнековый питатель, который формирует из щепы путем сжатия пробку, предотвращающую выход пара, и непрерывно подает ее в варочный котёл, где поддерживается давление насыщенного пара 1,0 МПа. Отжатая вода выводится через отверстия в кожухе шнекового питателя.

При выполнении работы использовались следующие методики: определение содержания взвешенных веществ, сухого и прокаленного

остатков – гравиметрическим методом, ХПК – бихроматным методом [2], содержание углеводов в пересчете на глюкозу – фенол-серноокислотным методом [3]. В работе также был исследован состав грубодисперсных примесей, содержащихся в стоке производства МДФ. Для этого производился отбор проб воды непосредственно от размольного оборудования (рафинера Andritz 45/49-1CP) и проб воды, прошедшей механическую очистку от грубодисперсных примесей на барабанной решетке с прозорами, имеющими размеры 1,25 мм. Вода подвергалась фильтрации через капроновое сито (ткань арт. 73к с размером пор 93 мкм), осадок с сита переносили на чашку Петри, высушивали до воздушно-сухого состояния на протяжении 4 суток и вводили в устройство высокочастотной вибрации IMAL FiberCam 100, распределяющее взвесь по фракциям, которые автоматически взвешиваются и формируется процентное отношение фракции к общей массе взвеси.

Отбор проб сточных вод для определения их характеристик производился также непосредственно от рафинера Andritz 45/49-1CP и после стадии механической очистки. Для сравнения был проанализирован сток, отобранный от размольного оборудования (дефибратора RT-70) цеха производства ДВП мокрым способом на ОАО «Витебскдрев». Условия образования стоков в обоих случаях сходны, за исключением того, что при получении ДВП мокрым способом сырье не окисляется и подвергается гидромойке. В данном случае в качестве сырья использовалась древесина лиственных (70%) и хвойных (30%) пород. Полученные данные представлены в таблице.

Таблица – Состав сточных вод, удаляемых от установок размола щепы в производстве ДВП мокрым способом и МДФ

Показатель	ДВП мокрый способ	Сточные воды МДФ	
		без механической очистки	после механической очистки
ХПК, мг О ₂ /л	13500	–	9910
Содержание сухого остатка, мг/л	11000	9570	7950
Содержание взвешенных веществ, мг/л	6480	6770	4000
Углеводы в пересчете на глюкозу, мг/л	1319	–	396,7
Остаток после прокаливании, мг/л	938	613	583

Как видно из таблицы, все сточные воды характеризуются значительным содержанием взвешенных веществ, ХПК, сухого остатка, представленного в основном органическими веществами, что требует использования специальных методов очистки. Очистка предполагает обязательную стадию удаления взвешенных веществ. Для выбора ме-

тогда удаления взвешенных веществ необходима информация об их дисперсном составе.

Результаты определения фракционного состава грубодисперсных примесей, содержащихся в стоках МДФ, представлены на рис. 1 и рис. 2.

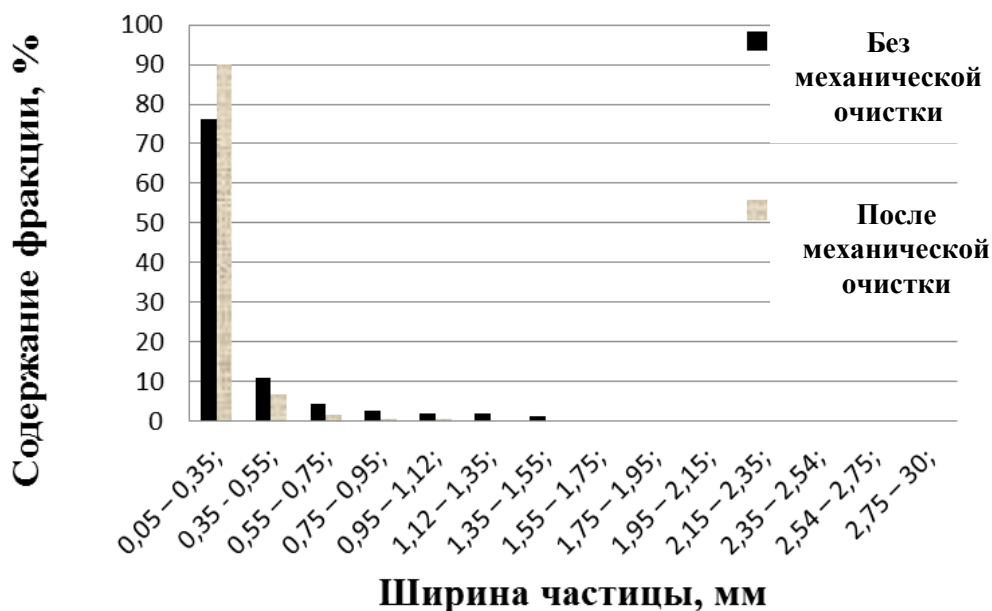


Рисунок 1 – Распределение фракций по ширине частиц

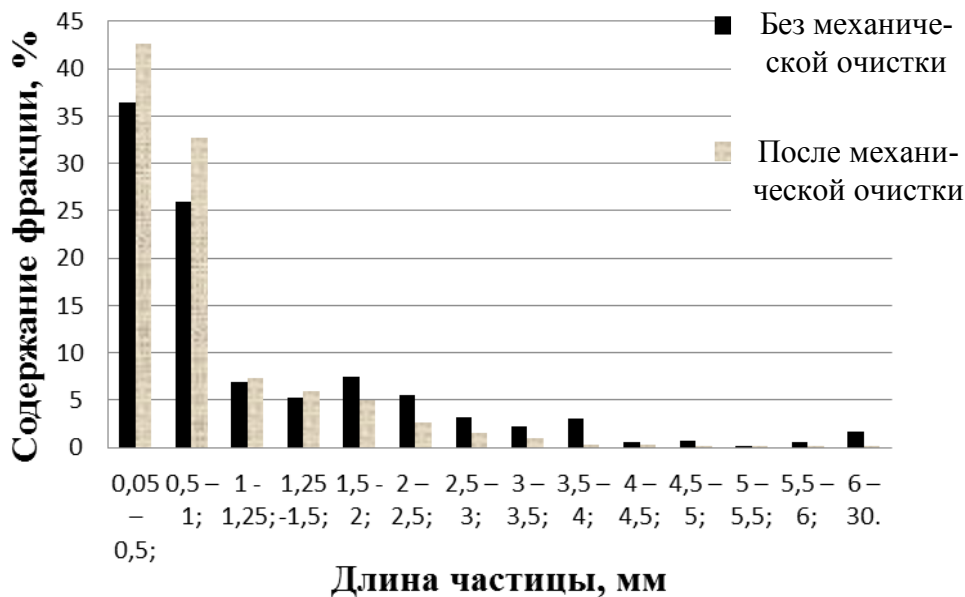


Рисунок 2 – Распределение фракций по длине частиц

Взвешенные вещества, содержащиеся в исследуемых сточных водах, имеют в основном продолговатую форму, отношение длина: ширина составляет до 4:1 для стока без механической очистки и до 6:1 для стока после механической очистки.

В наибольшем количестве в составе взвешенных веществ представлены фракции 0,05 – 0,5 и 0,5 – 1 мм по длине и 0,05 – 0,35 мм по ширине. Для удаления взвешенных веществ из сточных вод производства МДФ целесообразно использовать сита с размерами пор не более 50 мкм.

Результаты проведенных исследований могут быть использованы при выборе проектных решений по очистке сточных вод, в частности, в области очистки от взвешенных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьева, Т.В. Технология производства древесноволокнистых плит: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по специальности «Химическая технология переработки древесины» // – Минск: БГТУ, 2013. – 184 с.
2. Лурье, Ю. Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод // – Москва: Химия, 1984. – 448 с.
3. Арончик, Б. М. Химия древесины. // – Рига: «Зинатне», 1975. №15. С. 37.

СЕКЦИЯ
ТЕХНОЛОГИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ?
ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ

Председатель – зав. кафедрой процессов и аппаратов
химических производств, д-р техн. наук
Левданский Александр Эдуардович

Секретарь – доцент, канд. техн. наук
Мисюля Дмитрий Иванович

А. И. Ершов, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

50-ЛЕТНИЙ ЮБИЛЕЙ КАФЕДРЫ «ПРОЦЕССЫ И АППАРАТЫ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ» (ПиАХП) БГТУ

Кафедра «Процессы и аппараты химических производств» была основана в Белорусском технологическом институте им. С.М.Кирова (в настоящее время Белорусский государственный технологический университет) в 1965 г. (приказ № 1250 от 24 сентября). Создание ее диктовалось важными причинами государственного значения. Во-первых, на территории Белоруссии в тот период проводилось бурное строительство крупных химических предприятий по производству волокон и пластмасс в Могилеве, Гродно, Светлогорске, Борисове, Новополоцке, по выпуску минеральных удобрений в Гомеле, Гродно, Солигорске, по изготовлению шин и резино-технических изделий в Бобруйске, Борисове, а также лаков и красок в Лиде, многих других органических и неорганических продуктов.

Для строительства и технического обслуживания этих предприятий срочно требовались квалифицированные кадры рабочих, техников, инженеров и ученых. На первоначальной стадии данный вопрос решался путем приезда специалистов из других регионов Советского Союза. Однако координальное решение проблемы заключалось в создании республиканских учебных заведений (ПТУ, техникумов, ВУЗов) и организации в них подготовки своих местных кадров.

Благодаря взвешенному подходу руководящих органов и заинтересованных организаций Республики в 60-х годах прошлого века была начата подготовка инженеров по химической технологии, технике и автоматизации в БГТУ.

О стадиях формирования кафедры ПиАХП подробно описано в публикации [1], посвященной 40-летию. Поэтому в статье ограничимся ролью и задачами дисциплин, преподаваемых на кафедре, а также перечислим мероприятия, проведенные за последнее десятилетие.

Необходимо подчеркнуть, что дисциплина «Процессы и аппараты химической технологии» является базовой в инженерной подготовке студентов, специализирующихся для работы в химической и смежных с ней отраслях промышленности, и имеет определяющее значение на стадии приобретения квалификации. Она базируется на фундаментальных законах физики, химии, механики и служит связующим звеном теоретических и прикладных знаний в химической технологии и технике. В лекционном курсе студентам излагаются физико-химические закономерности протекания процессов, общие для любой химической технологии, а также рассматриваются принципы устройства и методы

расчета аппаратов и машин для их проведения. На практических занятиях внимание уделяется приобретению навыков в решении прикладных инженерных задач. На лабораторных занятиях изучаются важнейшие характеристики типовых процессов и аппаратов, а также влияние различных факторов на технико-экономические показатели работы промышленных установок. Становление лабораторной базы осуществлялось на кафедре одновременно с формированием преподавательского состава и решением других организационных вопросов.

При этом традиционный путь создания учебных установок в ЛТИ им. Ленсовета, МХТИ им. Д. И. Менделеева и др. вузах, включающих промышленное оборудование, приводил при большом числе поточных групп студентов к значительному потреблению реактивов, энергии и не совсем оправдывал себя в методическом плане. С другой стороны постановка опытов в посуде, изготовленной из лабораторного стекла, не воспроизводила реальности протекания процессов в типовых аппаратах и машинах. На основе сравнительного анализа наиболее рациональной была принята организация лабораторного практикума на модельных установках, позволяющих при соблюдении условий масштабного перехода и экономных расходах сред фиксировать истинные рабочие параметры технологических процессов с учетом конструктивных особенностей оборудования.

При выборе оптимального варианта дискуссионно решался вопрос основополагающего принципа постановки лабораторных работ – по аппаратурному или процессуальному признаку. Согласно практическому опыту основные технологические процессы устойчивы и долговечны, а оборудование непрерывно совершенствуется и реконструируется. Исходя из этого, в основу большинства лабораторных работ положен не аппаратурный, а процессуальный признак, учитывающий кинетическое состояние системы и движущую силу процесса.

Курсовое проектирование является заключительной стадией в освоении дисциплины ПиАХТ и преследует своей целью закрепление и расширение знаний по теоретическому курсу, самостоятельное освоение методик инженерного расчета и конструирования в преддверии дипломного проектирования. С учетом определяющей роли указанной дисциплины в подготовке инженеров химико-технологического профиля и осуществлялось как формирование, так и дальнейшее развитие кафедры ПиАХП за последние десять лет.

Приоритетным направлением в ее деятельности на данной стадии являлась подготовка и издание учебно-методических пособий на белорусском и русском языках. В 2006 г. вышел из печати учебник по процессам и аппаратам химической технологии (часть 2) [2], а также сборник примеров и задач (часть 1) [3]. В 2008 г. опубликован лабора-

торный практикум по ПиАХТ [4]. В 2011 г. издано учебно-методическое пособие [5] в качестве руководства по изучению теоретического курса дисциплины «Процессы и аппараты химической технологии» совместно со сборником контрольных заданий. В 2013 г. вышел из печати сборник примеров и задач (часть 2) [6], а в 2014 г. – учебно-методическое пособие по курсовому проектированию [7].

Учебно-педагогическая деятельность неразрывно связана с научной, выполняемой по ГБ 32-11 «Исследование и разработка новых технических решений по интенсификации процессов тепломассообмена, разделения и смешения многофазных систем, а также методов расчета аппаратов и их оптимизации» и по ХД № 13-432 «Провести исследования, разработать конструкцию аппарата подачи острого пара для стабилизации температурного режима на стадии растворения сильвинитовой руды в первом растворителе». К выполнению исследований привлекаются аспиранты и студенты. По результатам исследований публикуются статьи, доклады, оформляются заявки на изобретения и получено более 15 патентов. В 2011 г. защитил кандидатскую диссертацию Мисюля Д.И. Завершает работу над диссертацией аспирант Опимах Е.В. Высшей аттестационной комиссией присвоены звания доцентов преподавателям кафедры Вилькоцкому А. И. и Кузьмину В. В.

Установлены международные связи с Южно-Казахстанским государственным университетом им. М.Ауэзова, Варшавской политехникой.

С 12 ноября по 11 декабря 2012 г. д.т.н., доц. Левданским А.Э. на базе кафедры «Технологические машины и оборудование» ЮКТУ прочитаны лекции по дисциплине «Современные методы в измельчении твердых материалов» (SMITM 6306) (45 час., а также лекции по дисциплине «Перспективы развития методов классификации зернистых материалов» (PRMKZM 6207) (15 час.). Он принял участие в международной НПК «Ауэзовские чтения – 11: Казахстан на пути к обществу знаний: инновационные направления развития науки, образования и культуры» и выступил с докладами. Затем Левданским А.Э. с 28 апреля по 10 мая 2014 г. были прочитаны лекции (30 час.) на тему «Рециклинг полимерных материалов».

В декабре 2013 г. для ознакомления с материальной базой и кадровым потенциалом кафедру ПиАХП БГТУ посетили представители ЮКТУ д.т.н., проф. Корганбаев Б.Н., д.т.н., проф. Волненко А.А.

В марте 2014 года на кафедре ПиАХП БГТУ проходили стажировку магистранты Сарбасов А., Кардыкулова А., Марзакулова А., Абдуллаев А., Мавиди Л., Торский А., Байгутов Н. В сентябре 20014 года с лекциями по результатам исследований в области массообменных процессов находился в БГТУ заведующий кафедрой «Технологические машины и оборудование» ЮКТУ д.т.н., проф. Волненко А.А.

В Варшавской политехнике на факультете химической инженерии в ноябре 2014 г. проходил стажировку и повысил квалификацию доц. Вилькоцкий А.И. Достигнута договоренность об ответном визите сотрудников вышеназванного факультета.

В целом свой 50-летний юбилей коллектив кафедры ПиАХП встречает активным участием во всех сферах деятельности и вносит достойный вклад в дело подготовки инженерных и научно-педагогических кадров в составе Белорусского государственного технологического университета.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ершов, А. И. 40 лет кафедре «Процессы и аппараты химических производств» (ПиАХП) БГТУ / Труды БГТУ. Сер. III. – Минск: БГТУ. – 2005. – Вып. XIII. – С. 122–130.

2 Маркаў, У. А. Працэсы і апараты хімічнай тэхналогіі. У 2 ч. Ч. 2. Цеплавая і масаабменная працэсы / У. А. Маркаў. – Минск: БДТУ, 2006.

3 Сборник примеров и задач по процессам и аппаратам химической технологии. Часть I. Техническая гидравлика. Гидромеханические процессы: учеб. пособие для студентов химико-технологических и химико-экономических специальностей / А. А. Боровик, С. К. Протасов, В. А. Марков. – Минск: БГТУ, 2006. – 332 с.

4 Працэсы і апараты хімічнай тэхналогіі. Практыкум: вучэб. дапаможнік для студэнтаў хіміка-тэхналагічных спецыяльнасцей / В.А.Марков, С.К.Протасов, А.А.Боровик. – Мінск: БДТУ, 2008. – 210 с.

5 Процессы и аппараты химической технологии: Учебно-методическое пособие для студентов специальностей 1-48 01 01, 1-48 01 02, 1-48 01 04, 1-48 02 01 / Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, А. И. Вилькоцкий. – Минск: БГТУ, 2011. – 426 с.

6 Процессы и аппараты в химической технологии. Сборник примеров и задач. В 2 ч. Ч. 2. Тепловые процессы: учеб. пособие для студентов ВУов по химико-технологическим специальностям / А. А. Боровик, С. К. Протасов. – Минск: БГТУ, 2013. – 419 с.

7 Процессы и аппараты химической технологии. Расчет и проектирование массообменных аппаратов: учебное пособие для студентов учреждений высшего образования по химико-технологическим специальностям / Д. Г. Калишук, Н. П. Саевич, А. И. Вилькоцкий, А. Э. Левданский. – Минск: БГТУ, 2014 – 498 с.

С.К. Протасов, доц., канд. техн. наук;
А.А. Боровик, доц., канд. техн. наук,
А.И. Вилькоцкий, доц., канд. техн. наук
Protacov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

СУШКА СИЛИКАГЕЛЯ ГОРЯЧИМ ВОЗДУХОМ

Конвективная сушка представляет собой суммарный процесс тепло- и массообмена. Сушильный агент передает свою теплоту высушиваемому материалу за счет конвекции. Влажный материал нагревается и влага под воздействием теплоты перемещается из глубины материала к его поверхности. Затем влага испаряется с поверхности и сушильный агент и вместе с ним отводится из зоны сушки.

Скорость процесса сушки зависит от внутренней структуры материала, его теплофизических свойств, размеров, формы и состояния внешней поверхности. Кроме этого она зависит и от параметров сушильного агента – температуры, влагосодержания и скорости движения относительно материала.

В процессе сушки материалов выделяют следующие периоды сушки: период прогрева материала; период постоянной скорости сушки (первый период сушки); период падающей скорости сушки (второй период).

В период прогрева подводимая к материалу теплота затрачивается на его прогрев до температуры мокрого термометра и на частичное испарение влаги. Время прогрева по сравнению с другими периодами незначительно.

После прогрева наступает период постоянной скорости сушки. В этом периоде вся теплота, подводимая к материалу, затрачивается на испарение влаги. Температура материала остается постоянной и равной температуре мокрого термометра, а скорость сушки максимальна и зависит в основном от параметров сушильного агента (внешних условий).

Во втором периоде сушки скорость процесса испарения влаги уменьшается, потому что влагосодержание материала у поверхности испарения снижается. Замедляется испарение влаги с поверхности материала, его температура повышается и приближается к температуре сушильного агента [1].

Исследование процесса сушки можно проводить исходя из анализа движения влаги внутри материала (внутренняя задача). Однако механизм перемещения влаги внутри материала довольно сложный, поэтому его редко используют. Для решения технических проблем чаще всего используют параметры сушильного агента (внешняя задача).

В период постоянной скорости сушки перенос влаги к поверхности испарения внутри материала практически не влияет на процесс массопередачи. Основное сопротивление сосредоточено в газовой фазе. Коэффициент массопередачи заменяют в расчетах на коэффициент массоотдачи. При постоянной скорости сушки тепловой поток, поступающий к материалу от сушильного агента, затрачивается только на испарение влаги. Поэтому интенсивность процесса сушки определяется количеством подводимой теплоты, а скорость сушки максимальна и зависит от внешних условий.

На практике коэффициент массоотдачи определяют экспериментально для различных конструкций аппаратов и конкретных материалов при заданных параметра сушильного агента.

Опытные данные обрабатывают в виде зависимости критерия Нуссельта от критериев Рейнольдса и Прандтля [2].

Зернистые материалы разделяют на капиллярно-пористые, коллоидные и коллоидные капиллярно-пористые. В капиллярно-пористых влага связана капиллярными силами. В процессе сушки такие материалы становятся хрупкими, легко разрушаются, образуя мелкие частицы, которые уносятся сушильным агентом. В таких случаях применяют сушку зернистого материала с неподвижным слоем, через который проходит (фильтруется) сушильный агент. Гидродинамическая картина движения сушильного агента через слой зернистого материала довольно сложная. Каналы, образованные пустотами между частицами, изменяют по высоте слоя свое направление и площадь поперечного сечения. Скорость сушильного агента все время меняется. Турбулизация потока сушильного агента развивается при значительно меньших значениях критерия Рейнольдса, чем в прямых каналах. Так ламинарный режим существует при значениях критерия Рейнольдса меньше 50, а автомодельный турбулентный режим наступает при Рейнольдсе более 7000 [3].

Рассмотрим сушку влажного силикагеля нагретым воздухом, который продувается снизу вверх через неподвижный слой материала. Температура t_1 и относительная влажность ϕ_1 нагретого воздуха на входе в слой постоянные. Размер зерен силикагеля имеет малую величину, потому распределение влагосодержания внутри частиц будет близкая к равновесному за счет их большой удельной поверхности. Будем рассматривать удаление влаги при сушке в первом периоде, когда скорость сушки и все остальные параметры не меняются во времени. Давление паров воды над материалом будет равно давлению насыщенных паров чистой воды, а силикагель будет иметь температуру мокрого термометра t_m , которая соответствует данному состоянию нагретого воздуха. В этом случае количество испаренной влаги будет

пропорционально количеству подведенной воздухом теплоты к поверхности частиц.

Запишем уравнение массоотдачи

$$M = \beta_V \cdot V \cdot \Delta x_{cp}, \quad (1)$$

где M – массовый расход влаги, кг/с; β_V – объемный коэффициент массоотдачи, кг/(м³·с); V – объем слоя частиц, м³; $\Delta x_{cp} = \frac{\Delta x_n + \Delta x_k}{2}$

$= x^* - x_k$; $\Delta x_n = x^* - x_n$; x^* , x_n , x_k – влагосодержание сушильного агента при полном насыщении, на входе и на выходе из слоя соответственно, кг/кг с. в.

Массовый расход влаги выразим из уравнения материального баланса

$$M = G (x_k - x_n), \quad (2)$$

где G – массовый расход сушильного агента, кг/с.

Приравняем правые части уравнений (1) и (2)

$$\beta_V \cdot V \cdot \Delta x_{cp} = G (x_k - x_n). \quad (3)$$

Выразим из уравнения (3) коэффициент массоотдачи

$$\beta_V = \frac{G}{V} \cdot \frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}} \quad (4)$$

Заменим объем V на произведение $V = S \cdot H$, где S – площадь сечения сушилки, м²; H – высота слоя, м. Получим

$$\beta_V = \frac{G}{S \cdot H} \cdot \frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}}, \quad (5)$$

где $\frac{G}{S} = u$ – массовая скорость сушильного агента, кг/(м²·с);

$\frac{x_k - x_n}{\Delta x_{cp}} = n$ – число единиц переноса.

Тогда зависимость для определения коэффициента массоотдачи приобретает вид

$$\beta_V = \frac{u}{H} \cdot n. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет экспериментально определить коэффициент массоотдачи в период постоянной скорости сушки с учетом гидродинамических режимов процесса.

Эксперименты по определению коэффициента массоотдачи проводили в конвективной сушилке, в которой слой неподвижного силикагеля продували снизу нагретым воздухом. При этом измеряли тер-

могигрометрами температуру и относительную влажность воздуха на входе и на выходе из слоя. Диаметр сушилки составлял 0,064 м. Для эксперимента использовали окрашенный силикагель с диаметром частиц от 2 до 3 мм. Высота слоя материала составляла 0,08 м. Температуру горячего воздуха на входе в слой поддерживали около 60°C, а влагосодержание – 0,006 кг/кг с. в. Изменяли величину массовой скорости в пределах от 0,2 до 0,7 кг/(м²·с).

В результате обработки опытных данных были получены критериальные уравнения

$$Nu_d = \dots \quad \text{при } 20 < Re < 50$$

и

$$Nu_d = \dots \quad \text{при } 50 < Re < 80,$$

где $Nu_d = \frac{\alpha \cdot d_{\text{ч}}}{D \cdot \rho}$ – диффузионный критерий Нуссельта; β_V – объемный коэффициент теплоотдачи, кг/(м³·с); $d_{\text{ч}}$ – диаметр частиц, м; D – коэффициент диффузии, м²/с; a – удельная поверхность частиц, м²/м³; ρ – плотность воздуха, кг/м³; $Re = \frac{a \cdot \mu}{\dots}$ – критерий Рейнольдса; μ –

динамический коэффициент вязкости воздуха, Па·с; $Pr = \frac{\dots}{\rho \cdot \dots}$ – диффузионный критерий Прандтля.

ЛИТЕРАТУРА

1 Лыков М.В. Сушка в химической промышленности. М.: Химия, 1970 – 432 с.

2 Плановский А.Н., Муштаев В.И., Ульянов В.М. Сушка дисперсных материалов в химической промышленности. – М.: Химия, 1979. – 288 с.

3 Дытнерский Ю.И. Процессы и аппараты химической технологии: Учебник для вузов. Изд. 2-е. В 2-х кн. Часть 1. Теоретические основы процессов химической технологии. Гидромеханические и тепловые процессы и аппараты. – М.: Химия, 1995. – 400 с.

ВЫСОКОНАПОРНЫЙ РАДИАЛЬНЫЙ НАГНЕТАТЕЛЬ

Для достижения высокого напора в радиальном нагнетателе с одним колесом необходимо иметь большое значение окружной скорости u . Однако окружная скорость ограничена условиями прочности колес и кавитацией: для чугунных колес она не должна превышать 40, а для стальных легированных – 300 м/с. В специальных конструкциях транспортных нагнетателей для колес из легких сплавов высокой прочности допускаются окружные скорости до 500 м/с [1]. В насосах, подающих воду и технические жидкости скорость вращения, а, следовательно, и напор лимитируется обычно условиями возникновения кавитации.

Для создания высоких давлений жидкости или газа центробежные машины с одним рабочим колесом оказываются непригодными и их замещают многоступенчатыми. При последовательном включении колес напоры, создаваемые ими, складываются так, что полный напор машины равен сумме напоров отдельных ступеней. В большинстве случаев при подаче несжимаемых жидкостей геометрические размеры всех ступеней одинаковы, и поэтому полный напор такой машины равен напору одной ступени, умноженному на число ступеней машины. При выходе из направляющего лопаточного устройства первой ступени поток обладает значительными тангенциальными составляющими абсолютной скорости, т. е. он закручен относительно оси машины. Если такой поток будет подведен к лопастям рабочего колеса второй ступени машины, то здесь он сможет получить приращение энергии, обусловленное лишь разностью окружных скоростей выхода и входа. В связи с этим после каждой ступени устанавливают направляющие аппараты для устранения закручивания потока с целью эффективной передачи энергии потоку в последующую ступень машины.

Известно [2–4], что скорости движения среды в рабочем колесе радиального нагнетателя (рисунок 1) и развиваемое давление (рисунок 2) в значительной степени зависят от угла наклона лопастей. В частности, тангенциальная скорость движения среды v_{2u} в направлении окружной скорости u_2 на выходе из колеса под действием лопастей, а также радиальная ее скорость под действием центробежной силы v_{2r} при любых значениях угла наклона лопастей β имеют положительные значения (рисунок 1). Радиальная скорость движения среды на выходе из колеса v_{2r} под действием лопастей имеет как положительные (при $\beta < 90^\circ$), так и отрицательные величины (при $\beta > 90^\circ$).

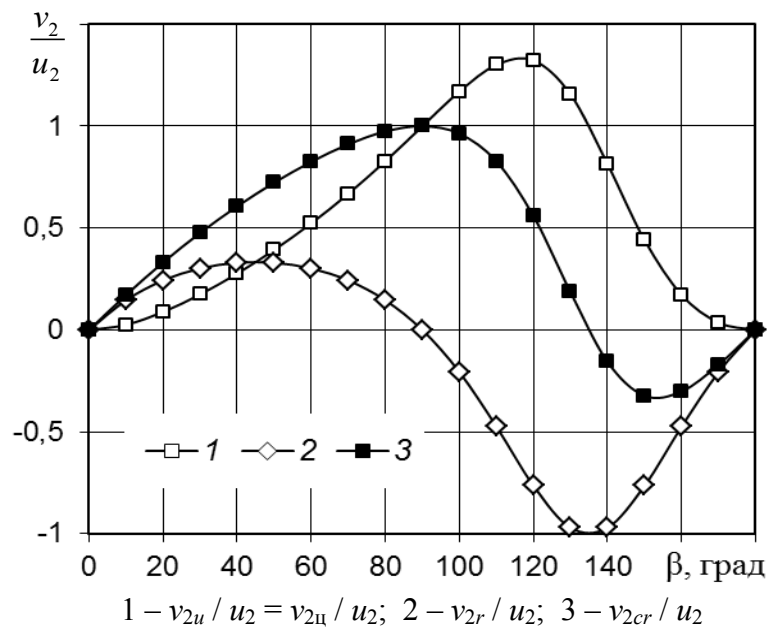


Рисунок 1 – Зависимость отношения скоростей от угла наклона лопастей

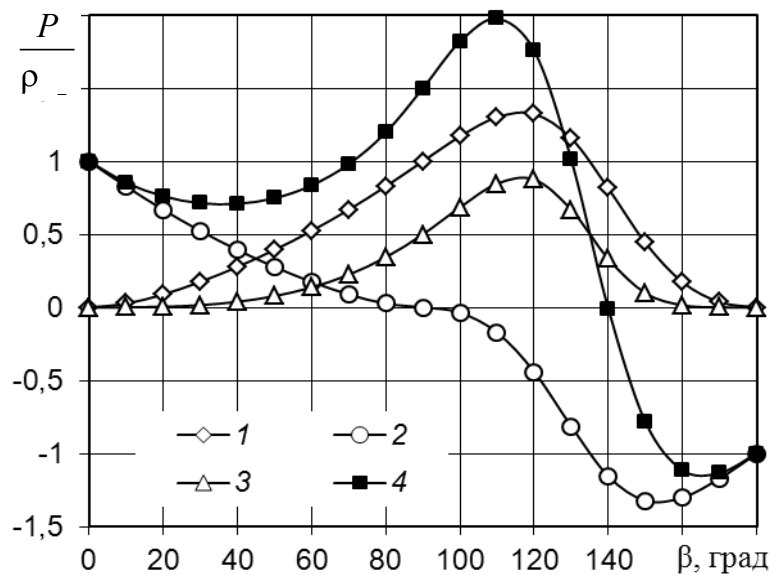
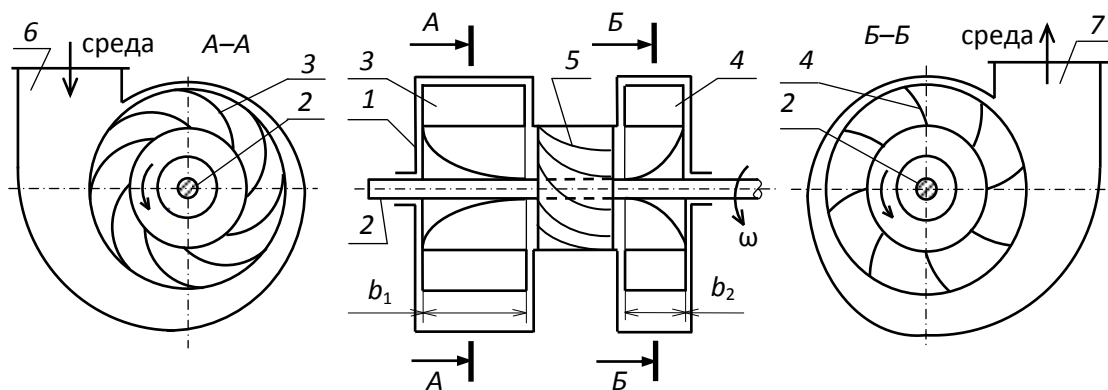


Рисунок 2 – Зависимость давления от угла наклона лопастей

Суммарная скорость движения потока в радиальном направлении v_{2cr} под действием лопастей колеса и центробежной силы, определяющая расход среды через нагнетатель, положительна при $\beta < 135^\circ$ и отрицательна при больших углах. В первом случае среда движется от центра к периферии, во втором, наоборот – от периферии к центру. Такая особенность расположения лопастей дает возможность изменять направление движения среды.

Угол наклона лопастей сказывается также на давлении радиального нагнетателя. Динамическое давление P_u , создаваемое лопастями, и часть статического давления $P_{ц}$, создаваемого центробежной силой, при любых углах β имеют положительные значения (рисунок 2). Часть статического давления P_r , создаваемого лопастями колеса, положительна, если лопасти отогнуты назад по отношению к направлению вращения ($\beta < 90^\circ$), и отрицательна при больших углах. Суммарное давление P (кривая 4 на рисунке 2) имеет положительные значения при $\beta < 140^\circ$ и отрицательные при больших углах. В последнем случае среда не нагнетается, а, наоборот, всасывается колесом.

Проведенный анализ скоростей движения среды в зависимости от угла наклона лопастей позволяет скомпоновать на одном валу радиального нагнетателя две ступени повышения давления (рисунок 3).



- 1 – корпус; 2 – вал; 3 – лопасти с большим углом наклона;
 4 – лопасти с малым углом наклона; 5 – направляющий аппарат;
 6 – входной патрубок; 7 – нагнетательный патрубок

Рисунок 3 – Вариант конструкции высоконапорного нагнетателя

На первой ступени угол наклона лопастей 3, закрепленных на валу 2 в корпусе 1, превышает 140° . При вращении лопастей с угловой скоростью ω они забирают среду, входящую по патрубку 6, и направляют ее от периферии к центру. Давление среды повышается до некоторого промежуточного значения. Затем с помощью направляющего аппарата 5 устраняется закручивание потока и он поступает на вторую ступень, лопасти 4 которой имеют угол наклона меньше 140° . При вращении лопастей второй ступени, закрепленных на том же валу 2, они направляют среду от центра к периферии и дополнительно повышают ее давление. Далее среда выводится из нагнетателя по патрубку 7.

Как следует из рисунка 2 лопасти, имеющие угол наклона более 140° , создают максимальное давление при $\beta = 160-170^\circ$. Вместе с тем наибольшие расходы среды согласно рисунку 1 наблюдаются при $\beta \approx$

153°. Следовательно, на первой ступени радиального нагнетателя целесообразен угол наклона лопастей в диапазоне 155–165°. Меньшее значение диапазона соответствует большим расходам и меньшим давлениям, а второе – меньшим расходам и большим давлениям. Статическое давление P_u , невелико, давление создаваемое центробежной силой $P_{ц}$, ничтожно. Возможны также другие углы наклона лопастей, близкие к указанному диапазону.

При углах наклона лопастей до 140° также возможны различные варианты. Максимальный расход среды наблюдается при $\beta = 90^\circ$, но давление нагнетателя меньше и включает динамическое давление P_u и статическое давление $P_{ц}$, создаваемое центробежной силой. Статическое давление P_r отсутствует. Максимальное давление достигается при угле наклона лопастей 110°, но расход среды меньший. Однако даже меньший из отмеченных расходов почти в 3 раза превышает расход среды через колесо с углами наклона лопастей диапазона 155–165°. В таких случаях для выравнивания расхода среды через оба колеса необходимо изменять соотношение ширины лопастей, в частности, ширину лопастей колеса с углами наклона более 140° принимать больше ширины лопастей с углами наклона менее 140° ($b_1 > b_2$). В целом давление нагнетателя, создаваемое обоими колесами, в зависимости от углов наклона лопастей возрастает в 1,5–2 раза.

Таким образом, варьируя углом наклона лопастей на рабочих колесах радиального нагнетателя можно подобрать наряду с повышением давления приемлемую окружную скорость колеса путем изменения его диаметра или частоты вращения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Черкасский, В.М. Насосы, вентиляторы, компрессоры / В.М.Черкасский. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – С. 56–58.

2 Павлечко, В.Н. Влияние ускорения Кориолиса на напор радиального нагнетателя / В.Н. Павлечко // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы МНТК. Минск, 26–28 ноября 2014 г. В 2-х частях. Часть 1. – – Минск: БГТУ, 2014. – С. 166–170.

3 Павлечко, В.Н. Влияние угла наклона лопастей на давление радиального нагнетателя / В.Н.Павлечко, С.К.Протасов // Химическая промышленность, 2014, т. 91, № 5. – С. 252–258.

4 Павлечко, В.Н. К вопросу о теоретическом давлении радиального нагнетателя / В.Н.Павлечко, С.К.Протасов // ИФЖ, 2014, т. 87, № 6. – – С. 1448–1454.

А.Д. Воробьёв, канд. техн. наук
О.Б. Дормешкин, д-р техн. наук
avorobiov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ СТАБИЛИЗАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ВОДООБОРОТНЫХ СИСТЕМ

Стабилизационная обработка охлаждающей воды в промышленных водооборотных циклах в настоящее время является обязательным условием эффективной эксплуатации системы. Разработка реагентного режима стабилизационной обработки воды является весьма трудоемким и ответственным процессом, поскольку включает в себя целый ряд мероприятий, направленных на всесторонний анализ показателей качества и свойств воды, используемой в водооборотной системе и моделирования условий водооборотных циклов. Помимо прогнозирования и предотвращения процессов образования и роста кристаллов накипи в охлаждающих оборотных циклах важной задачей является также эффективное диспергирование взвешенных частиц, находящихся в объеме теплоносителя. Такими частицами являются мелкодисперсные и коллоидные примеси, поступающие с водой из природных источников; образующиеся микрокристаллы карбонатов и сульфатов кальция; пыль и песок из окружающей среды; биологические загрязнения. С этой целью в ингибирующие составы вводят специальные реагенты – вещества, повышающие агрегативную устойчивость водной системы [1].

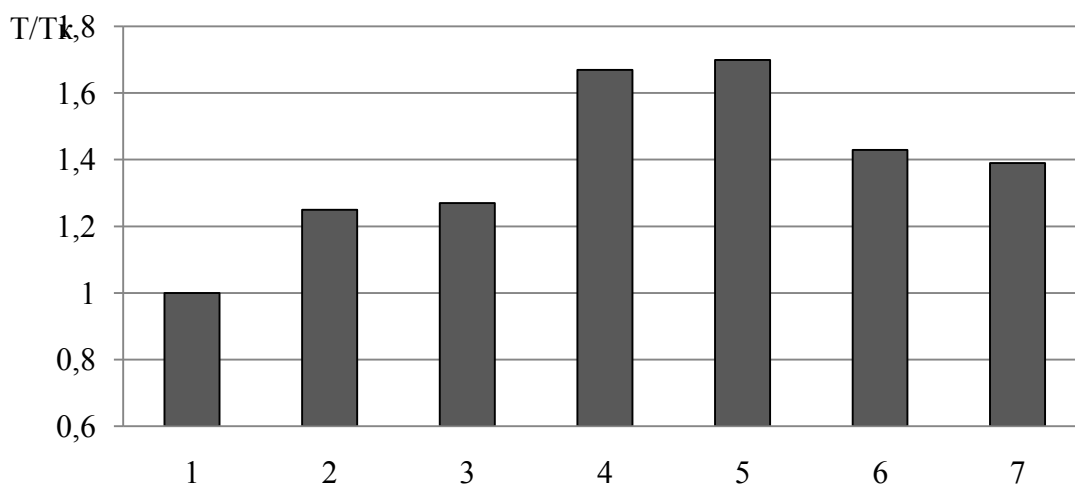
Наиболее распространенными дисперсантами являются органические полимерные кислоты с низким значением молекулярной массы, например, полиакриловая кислота, полиметакриловая кислота, их сополимеры и т.д. Принято считать, что адсорбция полиакриловой кислоты на поверхности осадков карбонатов осуществляется за счет взаимодействия карбоксильных групп полимера с ионами кальция и магния на поверхности кристалла [2]. Граничные слои различных частиц, образованные карбоксильными группами, не вступившими во взаимодействие с поверхностью, отталкиваются друг от друга, обеспечивая стабилизационный эффект. Тем не менее, вопросы влияния состава и, в частности, степени гидрофобности полимерных кислот на механизмы адсорбции и диспергирования на данный момент нам показались недостаточно изученными.

В качестве полимерных дисперсантов нами был выбран ряд органических кислот – полималеиновая кислота (ПМК), полиакриловая кислота (ПАК) с концентрациями 0,1 мг/л, полиметакриловая кислота

(ПМТК) и сополимер полиметакриловой кислоты с дельта-3-кареном (ПМДК). В ряду указанных кислот длина углеводородного радикала увеличивается и, соответственно, уменьшается растворимость в водной среде. Исследования проводили с использованием лабораторной установки «РМАС», моделирующей динамические условия накипеобразования в водооборотных циклах.

Зачастую процесс диспергирования лимитируется адсорбцией поликислот на поверхности образующихся зародышей кристаллов. Протекание процесса адсорбции полимеров и строение адсорбционных слоев на поверхности карбонатов зависят от химического строения поликислот и соотношения гидрофильных и неполярных групп.

Известен механизм стерической стабилизации коллоидных дисперсных систем, впервые описанный американскими исследователями Геллером и Пью, который основан на отличии в адсорбции полимеров, имеющих различную растворимость в дисперсионной среде [3]. Как правило, полимер, имеющий меньшую растворимость, выступает в роли так называемого «якорного полимера» и адсорбируется на поверхности коллоидной частички. В свою очередь, более растворимый полимер взаимодействует с якорным полимером и служит стабилизационным фрагментом комплекса полимер-коллоидная частица.



Добавки дисперсантов: 1 – без добавок; 2 – ПМК; 3 – ПАК; 4 – ПМК:ПМДК=1:9; 5 – ПАК:ПМДК=1:9; 6 – ПАК:ПМАК=1:9; 7 – ПМК:ПМАК=1:9;

Рис. 1 – Относительное светопропускание карбонатных дисперсий с добавками дисперсантов

Исследования показали, что индивидуальное применение ПАК и ПМК (1 и 2) повышает стабильность системы в среднем на 25%, в то время как введение сополимера в систему практически не влияет на процесс образования и выпадения осадка. Можно предположить, что ПМАК и ПАК стабилизируют дисперсию за счет адсорбции на по-

верхности коллоидных частиц гидрофильными фрагментами и последующим взаимным отталкиванием адсорбционных слоев каждой частицы. В случае с сополимером, количество гидрофильных групп по отношению к гидрофобным значительно меньше и, следовательно, гидрофобный граничный слой, образующийся на поверхности частиц, является более плотным и содержит значительно меньше отрицательно заряженных гидрофильных групп, что негативно сказывается на стабильности системы. Кроме того, были исследованы диспергирующие свойства композиций ПАК и ПМК с ПМТК (6 и 7), а также ПАК и ПМК с ПМДК (4 и 5) при различных соотношениях компонентов. Установлено, что композиции ПАК и ПМК с ПМДК значительно более эффективны по сравнению с индивидуальными веществами в случае низкого содержания сополимера. В случае композиции ПАК и ПМК с ПМТК данный эффект значительно менее выражен. Согласно указанной выше теории наиболее очевидным объяснением данного эффекта является то, что сополимер адсорбируется на поверхности коллоидных частиц, находящихся в растворе в роли «якорного полимера», ПАК или ПМК – в качестве стабилизирующего фрагмента. Совместная адсорбция полимеров приводит к формированию достаточно плотного адсорбционного слоя, содержащего как гидрофобные, так и гидрофильные группы. Объяснением практически полного отсутствия данного эффекта в случае ПМАК можно объяснить тем, что гидрофобность данного полиэлектролита значительно меньше, чем гидрофобность сополимера и, в связи с этим, «якорный механизм» в данном случае значительно менее выражен.

Таким образом, полученные результаты позволяют сделать вывод о целесообразности введения в состав композиций для стабилизационной обработки воды полимеров с большим соотношением гидрофобных/гидрофильных групп, чем у ПАК или ПМК. При этом, согласно нашим исследованиям диспергирующий эффект составов усилится на 25–30%.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Hasson D., Shemer H., Sher A. State of the art of friendly “green” scale control inhibitors: a review article // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2011. – V. 50. – №. 12. – P. 7601-7607.
- 2 Taylor J. J., Sigmund W. M. Adsorption of sodium polyacrylate in high solids loading calcium carbonate slurries // *Journal of colloid and interface science*. – 2010. – V. 341. – №. 2. – P. 298-302.
- 3 Неппер, Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами: Пер. с англ. / Д. Неппер, В. П. Привалко – М. : Мир, 1986.

А.В. Таболич, зам. директора atabolich@npo-center.com
(Филиал НТЦ ОАО «НПО «Центр»)

П.С. Гребенчук, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОСТИ КОНСТРУКЦИИ УСКОРИТЕЛЯ ЦЕНТРОБЕЖНО- УДАРНЫХ МЕЛЬНИЦ ОАО «НПО ЦЕНТР»

В настоящее время ударно-центробежные мельницы, производимые ОАО «НПО Центр» находят широкое применение для измельчения различных материалов, которые с успехом заменяют во многих процессах традиционно применяемые шаровые мельницы, обладая более низким удельным энергопотреблением, низким намолом металла в готовый продукт, при помоле материал приобретает изометрическую форму зерна с хорошо развитой поверхностью, а то, что разрушение материала происходит по слабым местам: микротрещинам и граням спаянности, позволяет эффективно применять данные мельницы в технологиях обогащения различных руд.

Принцип действия центробежно-ударных измельчительных комплексов ОАО «НПО Центр» основан на разгоне частиц материала до большой скорости в межлопаточном пространстве ротора-ускорителя с последующим ударом об отражательные элементы [1].

Анализируя особенности работы различных помольных аппаратов, можно сказать, что не существует идеальных футерующих материалов, которые смогли бы полностью исключить износ рабочих элементов конструкции. Поэтому самым эффективным решением проблемы износа является недопущение воздействия частиц материала на рабочие органы за счет организации движения потока таким образом, чтобы материал не попадал на элементы конструкции и его течение происходило по самому же материалу, т. е. предусмотреть систему «самофутеровки».

Самофутеровка разгонных лопаток ротора измельчаемым материалом эффективно защищает разгонные лопатки ускорителя от износа. Выполнение лопатки ускорителя в виде сектора логарифмической кривой позволяет залегать части материала на его поверхности и в дальнейшем прохождение материала при его разгоне в ускорителе происходит по слою уже залегшего ранее материала.

Однако данная конструкция не лишена и недостатков. Во-первых, условие создания самофутерующего слоя предполагает такую форму лопаток ускорителя, при которой частицы материала на поверхности имеют нулевую скорость. После набора слоя самофутеровки наблюдается снижение скорости вылета частиц из ускорителя за счет реакции от изогнутого профиля лопатки с самофутеровкой и более высокого

трения материала о материал, чем при трении материала о металл. Это приводит к снижению общей эффективности помола, увеличению циклической нагрузки и как следствие – к снижению общей производительности.

Во-вторых, относительная сложность их изготовления, а также более тяжелая конструкции ускорителя, что сказывается на стоимости изготовления и общих энергозатратах на помол.

В третьих, наличие боковой обечайки ускорителя, защита которой обычно осуществляется путем наплавки защитного слоя электродами из специальных устойчивых к износу сплавов. Эта поверхность работает в сложной с точки зрения износа зоне. Материал, разогнанный в ускорителе, ударяется об отбойные элементы и зачастую не выносится сразу воздушным потоком, а ударяется о боковую поверхность ускорителя, что приводит к ее интенсивному износу.

Вариантом решения этих проблем, стала так называемая «открытая» конструкция ускорителя, в ней не предусмотрено устройство боковой стенки, поэтому материал, отлетая от отбойных элементов, попадает под удар летящих ему навстречу основной массы частиц разогнанного материала.

Лопатки в такой конструкции ускорителя могут быть двух видов: прямые, с поверхностью из износостойких материалов и в форме логарифмической кривой (аналогично закрытой конструкции).

Таким образом, главной задачей исследований являлось сравнение конструкций ускорителей: закрытой (традиционной с лопатками в виде логарифмической кривой), открытой с прямыми лопатками, установленными под различным углом к оси вращения ускорителя, и открытой с лопатками в форме логарифмической кривой.

Обозначение используемого ускорителя: ЗКС (закрытый), ОПС (открытый с лопатками вперед), ОНС (открытый с лопатками нормально), ОЗС (открытый с лопатками назад), ОЛС (открытый ускоритель с лопатками в виде логарифмической кривой).

Износ оценивался по потере веса элементов камеры измельчения путем взвешивания, а также путем визуального осмотра.

Быстроизнашивающиеся элементы ускорителей были изготовлены из низкоуглеродистой стали без термообработки для более четкого определения характера износа и сравнения его величины на разных типах ускорителей.

В закрытом ускорителе ЗКС и ускорителе ОЛС износ лопаток практически не наблюдался, т. к. вследствие изогнутой конструкции лопатки на ней создается слой материал, защищающий их от износа.

Износ элементов в открытом ускорителе идет интенсивней, т.к. данная поверхность не защищена слоем самофутерующего материала.

Наибольший износ в открытом ускорителе наблюдался на лопатках ускорителя. При всех углах установки лопаток наблюдался «чешуйчатый» характер износа. Это происходит из-за направления угла атаки частиц материала при прохождении ими междискового пространства ускорителя, а также характера движения пылевоздушного потока вдоль лопаток.

Сравнение характеристик износа различных типов ускорителей представлено на рис. 1.

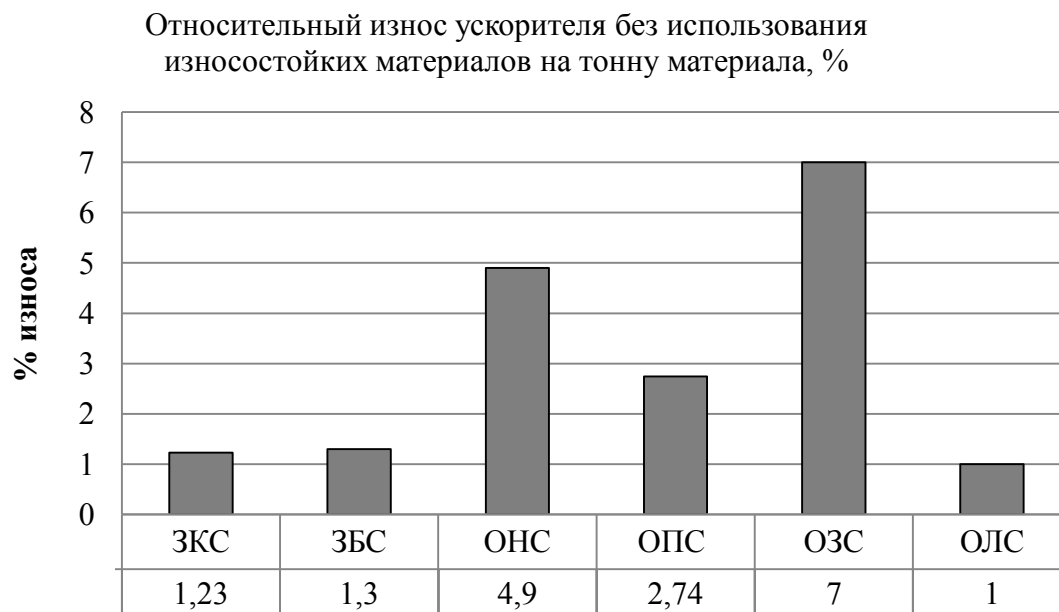


Рисунок 1 - Сравнение характеристик износа

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что наиболее защищенной от износа конструкцией является ОЛС (открытый ускоритель с лопатками в виде логарифмической кривой). Интенсивный износ в ней был замечен только на установленных по периферии ускорителя билах.

Износ конструкции ОЛС по сравнению со стандартной закрытой (ЗКС) конструкцией ускорителя наоборот – меньше в 1,2 раза.

При анализе гранулометрического состава полученных продуктов было установлено, что:

1. Материал наиболее мелкого грансостава при одинаковом режиме работы центробежно-ударной мельницы можно получить при открытой конструкции ускорителя с лопатками, установленными нормально к оси вращения, при этом данный режим требует меньших энергозатрат на процесс помола, чем в закрытых конструкциях ускорителя.

2. Самой энергоэффективной является конструкция открытого ускорителя с лопатками, установленными с наклоном вперед по ходу вращения. Она обладает наименьшими энергозатратами на получение $1 \text{ см}^2/\text{г}$ поверхности. Однако при этом материал отличается более грубым грансоставом по сравнению с ускорителем ОНС.

Наименьший износ был зафиксирован в конструкции ОЛС. Главным преимуществом конструкции ОЛС по сравнению с открытыми конструкциями ускорителя с прямыми лопатками является отсутствие износа лопаток, которые защищаются самофутерующим слоем материала, что в разы повышает ресурс конструкции.

В среднем в открытом ускорителе ОЛС износ элементов ускорителя происходит в 1,2 раза медленней, чем в ускорителях закрытого типа, в 5 раз медленнее по сравнению с ускорителями ОНС и в 7 раз, чем в ОЗС. Однако стоит отметить, что в процессе производства лопатки будут стандартно защищаться износостойким материалом и разница в интенсивности износа будет значительно ниже.

Стоит так же отметить, что ускоритель ОЛС имеет значительно меньшую стоимость изготовления по сравнению с традиционными ускорителями ЗКС. Это обусловлено отсутствием боковой обечайки (как следствие отсутствия необходимости ее футеровки), общим облегчением конструкции и трудозатрат на ее производство.

По сравнению с открытой конструкцией ускорителей с прямыми лопатками, стоимость ускорителя ОЛС несколько выше за счет более сложного процесса изготовления лопаток. Однако эта разница компенсируется впоследствии за счет экономии на футеровке лопаток.

По результатам экспериментов даны рекомендации по оптимизации конструктивных параметров камеры измельчения центробежно-ударных измельчителей, на основании которых были внесены изменения в конструкторскую и технологическую документацию различных типоразмеров ударно-центробежных мельниц.

В настоящее время разработанная конструкция была использована в составе помольного оборудования центробежно-ударного типа, в частности, в измельчительном комплексе КИ-0,63, предназначенном для помола диоксида циркония, реализованном в РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Таболич, А.В. Центробежно-ударные мельницы для измельчения сырьевых материалов в производстве ячеистых бетонов / А.В. Таболич. – информационный бюллетень «Строительный рынок», вып. 5, 2008, С. 38–41.

СПЕЦИФИКА И ПРОБЛЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ИЗМЕЛЬЧАЮЩИХ АГРЕГАТОВ И ИХ МЕСТО В ИННОВАЦИОННОМ ПРОЦЕССЕ

Инновационный процесс – это превращение научных знаний в инновацию. Он разделяется на несколько этапов: фундаментальные исследования, прикладные исследования, опытно-конструкторские разработки, промышленное освоение и только после этого промышленное производство. Общемировая практика говорит о том, что для успешной реализации научных идей соотношение финансирования на первых четырех этапах должно быть 1:3:9:27, т.е. возрастать втрое. Кроме того, для этой же цели в зарубежных странах созданы инновационные центры: бизнесцентры, бизнес - инкубаторы, технологические парки. Финансированием инновационных проектов занимаются, преимущественно, венчурные фонды, основными вкладчиками которых являются пенсионные фонды.

К сожалению, ничего подобного у нас в стране нет. По признанию многих специалистов на постсоветском пространстве этап, связанный с промышленным освоением, вообще никто не финансирует.

А теперь о месте и роли университетской науки. Научные работники должны заниматься наукой – фундаментальной или прикладной. В силу своей загруженности той же научной работой, учебным процессом они просто не в состоянии планомерно и последовательно заниматься реализацией своих идей. Причем этим надо заниматься в определенном месте каждый день и по многу часов.

Руководствуясь вышеизложенным, мы начали исследование измельчающих агрегатов и продолжаем этим заниматься последние пятнадцать лет. Основной целью этих исследований являлась интенсификация процессов диспергирования в направлении снижения энергозатрат. Но дополнительно решались задачи по разработке инженерных методик расчета измельчителей и вовлечению в процесс научного поиска студентов, аспирантов, молодых преподавателей. Ведь главной задачей университета следует считать подготовку квалифицированных кадров, способных не только разрабатывать, но и обслуживать технологическое оборудование, в том числе и измельчающее.

На начальном этапе были сформулированы основные направления интенсификации процесса диспергирования [1]: оптимизация процесса диспергирования на основе анализа и практических выводов теории разрушения; поиск новых более эффективных способов воз-

действия на материал; совершенствование организации технологического процесса; моделирование и оптимизация движения измельчаемого материала и рабочих органов машин в зоне воздействия; конструктивное совершенствование измельчающих машин.

Основным направлением исследований выбрано моделирование и оптимизация движения измельчаемого материала и рабочих органов машин. Выбор этого направления обусловлен трудностями, связанными с экспериментальными исследованиями процесса измельчения. Модели машин и их составные части испытывают высокие нагрузки и поэтому должны быть изготовлены из соответствующих конструкционных материалов, обеспечивающих прочность, жесткость, износостойчивость. Проведение экспериментов требует использования большого количества измельчаемых материалов, их подготовки и утилизации после пробного измельчения. Кроме того, по результатам экспериментов можно определить только обобщающие характеристики процесса. Характер движения материала, сущность самого процесса изучить практически невозможно из-за недоступности зоны разрушения для установки контрольно-измерительной аппаратуры и визуального наблюдения. Поэтому не возможно, например, определить условия соприкосновения материала с рабочим органом в мельницах ударного действия, траекторию движения измельченных частиц в среднеходных мельницах и т. д. Незнание промежуточных характеристик не дает возможности регулировать процесс и устанавливать его оптимальные параметры. Часто в результате такого ограниченного эксперимента, особенно для новых конструкций агрегатов, вообще не удается найти оптимальные режимы работы, и в целом интересные технические решения не доводятся до практической реализации.

Разрешить указанное противоречие можно с помощью моделирования, особенно математического. Правильно составленная математическая модель, учет всех силовых факторов позволяют достоверно описать процесс, избавиться от трудоемкого эксперимента с неизбежными ошибками и неточностями. Возможность широкого использования математического моделирования значительно расширилась при появлении современной вычислительной техники. Сейчас не надо упрощать математические модели до возможности их аналитического решения. Численными методами на компьютере решаются достаточно сложные задачи по описанию процессов в виде дифференциальных уравнений. Причем задачи могут быть многовариантными, в процессе решения легко изменяются все параметры и анализируется результат. Моделирование позволяет дать качественную и количественную оценку процесса, рассчитать технологические и конструкционные парамет-

ры машин. На основе моделирования составляются методики и алгоритмы расчета измельчающих машин.

Примером успешного решения задачи по расчету габаритных размеров центробежно шаровой мельницы можно считать математическое моделирование движения мелющих тел и материала в этом агрегате. Уравнения движения (1) только во вращающемся роторе представлены в виде:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{dv_x}{dt} &= \omega^2 x + 2\omega v_y - f \left[\omega^2 y - 2\omega v_x \right] \sin \alpha - g \cos \alpha \cdot \frac{v_x}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}}, \\ \frac{dv_y}{dt} &= \omega^2 y - 2\omega v_x - f \left[\omega^2 y - 2\omega v_x \right] \sin \alpha - g \cos \alpha \cdot \frac{\sqrt{v_y^2 + v_z^2}}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} \cdot \cos \alpha, \\ \frac{dv_z}{dt} &= -g - f \left[\omega^2 y - 2\omega v_x \right] \sin \alpha - g \cos \alpha \cdot \frac{\sqrt{v_y^2 + v_z^2}}{\sqrt{v_x^2 + v_y^2 + v_z^2}} \cdot \sin \alpha. \end{aligned} \right. \quad (1)$$

Далее проанализировано движение по статическому кольцу, соударение тел, полет их в сепарационном пространстве и возвращение на поверхность ротора. Для всех этих участков составлено математическое описание. Реализация алгоритма расчета позволила оптимизировать геометрические соотношения сепарационного пространства так, чтобы мелющие тела возвращались как можно ближе к центру ротора.

Подобные методы определения оптимальных параметров использованы для дезинтегратора, среднеходной валковой и планетарной мельниц.

Еще один вопрос, который нельзя обойти без внимания, это оптимизация параметров замкнутого цикла измельчающих агрегатов. Разработана модель замкнутого цикла и получена зависимость степени измельчения как функции пяти параметров (2), что говорит о сложности решаемой задачи.

$$i = \frac{(1 - \tau_1)d_0 + \tau_1 C_3 d_2}{(1 - \tau_3)(1 - \tau_1)d_1 + (1 + \tau_1)C_3 d_2} \quad (2)$$

По этой модели с помощью методов нелинейного программирования определена оптимальная эффективность классификатора и размер циркулирующей загрузки для обеспечения максимальной степени измельчения. По ней рассчитана максимально возможная производительность агрегата.

Определив скорости и ускорения измельчающих тел при движении элементов загрузки, мы можем рассчитать инерционные силы и весь комплекс силовых факторов, действующих на измельчаемый материал, в том числе силы давления, трения и силу удара. Результаты этих исследований легли в основу определения разрушающих напряжений при различных способах воздействия на материал: раздавливания, ударе, истирании. Эта часть работы находится в стадии интенсивного развития.

Творческий коллектив, занимающийся исследованием измельчающих агрегатов, не ограничивается только вопросами моделирования. Достоверность всех параметров измельчителей проверяется и подтверждается экспериментально. Более того, все оптимизированные агрегаты прошли промышленные испытания, часть из них внедрено в производство. Но это все - так только пробные варианты. Для реализации инновационного процесса требуется выполнение всех условий, указанных в начале этого сообщения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайтехович П.Е. Интенсификация и моделирование процессов диспергирования в поле инерционных сил: монография / П.Е. Вайтехович. – Минск: БГТУ, 2008. – 220 с.

УДК 631.8-046.42

А. С. Стромский, заведующий НИТО

М. Г. Шемякина, зав. лабораторией ПиА

А. К. Эмильянович, инженер лаборатории ПиА

[mail.ru.emilyanovich.2012](mailto:ru.emilyanovich.2012) (ОАО «Белгорхимпром», г.Солигорск)

Л. С. Ещенко, проф., д-р техн.наук,

(БГТУ, г.Минск)

ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ОКРАШИВАНИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ КРАСНЫМ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫМ ПИГМЕНТОМ

Зерна хлористого калия, полученные флотационным методом, имеют красно-бурый цвет, характерный для природного сильвина Старобинского месторождения из-за включений оксидов железа. Сильвиниты Петриковского месторождения разнообразны по цвету, но чаще встречаются белые и розовые. Флотационный хлористый ка-

лий, получаемый обогащением руды Петриковского месторождения, имеет окраску с оттенками светло-розового цвета. Из-за нетипичной и непривычной для ряда потребителей окраски такой хлористый калий имеет ограниченное потребление. Для расширения рынка сбыта в ОАО «Уралкалий» окрашиванию подвергается как галургический, так и флотационный хлористый калий, так как Соликамское месторождение сильвинита отличается наличием пластов с молочно-белым и бледно-розовым окрашиванием.

Для получения хлористого калия с типичной красно-бурой окраской и соответствующего требованиям нормативной документации на хлорид калия (СТО СПЭКС 001-98), поставляемый на экспорт, в технологический процесс получения KCl на основе Петриковского месторождения планируется ввести стадию окрашивания хлористого калия красным железоксидным пигментом.

Исходя из вышеизложенного целью данной работы явилась отработка режима окрашивания хлористого калия с использованием железоксидных пигментов, экспортируемых из России и Китая. Характеристика пигментов представлена в таблице.

Таблица - Характеристика железоксидных пигментов

Наименование пигмента, поставщик	Показатели								
	содержание железа (в пересчете на Fe_2O_3), масс %	укрывистость, г/м^2	маслоемкость, г/100г	средний размер частиц, мкм	максимальный размер частиц, мкм	удельная плотность, г/см^3	удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	сравнительная интенсивность цвета, %	потери при прокаливании (1000°C), %
сурик железный марки «К» ЗАО «Криворожский суриковый завод», Россия	70	20	-	-	-	-	-	-	-
красный окисиджелеза S130 «SHANGHAI YIPIN INTERNATIONAL PIGMENTS CO, LTD», Китай;	82	-	менее 25	-	-	-	-	100	-
R01, Россия	80	-	22	1,2	10	4,6	15	100	5
R02, Россия	80	-	17	2,4	20	4,6	10	100	5

Объектом исследования процесса окрашивания явился флотационный концентрат, полученный при обогащении руд Петриковского месторождения.

Процесс окрашивания флотоконцентрата хлористого калия проводили путем ввода пигмента на стадии модифицирования готового сухого концентрата вместе с антислеживателем в виде суспензии водного раствора амина, с массовой долей последнего 5%; или в виде суспензии в водном растворе кальцинированной соды (Na_2CO_3) на кек концентрата перед стадией сушки; или в аминок-газойлевую смесь при модифицировании готовых гранул хлористого калия; или в питание грануляции и последующее прессование смеси.

В каждом из способов окрашивания концентрата оценена степень закрепления пигмента на поверхности кристаллов (гранул), степень цветности в сравнении со стандартным образцом, в качестве которого был принят концентрат 1 РУ ОАО «Беларуськалий». Расход пигмента составлял от 1 до 4 кг/т концентрата.

Определены физико-механические характеристики мелкокристаллических продуктов до и после окрашивания для двух возможных способов: окрашивание сухого концентрата (после сушки кека) и окрашивание кека концентрата до сушки.

Сравнение экспериментальных данных по окрашиванию KCL показало, что продукт красно-бурой равномерной окраски с хорошими физико-механическими свойствами образуется в том случае, когда окрашивание кека концентрата осуществляется водной суспензией пигмента в растворе кальцинированной соды перед стадией сушки. Тщательное смешивание компонентов, сопровождаемое окатыванием, позволило равномерно распределить относительно небольшое количество пигмента и соды в массе KCL (расход пигмента – 1,5 кг/т, расход Na_2CO_3 – 1,4 кг/т), и совместно с окрашиванием сагglomerировать мелкокристаллический продукт. Диаметр средневзвешенных частиц вырос от 0,298 до 0,372 мм.

При введении пигмента в виде суспензии в водном растворе кальцинированной соды в кек флотоконцентрата, (расход пигмента – 1,5 кг/т, соды кальцинированной – 1,8 кг/т, содержание пигмента в суспензии – 20масс.%) с использованием окатывания шихты в лабораторном фарфоровом барабане перед стадией сушки позволило получить равномерно окрашенный флотоконцентрат, соответствующий по цветности стандартному флотоконцентрату.

Установлено, что при практически равных влажностях кеков и расходах соды кальцинированной степень агломерации отличаются: диаметр средневзвешенных частиц окрашенного флотоконцентрата

изменился от 0,37 до 0,75 мм, стандартного флотоконцентрата – от 0,34 до 0,91 мм. Такое различие объясняется химическим составом флотоконцентратов: стандартный флотоконцентрат содержит более чем в 2,5 раза больше нерастворимого остатка (н. о.), который является пластификатором хлористого калия и при агломерации играет роль связующего. Кроме того, остаточное содержание флотореагентов в стандартном образце (концентрат 1 РУ ОАО «Беларуськалий») в 4,5 раза меньше, чем у исследуемого окрашенного флотоконцентрата.

Определены основные физико-механические свойства окрашенного флотоконцентрата: насыпная плотность, угол естественного откоса, сыпучесть, влагопоглощение, пылимость, слеживаемость. Из всех вышеперечисленных свойств окрашенный флотоконцентрат, т.е. обработанный пигментно-содовой суспензией, отличается от стандартного величиной влагопоглощения. Относительное влагопоглощение уменьшилось незначительно (в пределах 10 - 15 %), пылимость увеличилась на 10 - 25 % в зависимости от расхода соды, слеживаемость оказалась в диапазоне 20-30 кПа (очевидно, сказалось присутствие большого количества флотореагентов 125 г/т).

У стандартного флотоконцентрата после обработки содой (в тех же количествах, что и при окрашивании) снизилось влагопоглощение в 4,0 раза, увеличилась пылимость более чем в 2 раза, слеживаемость - ~1,7 раза.

Результаты, полученные при выполнении исследований, показали, что для получения окрашенного флотоконцентрата расход пигмента составил 1,5 кг/т. В промышленных условиях распределение пигмента в твердой массе не может соответствовать лабораторным условиям, поэтому расход целесообразно увеличить до 3,0 кг/т, что рекомендуется принять в исходных данных на проектирование.

Присутствие $MgCl_2$ во флотоконцентрате, получаемого на базе Петриковского месторождения, обуславливает его более высокое влагопоглощение по сравнению со стандартным красно-бурым флотоконцентратом. Согласно экспериментальным данным, обработка флотоконцентрата суспензией, состоящей из пигмента и раствора соды, существенно не влияет на его влагопоглощение.

Сравнение результатов исследований процесса окрашивания KCL показало, что расход пигмента зависит от содержания в нем $\alpha-Fe_2O_3$. Увеличение содержания $\alpha-Fe_2O_3$ уменьшает расход пигмента, так как при этом возрастают его красящая способность и малярно-технические показатели.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГИДРОКСОСУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА

В производстве красных железooksидных пигментов используется сырье различного вида. Традиционно для этих целей применяются: соли железа (II) и (III), металлическое железо (стружка, порошок, обрезь жести), железосодержащие жидкие, твердые и пастообразные отходов. Значительным сырьевым источником для получения красных железooksидных пигментов является железный купорос. Железный купорос, как побочный продукт, образуется в больших количествах при производстве диоксида титана, а также регенерации отработанных травильных растворов.

Известно [1-4] несколько способов получения красных железooksидных пигментов с использованием в качестве сырья железного купороса: термообработка железного купороса с последующим измельчением термообработанного продукта; осаждение желтых или черных железooksидных пигментов с их последующей термообработкой; окисление растворов сульфата железа (II) в присутствии специальных зародышей; окислительная дегидратация железного купороса до FeOHSO_4 , с последующим его термогидролитическим превращением в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Производство красных железooksидных пигментов прокаливанием железного купороса является многостадийным, включающим обезвоживание железного купороса, размол и прокаливание обезвоженного сульфата железа, промывку от водорастворимых солей, мокрый размол с классификацией; сушку полученного продукта. В настоящее время данная технология практически не применяется из-за наличия ряда недостатков и не высокого качества получаемого пигмента.

Самым распространенным промышленным способом переработки железного купороса является так называемая осадочно-прокалочная технология, основанная на прокаливании предварительно полученных желтых или черных железooksидных пигментов. Получение красных железooksидных пигментов прокаливанием желтых и черных пигментов (гетита и магнетита) заключается в дегидратации, перекристаллизации и окислении продуктов термообработки.

Получение красных железooksидных пигментов осадочно-прокалочным способом не сопровождается образованием газовых вы-

бросов, проще в аппаратном оформлении; продукт получается с более высокой красящей способностью, лучшей диспергируемостью, чем при прокаливании железного купороса. Однако пигменты, полученные данным способом, характеризуются полидисперсным составом, что снижает их физико-технические показатели.

Особого внимания заслуживает низкотемпературный способ переработки железного купороса на оксид железа как красного железнооксидного пигмента, характеризующегося высокими показателями качества [5]. Основой данного способа являются превращения, протекающие по схеме:



Наличие в Республике Беларусь значительных количеств железного купороса, образующегося на металлообрабатывающих и машиностроительных предприятиях, в частности, ОАО «БМЗ», предопределяет возможность освоения производства его переработки по указанной схеме на железнооксидный пигмент. Однако сведения об оптимальном технологическом режиме переработке $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в FeOHSO_4 и затем в $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ крайне ограничены.

В связи с вышесказанным, целью работы на данном этапе явилось исследование процесса переработки железного купороса на гидросульфат железа, как железосодержащий сырьевой материал для получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем термощелочного гидролиза в щелочном растворе при 95-98°C.

Для получения гидросульфата железа использовали $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ реактивной квалификации марки «ч» с содержанием основного вещества 98,0 масс %. Термическую дегидратацию железного купороса проводили как в неподвижном, так и в кипящем слое. Отщепление молекул воды в изотермических условиях в неподвижном слое изучали с применением влагомера марки LCS50/LCS60. Высота слоя сульфата железа, подвергаемого нагреванию, составляла 2-3 мм.

Дегидратацию $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в кипящем слое осуществляли на установке Retsch TG200. В сушилке Retsch TG200 с кипящим слоем используется псевдоожиженный слой, аналогичный как и в промышленных сушильных аппаратах. Воздух, подаваемый через фильтр, нагнетателем перемещается в зону нагревательных элементов и затем через перфорированную пластину в сушильную камеру. Твердые частицы поднимаются вверх, перемешиваются и находятся во взвешенном состоянии. Это помогает избежать спекания и слипания частиц. Воздушный поток нагревает частицы твердого тела, в результате происходит отщепление молекул H_2O , и затем выходит через фильтрую-

щий рукав с размером пор 30 мкм. Нагнетатель обеспечивает скорость потока воздуха 185 м³/ч.

Для установления химического и фазового состава исследуемых образцов использовали методы аналитической химии и рентгенофазовый анализ. Содержание Fe(II), Fe(III), сульфат-ионов, H₂O определяли по известным стандартным методикам.

На рисунке 1 представлены кинетические кривые потери массы железным купоросом при его термообработке в неподвижном слое в интервале температур 100-160°C.

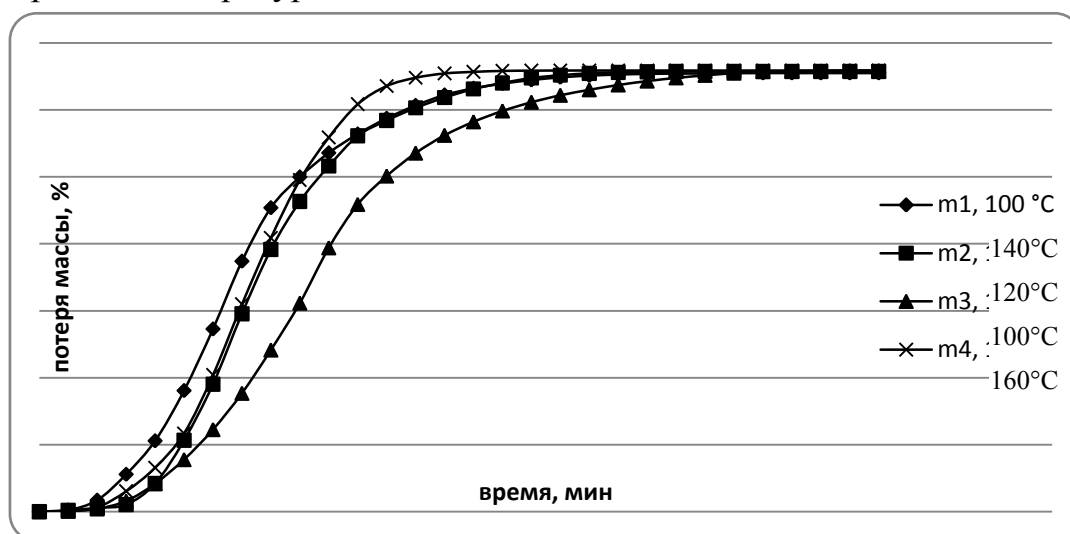


Рисунок 1 - Зависимость потери массы от продолжительности сушки

Характерно, что независимо от температуры, потеря массы образцами одинаковая и составляет 33,0 масс.%, или 5,8 моль воды. Из представленный данных следует, что уже при температуре 100°C. происходит отщепление основного количества молей кристаллогидратной воды, хотя процесс протекает достаточно медленно. Повышение температуры термообработки кристаллогидрата сульфата железа значительно интенсифицирует процесс дегидратации, что сокращает его продолжительность (рисунок 1).

Согласно химическому анализу образцов, термообработанных в изотермических условиях при 160°C. в них содержатся соединения как Fe (III), так и Fe (II). Рассчитанная степень окисления на основании содержания соединений Fe (II) до и после термообработки находится на уровне 83,2%. Таким образом, согласно экспериментальным данным, в неподвижном слое при толщине слоя железного купороса 2-3 мм и, следовательно, отсутствия диффузионных торможений полного превращения FeSO₄·7H₂O в FeOH₂SO₄ не наблюдается, что указывает на необходимость проведения процесса при более высоких температурах.

Результаты исследования продуктов окислительной дегидратации сульфата железа (II), полученных в кипящем слое при 150°C представлены в таблице.

Таблица 1 – Состав железного купороса и продукта окислительной дегидратации

Состав железного купороса, масс. %				Состав продуктов термообработки, масс. %				Степень окисления
FeO	H ₂ O _{крис.}	SO ₄ ²⁻	H ₂ O _{свобод}	FeO	Fe ₂ O ₃	SO ₄ ²⁻	H ₂ O	98,7
25,5	45,3	28,6	0,9	0,1	47,2	46,5	5,8	

Согласно данным, в продукте термообработки FeSO₄·7H₂O содержится 5,83 масс. % воды, что практически соответствует 1 молю H₂O, входящей в состав основного сульфата железа. Кроме того, в составе образца присутствует Fe₂O₃, содержание которого равно 47,2 масс. %, что отвечает содержанию оксида железа (III) в сульфате железа состава FeOHSO₄. Образование основного сульфата железа при термообработке FeSO₄·7H₂O в кипящем слое при температуре 150°C в течение 0,5 часа подтверждается и рентгенофазовым анализом. На рентгенограмме полученного продукта присутствуют только пики, характерные для FeOHSO₄.

На основании экспериментальных данных рассчитана степень окисления Fe (II) в Fe (III) при окислительной дегидратации FeSO₄·7H₂O, которая составила 98,7%. Исходя из результатов исследования, образование гидрокси- сульфата железа можно представить следующим образом: при нагревании FeSO₄·7H₂O сначала отщепляются наиболее слабосвязанные молекулы воды, количество которых как отмечено в ряде работ, равно шести. Параллельно протекает процесс окисления Fe (II) в Fe (III), который значительно интенсифицируется не только с повышением температуры дегидратации, но и при определенном гидродинамическом режиме, как например, проведение процесса окислительной дегидратации в кипящем слое.

Согласно экспериментальным данным, унос твердой фазы составляет 10-15% от массы загружаемого железного купороса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Беленький Е.Ф. Химия и технология пигментов/ Е.Ф.Беленький, И. В. Рискин. – М.:Химия,1974. 636 с.
- 2 Шабанова Н.А. Химия и технология нанодисперстных оксидов/ Н.А.Шабанова,А.А.Попов,П.Д.Саркисов.- М.: Академкнига. 2007. 297 с.
- 3 Ещенко Л.С. Особенности получения α-Fe₂O₃ путем термического гидролиза основного сульфата железа(III)/ Ещенко Л.С., Сало-

ников В.А. // Журнал прикладной химии. - 2004. –Т.77. - Вып. 9. - С. 1416-1420.

4Ещенко Л.С, Салоников В.А. Гидролиз основного сульфата железа(III) в гидротермальных условиях // Весці Нацыянальнай акадэміі навукБеларусі Сер. хім навук. - 2004.- №3. - С. 297-302.

5 Ещенко Л.С. Получение красных железооксидный пигментов на базе местного сырья / Ещенко Л.С., Салоников В.А. _ Труды БГТУ. Сер.III. Химия и технология неорганических веществ.-2003.- Вып.XI.- С. 268-272.

УДК 621.926

А. А. Гарабажиу, доц., канд. техн. наук
А. Ф. Минаковский, доц., канд. техн. наук
Д. Н. Боровский, ассист.

О. И. Ларионова, асп.

Dzianis23@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ФОСФАТНЫХ СМЕСЕЙ В ИЗМЕЛЬЧИТЕЛЯХ РАЗЛИЧНОГО ТИПА

Воздействие на некоторые вещества, в процессе их измельчения, мощными механическими нагрузками вызывает не только увеличение удельной поверхности, необходимой для реализации многих технологических процессов, но и повышение реакционной активности этих веществ.

Результаты механохимической активации в значительной степени зависят от режима механической обработки и интенсивности механического воздействия на обрабатываемый материал, а также типа выбранной машины, в которой данный процесс будет проводиться [1, 2].

В связи с этим, для изучения процесса механохимической активации многокомпонентных фосфатных смесей на кафедрах МиАХиСП и ТНВиОХТ БГТУ были разработаны три экспериментальные установки на базе дисмембраторной мельницы со съемной классификационной камерой, барабанной шаровой мельницы и вибрационной мельницы, реализующих различный механизм воздействия на обрабатываемый материал.

Целью исследований явилось изучение зависимости активируемости фосфоритов от вида (химического состава) калийсодержащих и азотсодержащих солевых компонентов NPK удобрений, используемых в качестве соактивирующей добавки, а также применяемых в составе традиционных комплексных удобрений, выпускаемых промышленностью.

Для этого осуществляли механохимическую активацию Верхнекамского и Каратауского фосфоритов с солевыми соактивирующими добавками – наиболее доступными источниками азота и калия в производстве комплексных удобрений – карбамид ($\text{CO}(\text{NH}_2)_2$), хлорид калия (KCl), сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$). Добавки вводились в виде сухих солей в массовом соотношении фосфорит : добавка – 1:4; 1:1; 4:1.

Степень активации фосфорита определялась как относительное содержание усвояемой (лимоннорастворимой) формы P_2O_5 в композиции в пересчете на чистый фосфорит.

Изменение степени активации исследуемых многокомпонентных фосфатных смесей в барабанной шаровой мельнице в зависимости от соотношения фосфорит : добавка представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Степень активации (относительное содержание усвояемой формы P_2O_5) многокомпонентных фосфатных смесей в барабанной шаровой мельнице в зависимости от массового соотношения фосфорит : добавка, %.

Соотношение фосфорита и добавки по массе	Соактивирующая минеральная добавка		
	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	KCl
<i>Верхнекамский фосфорит</i>			
1:4	83,65	74,0	80,88
1:3	–	72,77	76,10
1:1	63,32	67,50	67,25
3:1	–	47,19	55,0
4:1	44,13	44,05	51,53
<i>Фосфорит Каратау</i>			
1:4	54,73	61,50	45,27
1:1	36,90	36,90	37,12
4:1	25,36	33,44	25,56

Анализ данных представленных в таблице 1, показывает, что исследуемые добавки обладают активирующей способностью и повышают растворимость природных фосфоритов в 2%-ном растворе лимонной кислоты. Однако их эффективность варьируется для различных типов фосфатного сырья.

Из трёх исследованных добавок, наибольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, а хлорид калия и карбамид имеют практически одинаковое влияние на степень активации исследуемых фосфоритов.

Отсутствие антагонистического действия исследуемых солевых добавок, как на фосфатное сырьё, так и друг на друга позволяет сделать вывод о беспрепятственном их совместном использовании при получении комплексных удобрений различных марок.

Дальнейшие исследования проводились из расчета массового соотношения N:P:K – 1:1:1 на базе следующих композиций трехкомпонентных фосфатных смесей:

- 1) Вятско-Камский фосфорит (59,17 % масс.) + KCl + (NH₄)₂SO₄;
- 2) Вятско-Камский фосфорит (63,8 % масс.) + KCl + CO(NH₂)₂;
- 3) Фосфорит Каратау (58,7 % масс.) + KCl + (NH₄)₂SO₄;
- 4) Фосфорит Каратау (70,7 % масс.) + KCl + CO(NH₂)₂.

Зависимость содержания P₂O₅_{лр} в исследуемых композициях (относительного содержания P₂O₅_{лр} в пересчете на фосфорит), остатка на сите (%) и удельной поверхности при механохимической активации трехкомпонентных смесей с минеральными добавками в вибромельнице представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Зависимость содержания усвояемой формы фосфора P₂O₅_{лр}, остатка на сите (%) и удельной поверхности трехкомпонентных смесей в вибромельнице от состава композиции

Состав композиции	W _{P₂O₅(усв.)} , % / относительное содержание P ₂ O ₅ _{лр} в пересчете на фосфорит, %	Размер ячейки сита, мкм						S _{уд.} , см. ² /г.
		200	100	80	40	20	<20	
Вятско-Камский ф-т + KCl + (NH ₄) ₂ SO ₄	7,81 / 13,2	25,93	42,96	16,30	14,07	0,74	0	6231,2
Вятско-Камский ф-т + KCl + CO(NH ₂) ₂	6,56 / 10,28	10,20	29,22	15,37	38,36	6,85	0	5771,6
Ф-т Каратау + KCl + (NH ₄) ₂ SO ₄	5,15 / 8,77	18,23	30,86	14,45	25,95	10,52	0	4576,8
Ф-т Каратау + KCl + CO(NH ₂) ₂	6,6 / 9,33	8,38	35,51	14,91	33,24	7,95	0	5154,5

Анализ данных, представленных в таблице 2, показывает, что при механохимической активации трехкомпонентных фосфатных смесей все исследуемые минеральные добавки обладают соактивирующей способностью и содействуют повышению содержания усвояемой формы P₂O₅ в фосфатном сырье в 1,6 – 1,8 раза. Наиболее эффективно использование добавки (NH₄)₂SO₄ + KCl для Вятско - Камского фосфорита и добавки CO(NH₂)₂ + KCl для фосфорита Каратау.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Бутягин, П. Ю. Кинетика и энергетический баланс в механохимических превращениях / П. Ю. Бутягин, А. Н. Стрелецкий // Физика твердого тела. – 2005. – Т.47, вып. 5. – С.37–41.
- 2 Чайкина, М. В. Механохимия природных и синтетических апатитов / М. В. Чайкина. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2002. – 223 с.

О.И. Ларионова, асп.;
А.Ф. Минаковский, доц., канд. техн. наук;
В. И. Шатило, доц., канд. техн. наук,
О.Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;
В.Н. Босак проф., д-р с-х. наук,
dormeshkin@yandex.ru (БГТУ г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ СОЛЕЙ НА АКТИВАЦИЮ ФОСФОРИТОВ КАРАТАУ

Потребность в фосфорных удобрениях для Республики Беларусь составляет около 320 тыс. тонн P_2O_5 в год. Фактическое потребление агропромышленным комплексом нашей страны P_2O_5 в 2014г. составило 153,3 тыс. тонн.

В связи с прекращением поставок апатитового концентрата российскими производителями, ранее были проведены поисковые исследования по применению низкосортных фосфоритов стран СНГ для производства комплексных удобрений [1]. В частности, наибольший интерес в качестве фосфатного сырья представляет фосфорит бассейна Каратау (Казахстан).

Содержание P_2O_5 в обогащенном фосфорите Каратау (месторождение Жанатас) – $25 \pm 0,5$ мас.%. Содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 ($P_2O_{5\text{ЛР}}$) – 5,03 мас.% (20,1% отн.).

Характерной особенностью фосфорита Каратау является наличие больших количеств железо- и алюминийсодержащих минералов, а также других сопутствующих примесей (в том числе карбонатов и органических соединений), что создает значительные ограничения при его переработке кислотными способами.

Основными способами переработки низкосортного фосфатного сырья являются:

- частичная замена высококачественного фосфатного сырья низкосортным в производстве экстракционной фосфорной кислоты, суперфосфатов, азотнокислотной вытяжки;
- разложение фосфатного сырья пониженной нормой минеральных кислот;
- приготовление фосфоритной муки на основе фосфоритов желвакового типа;
- «сухая» либо «мокрая» механохимическая активация фосфоритов в том числе в смеси с минеральными и (или) органическими добавками.

Авторами был выполнен комплекс исследований, целью которых явилось:

- изучение взаимодействия активированного и неактивированного фосфорита с сухими солевыми компонентами;

- исследование взаимодействия активированного и неактивированного фосфоритов с растворами минеральных солей.

В качестве солевых компонентов использованы KCl , $CO(NH_2)_2$ и $(NH_4)_2SO_4$.

Степень активации фосфорита определялась как относительное содержание усвояемой (лимоннорастворимой) формы P_2O_5 в композиции к общему его содержанию в фосфорите.

На первом этапе были изучены композиции, приготовленные в массовом соотношении «фосфорит:добавка» – 1:5; 1:4; 1:3; 1:2; 1:1; 2:1; 3:1; 4:1 и 5:1.

Установлено, что все внесенные добавки в разной степени обладают активирующей способностью и увеличивают содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 в 1,5 – 3,1 раза, относительное содержание лимоннорастворимой формы P_2O_5 в пересчете на чистый фосфорит увеличилось на 15 – 66 % по сравнению с исходным.

Набольшей активирующей способностью обладает сульфат аммония, что может быть объяснено гидролитической и физиологической кислотностью.

При изучении совместного влияния KCl и $CO(NH_2)_2$, а также KCl и $(NH_4)_2SO_4$ в качестве модельных композиций принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения N:P:K – 1:1:1.

При смешении исходного фосфорита Каратау с двухкомпонентной смесью $CO(NH_2)_2 + KCl$ степень активации увеличилась в 1,4 раза, а предварительная механоактивация фосфорита не оказала заметного влияния. При смешении неактивированного фосфорита с $(NH_4)_2SO_4 + KCl$ степень активации увеличилась в 1,6 раза.

При получении комплексных удобрений «мокрым» способом фосфорит Каратау обрабатывается водными растворами минеральных солей: 40%-ный раствор $(NH_4)_2SO_4$, 50%-ный раствор NH_4NO_3 , 20%-ный раствор NH_4Cl , 50%-ный раствор $CO(NH_2)_2$, 20%-ный раствор KCl . Расход реагентов фосфорит:соль (в пересчете на массу чистого солевого компонента) – соответствовал массовому соотношению 1:2; 1:1; 2:1.

Изменение степени активации фосфатного сырья Каратаусского месторождения в зависимости от вида минеральной добавки и соотношения фосфорит:добавка представлены в таблице 1.

Анализируя данные таблицы 1 можно сделать вывод о том, что наибольшее активирующее воздействие на Каратауский фосфорит оказывает 20%-ный раствор хлорида аммония (увеличение содержания усвояемой формы P_2O_5 в 3-5 раза, в зависимости от содержания

раствора соли в композиции). Растворы других солей оказывают значительно меньшее влияние на степень перехода фосфора в усвояемую форму P_2O_5 . Для всех смесей характерно увеличение относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 в 1,5-2 раза при увеличении массовой доли соли в композиции от 33% до 67%.

Таблица 1 – Влияние состава и количества добавляемого к фосфориту раствора соли на изменение относительного содержания усвояемой формы P_2O_5 , %.

Массовое соотн. фосфорит:соль	Состав раствора, масс. %				
	40 % $(NH_4)_2SO_4$	20% NH_4Cl	50 % NH_4NO_3	50 % $CO(NH_2)_2$	20 % KCl
Неактивированный фосфорит Каратау					
Активированный фосфорит Каратау					
2:1	<u>26,42</u>	<u>40,53</u>	<u>25,50</u>	<u>31,56</u>	<u>19,90</u>
	30,45	30,80	31,11	20,53	30,78
1:1	<u>34,81</u>	<u>50,30</u>	<u>40,99</u>	<u>37,53</u>	<u>43,50</u>
	36,91	39,09	37,16	32,02	39,26
1:2	<u>41,07</u>	<u>81,48</u>	<u>44,53</u>	<u>46,30</u>	<u>48,60</u>
	48,72	46,13	46,02	44,32	46,75

Аналогично было исследовано изменение степени перехода P_2O_5 фосфорита в усвояемую форму при обработке его азотсодержащими растворами с добавлением KCl . В качестве модельной композиции принимали смеси компонентов из расчета массового соотношения $N:P:K = 1:1:1$ и $1:0,8:1,2$. В этом случае возрастание относительного содержания усвояемых форм P_2O_5 достигло 87%.

Эффект, который оказывают растворы минеральных солей на фосфорит, может быть обусловлен либо образованием новых фаз, либо частичным разложением карбонатов, содержащихся в фосфатном сырье. Рентгенофазовый анализ показал, что в композициях «фосфорит – сульфат аммония» и «фосфорит – сульфат аммония – хлорид калия» наблюдается образование новой фазы – коктеита $((NH_4)_2Ca(SO_4)_2 \cdot 2H_2O)$. В остальных системах взаимодействия не отмечено.

Ещё одним механизмом активации может являться деформация структуры фосфатного минерала при разложении карбонатов под действием растворов солей аммония с выделением газообразных продуктов. Для установления возможного разложения карбонатных примесей в процессе солевого разложения было определено содержание CO_2 в твердой фазе образцов, полученных после фильтрации пульпы и отмывки от растворимых солей. Обнаружено, что уменьшение содержания CO_2 составило 9-36% от исходного.

Исследование по грануляции комплексных удобрений показали, что статическая прочность гранул находится в пределах 1,9-7,1 МПа, а гигроскопическая точка составляет 50,4-62,0% относительной влажности воздуха.

Проведенные предварительные агрохимические исследования показали, что удобрения, полученные на основе фосфорита Каратау, не уступают по своей эффективности стандартным комплексным удобрениям.

Результаты исследования подтверждают, что смешение природных фосфоритов с различными минеральными азот- и калийсодержащими добавками позволяет добиться высокой степени перевода фосфора в усвояемую форму, и может рассматриваться как эффективный способ получения фосфорных и комплексных удобрений.

ЛИТЕРАТУРА

1 Dormeshkin O., Minakouski A., Shatsila V. Influence of mineral additives on activation of low concentrated phosphate rocks in complex fertilizers production // Proceedings of the 2nd International Sciences Congress «Fundamental Studies in America, Europe and Asia: Humanitarian and Social Sciences». International Agency for Development of Culture, Education and Science. USA, New York, 2014. P. II – p. 621-626.

2 Ларионова О.И., Минаковский А.Ф., Шатило В. И., Дормешкин О.Б. Получение комплексных удобрений из низкосортных фосфоритов. // «Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии»: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 26-28 ноября 2014г.: в 2 ч. – Минск: БГТУ, 2014. – Ч.1 – с. 28-31.

УДК 53 (023)

Ю.Д. Алашкевич, проф., д-р техн. наук mapt@sibgtu.ru

В.И. Ковалев, доц., канд. техн. наук mapt@sibgtu.ru

Р.А. Марченко, ст. преп. r.a.marchenko@mail.ru
(СибГТУ, г. Красноярск)

КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ СКОРОСТИ И ДАВЛЕНИЯ ВОДНОЙ СТРУИ ПРИ КОНТАКТЕ ЕЁ С ПРЕГРАДОЙ

Минимальной скоростью струи при контакте с неподвижной преградой является величина этой скорости, при которой возникает гидравлический удар, когда струя приобретает абсолютную жесткость и не подвержена деформации в поперечном сечении, даже в мгновенного момента контакта ее фронта с неподвижной преградой [1].

Характер процессов, происходящих при мгновенном контакте водной струи с неподвижной преградой, имеет свои особенности. Предметом настоящего исследования является выявление зависимости указанных параметров струи от её температуры, при нормальном давлении. Оценку произведём по зависимости

$$v_{\min} = \frac{\lambda}{\eta}, \text{ м/с}, \quad (1)$$

где λ - поверхностное натяжение воды, Н/м; η - динамическая вязкость воды, Па·с.

Оценку давления, возникающего в месте мгновенного контакта с неподвижной преградой фронта набегающей на нее струи, произведём по зависимости:

$$P_{\text{уд}} = \rho \cdot c \cdot \frac{\lambda}{\eta}, \text{ Па [1]}, \quad (2)$$

где λ - поверхностное натяжение для воды; Н/м; η - динамическая вязкость для воды, Па·с; ρ - плотность струи, кг/м³; c — скорость ударной волны, м/с.

Произведем количественную оценку минимальной скорости, при которой произойдет гидродинамический удар при нормальных условиях ($t = 20^\circ\text{C}$, $P = 101 \text{ кПа}$):

- поверхностное натяжение для воды $\lambda = 0.072 \text{ Н/м}$ [2];
- динамическая вязкость для воды $\eta = 0.001 \text{ Па·с}$ [2].

Подставив табличные значения [9] параметров воды (λ и η) в формулу (1), получим минимальную скорость струи, при которой в момент удара она начинает вести себя как абсолютно жесткое, недеформируемое твердое тело:

$$v_{\min} = \frac{0.072}{0.001} = 72 \text{ (м/с)}$$

Проведем количественную оценку давления, возникающего в месте контакта фронта налетающей струи с неподвижной преградой.

Подставив в формулу (2) табличные значения всех параметров, входящих в нее, получим:

$$P_{\text{уд}} = 0.0001500 \cdot \frac{0.072}{0.001} = 0.8 \cdot 10^6 \text{ Па (1101,3 кг/см}^2\text{)}$$

Оценку давления, возникающего в месте мгновенного контакта с неподвижной преградой фронта набегающей на нее струи, при непрерывном ее истечении произведём по зависимости

$$P = \rho v^2, \text{ Па [1]}. \quad (3)$$

Далее выясним влияние температуры воды, из которой сформирована струя, на её минимальную скорость и давление при которой имеет место полноценный гидродинамический удар в момент контакта фронта струи с неподвижной преградой.

Составим таблицу зависимости параметров (λ) и (η) от температуры струи (t) в диапазоне от 0 °С до 100 °С соответственно со справочными данными [2].

Таблица 1 - Зависимость коэффициентов поверхностного натяжения (λ) и динамической вязкости (η), а также минимальной скорости струи (v_{min}) и давлений ($P_{\text{уд}}$ и $P_{\text{ист}}$), развивающихся в месте мгновенного контакта ее при столкновении с неподвижной преградой

$t, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{Н/м}$	$\eta, \text{Па}\cdot\text{с}$	$v_{\text{in}}, \text{м/с}$	$P_{\text{уд}}, \text{МПа}$	атм	$P_{\text{ист}}, \text{Мпа}$	атм
0	0,07562	0,001792	42,2	63,300	645,48	1,781	18,16
5	0,0749	0,001519	49,32	73,980	645,48	2,433	24,81
6	0,07476	0,001473	50,76	76,140	754,386	2,577	26,278
7	0,07462	0,001428	52,24	78,360	799,05	2,729	27,828
8	0,07448	0,001386	53,74	80,610	821,993	2,888	29,449
9	0,07434	0,001346	55,22	82,830	844,631	3,049	31,091
10	0,0742	0,001308	56,74	85,110	867,881	3,219	32,825
11	0,07407	0,001271	58,26	87,390	891,13	3,394	34,609
12	0,07392	0,001236	59,79	89,685	914,533	3,570	36,404
13	0,07373	0,001203	61,3	91,950	937,629	3,758	38,321
14	0,07364	0,001171	62,89	94,335	961,949	3,955	40,330
15	0,07348	0,00114	64,43	96,645	985,505	4,151	42,328
16	0,07334	0,001111	66,01	99,015	1009,672	4,357	44,429
17	0,0732	0,001083	67,6	101,460	1033,992	4,570	46,601
18	0,07305	0,001056	69,18	103,770	1058,160	4,786	48,804
19	0,07289	0,001023	71,26	106,890	1089,975	5,078	51,781
20	0,07275	0,001005	72,39	108,585	1107,259	5,240	53,433
21	0,0726	0,000981	74,00	110,000	1121,688	5,476	55,840
22	0,07244	0,000958	75,62	113,430	1156,664	5,718	58,307
23	0,07228	0,000936	77,24	115,860	1181,443	5,966	60,836
24	0,07212	0,000914	78,89	118,335	1206,682	6,224	63,467
25	0,07196	0,000894	80,52	120,780	1231,613	6,484	66,118
26	0,0718	0,000874	82,18	123,270	1257,004	6,754	68,872
27	0,07164	0,000855	83,84	125,760	1282,395	7,029	71,676
28	0,07147	0,000836	85,49	128,235	1307,633	7,309	74,531
29	0,07131	0,000818	87,18	130,770	1333,483	7,600	77,498
30	0,07115	0,000801	88,86	133,290	1359,180	7,896	80,517
35	0,07035	0,000723	97,37	146,055	1489,347	9,481	96,679
40	0,06955	0,000656	106,02	159,030	1621,655	11,240	114,616
45	0,06873	0,000599	114,78	172,170	1755,645	13,174	134,337
50	0,0679	0,000549	123,59	185,385	1890,401	15,275	155,762
60	0,06617	0,000469	141,15	211,725	2158,994	19,923	203,158
70	0,06441	0,000406	158,61	237,915	2426,058	25,157	256,530
80	0,0626	0,000357	175,6	263,400	2685,933	30,835	314,430
90	0,06074	0,000317	191,91	287,685	2933,571	36,829	375,554
100	0,05884	0,000284	207,33	310,995	3171,266	42,986	438,335

В таблицу 1 введем также рассчитанные по формулам (1), (2) и (3) соответствующие значения минимальной скорости струи (v_{min}), давления, развивающегося в месте мгновенного контакта фронта струи с неподвижной преградой (P_{yo}), при минимальной скорости (v_{min}) струи и давления в этом же месте при ее непрерывном истечении ($P_{\text{ист}}$).

Выводы

Из таблицы следует, что в заданном диапазоне изменения температуры струи:

- коэффициент поверхностного натяжения λ уменьшается в 1,285 раза;
- коэффициент динамической вязкости η уменьшается в 6,315 раз.

Соответственно, минимальная скорость струи v_{min} (17) в заданном диапазоне изменения температуры от 0 °С до 100 °С возрастает в 4,9 раза, что, согласно с формулой (18) ведет к увеличению во столько же раз и величины давления P в месте мгновенного контакта струи с неподвижной преградой.

А что произойдет, если струя сформирована из волокнистой целлюлозной суспензии с концентрацией 1...3 %? Можно предположить, что, в отличие от известных ножевых способов размол, ударно-пульсационное гидродинамическое воздействие, при скорости струи суспензии, превышающей v_{min} (17), при заданной температуре, обеспечит размол волокна с сохранением его природной длины, особенно, применительно к коротковолокнистым листовным породам. Такой вывод напрашивается потому, что полученные величины давления, развивающегося в месте контакта струи с неподвижной преградой (см. таблицу 1), распространяющегося в виде ударной волны в обратном направлении со скоростью звука по всей длине струи, превышают пределы прочности пучков волокон, что должно вести к разделению их в продольном направлении под действием гидродинамических сил и кавитационного эффекта.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановление лесов Сибири» № государственной регистрации НИР: 114042140006.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гегузин Я.Е. Капля / Я.Е. Гегузин // М.: Наука, 2014, - 184 с.
- 2 Справочник химика. Т.1. / гл. ред. Б. П. Никольский . – 2-е изд., перераб. и доп. – М.-Л. : Госхимиздат, 1963 . – 1071 с.

СИНТЕЗ РЕГУЛЯТОРА ЗАДАННОЙ СТРУКТУРЫ ДЛЯ ЛИНЕАРИЗОВАННОГО ОБЪЕКТА

Для управления технологическим объектом с одним входом и одним выходом широко применяются регуляторы простой структуры: ПИД (пропорционально-интегро-дифференцирующие) и ПИ (пропорционально-интегрирующие), как частный случай ПИД – регуляторов. Определение параметров таких регуляторов расчетным путем требует знания модели (передаточной функции или дифференциальных уравнений) объекта управления.

Целью работы является определение параметров ПИД-регулятора расчетным путем, основываясь на редуцированной модели объекта управления.

Сигнал управления ПИД регулятора, если обозначить $e = y^* - y$ - ошибку регулирования, x_{R0} - ее интеграл, имеет вид $u = b_0 x_{R0} + b_1 e + b_2 \dot{e}$.

Уравнения регулятора и линеаризованного объекта могут быть представлены в форме

$$\dot{x}_R = A_R x_R + B_R (y^* - y), \quad (1)$$

$$u = C_R x_R + D_R (y^* - y),$$

$$\dot{x}_p = A_p x_p + B_p u, \quad (2)$$

$$y = C_p x_p.$$

В уравнениях (1) регулятора $x_R = (x_{R0}, x_{R1})$ - вектор переменных ПИД регулятора, а матрицы параметров регулятора имеют вид

$$A_R = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ 0 & -\nu_R \end{bmatrix}, \quad B_R = \begin{bmatrix} b_{R1} \\ b_{R2} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \nu_R \end{bmatrix}, \quad C_R = [b_0 \quad -b_2],$$

$$D_R = [d_R] = [b_1 + b_2].$$

Здесь u - скалярная величина сигнала управления, y^* , y - сигналы задания и обратной связи по выходу объекта. В уравнениях (2) объекта x_p - вектор переменных объекта, $A_p \in R^{n \times n}$, $B_p \in R^n$, C_p - матрицы параметров объекта, определяемые выражениями

$$A_p = \begin{bmatrix} 0 & I_{n-1} \\ -a_1 & -a_2 \dots -a_n \end{bmatrix}, \quad B_p = \begin{bmatrix} 0 \\ b_p \end{bmatrix}, \quad C_p = [1 \quad 0 \dots 0].$$

Вводя вектор $x^T = (x_R, x_p)$ и обозначения

$$A = \begin{bmatrix} A_R & -B_R C_F \\ B_F C_R & A_{FC} \end{bmatrix}, \quad A_{FC} = A_F - B_F D_R C_F, \quad B = \begin{bmatrix} B_R C_F \\ B_F C_R \end{bmatrix},$$

можно систему (1), (2) записать в виде

$$\dot{x} = Ax + By^*, \quad (3)$$

Здесь вектор x , переменных объекта содержит медленную $x_{R12} = (x_1, x_2)^T$, и быструю $\bar{x}_F = (x_3, x_4, \dots, x_n)^T$, составляющие. Параметры регулятора должны быть рассчитаны для управления медленной составляющей движения объекта. В связи с этим матрицы A_{FC} , $B_{FR} = B_F C_R$, B представлены состоящими из блоков.

$$A_{FC} = \begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} \\ A_{21} & A_{22} \end{bmatrix}, \quad B_{FR} = \begin{bmatrix} 0 \\ \bar{B}_{FR} \end{bmatrix}, \quad B = \begin{bmatrix} 0 \\ \bar{B} \end{bmatrix}$$

Здесь

$$\bar{B}_{FR} = a_3^{-1} \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -b_F b_0 & -b_F b_2 \end{bmatrix}, \quad \bar{B} = \begin{bmatrix} 0 \\ a_3^{-1} b_F d_R \end{bmatrix}$$

Если матрица A_{22} устойчива и ее собственные значения превосходят по модулю требуемые по условиям качества собственные значения замкнутой синтезируемой системы, A_{21} и A_{12} допускают представление в виде

$$A_{21} = \mu^{-1} \bar{A}_{21}, \quad A_{22} = \mu^{-1} \bar{A}_{22}.$$

Учитывая малость величины μ , можно в уравнении $\mu \dot{\bar{x}}_F = \bar{A}_{22} \bar{x}_F + \bar{B}_{FR} x_R + \bar{B} y^*$ приближенно принять $\mu \dot{\bar{x}}_F \cong 0$, и тогда получим алгебраическое линейное уравнение для того, чтобы выразить переменную $\bar{x}_F$ через переменные x_1, x_2 , описывающие медленную составляющую движения [1].

В результате выражение для $\bar{x}_F$ принимает вид

$$\bar{x}_F = \bar{A}_{22}^{-1} (-\bar{B}_{FR} x_R - \bar{B} y^*).$$

Редуцированная матрица замкнутой системы приобретает размер 4×4 и имеет вид

$$\bar{A} = \begin{bmatrix} A_R & -B_R \bar{C}_F \\ \bar{B}_{FR} & \bar{A}_{FC} \end{bmatrix}$$

Здесь матрицы имеют вид:

$$\bar{C}_F = [1 \quad 0], \quad \bar{B}_{FR} = \begin{bmatrix} 0 & 0 \\ -b_F b_0 & -b_F b_2 \end{bmatrix} a_3^{-1}, \quad \bar{A}_{FC} = \begin{bmatrix} 0 & 1 \\ -\tilde{a}_1 & -\tilde{a}_2 \end{bmatrix}$$

Значения параметров $\tilde{a}_1, \tilde{a}_2$ зависят от элементов матриц объекта и регулятора и могут быть определены путем алгебраических преобразований.

Характеристический полином замкнутой системы для редуцированной модели объекта имеет четвертый порядок и определяется выражением

$$N(s) = \det(Is - \bar{A}).$$

Если определить для замкнутой системы желаемые значения корней характеристического уравнения, можно рассчитать значения коэффициентов характеристического полинома, а по ним рассчитать требуемые значения параметров регулятора.

Преимуществом метода является простота вычислений, однако область применения ограничена объектами, допускающими редукцию их математической модели.

ЛИТЕРАТУРА

1 Моисеев, Н. Н. Асимптотические методы нелинейной механики / Н. Н. Моисеев. М.: Наука, 1969.

СЕКЦИЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ, АНАЛИТИЧЕСКАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ
ХИМИЯ. ТЕХНОЛОГИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ
ПРОИЗВОДСТВ

Председатель – зав. кафедрой химии, технологии электрохимических производств и МЭТ, канд. хим. наук., доцент,

Черник Александр Александрович

Секретарь – канд. хим. наук, доцент

Богомазова Наталья Валентиновна

Е.К. Юхно, асп.,

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук,
bashkirov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

П.П. Першукевич, канд. физ.-мат. наук
(Институт физики НАН Беларуси, г. Минск)

Н.А. Миронова-Улмане, проф., д-р физ.-мат. наук

А.Г. Шараковский, канд. физ.-мат. наук
(Институт физики твердого тела Латвийского университета, г. Рига)

**КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА,
ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА
ЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА
 LaInO_3 , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+}**

В последнее десятилетие значительно повысился интерес к исследованию спектров возбуждения и фотолюминесценции твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами редкоземельных элементов, излучающих свет в видимой области и являющихся перспективными фотолюминофорами для изготовления светодиодов белого света.

Твердофазным методом из оксидов La_2O_3 , In_2O_3 , Sm_2O_3 , Tb_2O_3 , Sb_2O_3 получены твердые растворы $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,91}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,91}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$.

Анализ рентгеновских дифрактограмм показал, что полученные керамические образцы твердых растворов на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} , имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита типа

GdFeO_3 ($a < b < c$). Образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Tb^{3+} , были однофазными, а образцы твердых растворов на основе LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Sb^{3+} ; Tb^{3+} , Sb^{3+} и Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} , содержали примесную фазу LaSbO_3 . Так как концентрация легирующих ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+} в исследованных твердых растворах незначительная, то параметры кристаллической решетки для всех исследованных твердых растворов на основе индата лантана отличаются незначительно от параметров кристаллической решетки для LaInO_3 .

Спектры возбуждения фотолюминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ при длинах волн регистрации ($\lambda_{\text{рег}}$) полос возбуждения ионов Sm^{3+} (602 нм) и ионов Tb^{3+} (543 нм) приведены на рисунках 1а, б, в, г (кривые 1) соответст-

венно, а спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ при таких же величинах $\lambda_{\text{рег}} = 602$ и 543 нм приведены также на этих рисунках 1а, б, в, г (кривые 2) соответственно.

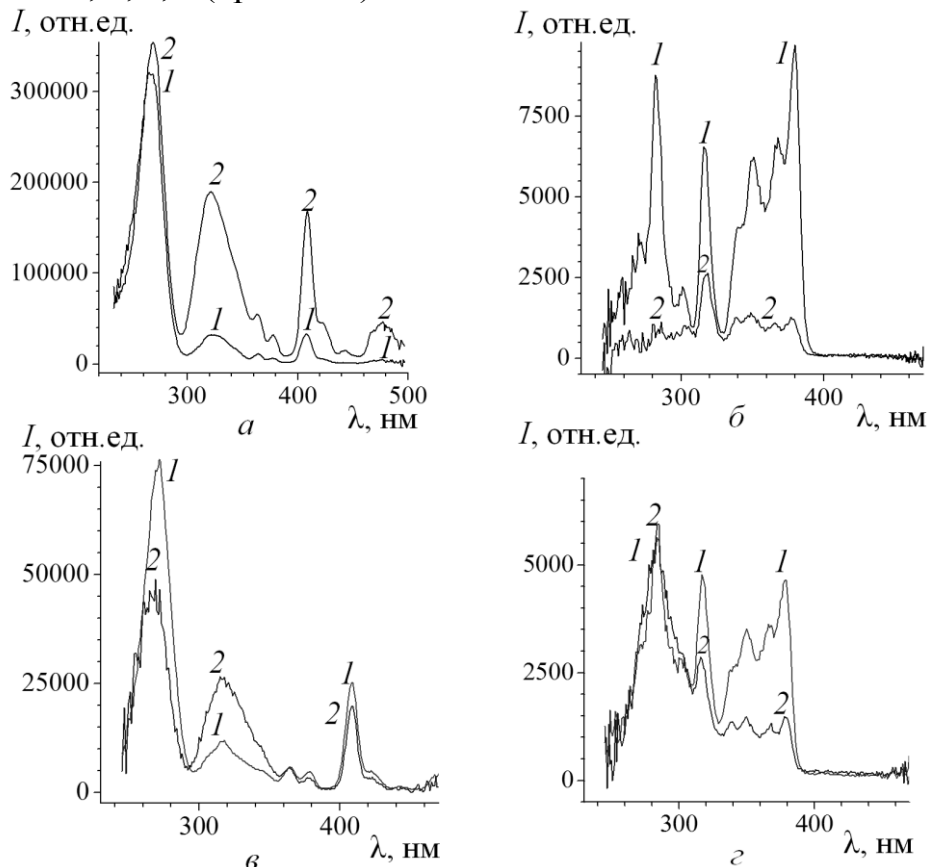


Рисунок 1 – Спектры возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 602$ нм (а); $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 543$ нм (б); $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ (1), $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2) при $\lambda_{\text{рег}} = 602$ нм (в) и 543 нм (г)

Анализ спектров возбуждения люминесценции твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (рисунок 1, кривые 1) показывает, что спектры возбуждения твердых растворов, содержащих два различных редкоземельных иона, следует получать при двух значениях $\lambda_{\text{рег}}$ (например, 602 нм, 543 нм), при которых наблюдаются полосы возбуждения фотолюминесценции ионов Sm^{3+} и Tb^{3+} соответственно. В связи с этим в настоящей работе спектры возбуждения твердых растворов $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ получены при $\lambda_{\text{рег}} = 602, 543$ нм. Анализ спектров возбуждения, приведенных на рисунке 1, показывает, что замещение 2 % ионов In^{3+} в твердых растворах $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ ионами Sb^{3+} приводит к повышению интенсивности полос возбуждения ионов Sm^{3+} (рисунок 1а) и

к уменьшению интенсивности полос возбуждения ионов Tb^{3+} (рисунок 1б). Установлено, что величины длин волн максимумов интенсивности полос возбуждения ионов Sm^{3+} ($\lambda_{рег} = 602$ нм) в твердых растворах $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$, $La_{0,98}Sm_{0,02}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ отличаются незначительно. Такое же незначительное отличие значений длин волн максимумов интенсивности полос возбуждения наблюдается и для исследованных твердых растворов, содержащих ионы Tb^{3+} . Установлено, что спектр возбуждения фотолюминесценции твердого раствора $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, полученный при $\lambda_{рег} = 450$ нм, содержит лишь одну интенсивную полосу возбуждения с максимумом длины волны при 324 нм, которая перекрывается с полосой возбуждения ионов Sm^{3+} , Tb^{3+} твердых растворов $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$, $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$.

Спектр фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм твердого раствора $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ содержит также одну интенсивную полосу фотолюминесценции с максимумом при 420 нм, которая перекрывается с полосой возбуждения ионов Sm^{3+} твердого раствора $La_{0,98}Sm_{0,02}InO_3$ с максимумом при 408 нм. В связи с этим для ионов Sm^{3+} , Sb^{3+} твердого раствора $La_{0,98}Sm_{0,02}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ выполняется основное условие существования эффекта сенсibilизации, когда полоса фотолюминесценции сенсibilизатора (Sb^{3+}) перекрывается с полосой возбуждения (поглощения) активатора (Sm^{3+}). По этой причине замещение в твердом растворе 2 % ионов In^{3+} ионами Sb^{3+} приводит к значительному увеличению всех полос фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм (рисунок 2а). Анализ спектров возбуждения и спектров фотолюминесценции твердых растворов $LaIn_{0,98}Sb_{0,02}O_3$, $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$ (рисунок 1б), $La_{0,93}Tb_{0,07}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ (рисунок 2б) показывает, что единственная полоса фотолюминесценции ионов Sb^{3+} имеет максимум длины волны 420 нм, а ближайшая к ней полоса возбуждения люминесценции твердого раствора $La_{0,93}Tb_{0,07}InO_3$ имеет максимум длины волны 380 нм, т. е. основное условие сенсibilизации не выполняется. По этой причине поглощенная энергия ионами Sb^{3+} твердого раствора $La_{0,93}Tb_{0,07}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ не передается ионам Tb^{3+} и эффект сенсibilизации в данном случае отсутствует. Спектры фотолюминесценции твердых растворов $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$, $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}In_{0,98}Sb_{0,02}O_3$ при $\lambda_{возб} = 275, 320, 365, 408$ нм, приведенные на рисунках 2в, г, д, е, показывают, что замещение в кристаллической решетке твердого раствора $La_{0,92}Sm_{0,02}Tb_{0,06}InO_3$ 2 % ионов In^{3+} ионами Sb^{3+} приводит на спектрах фотолюминесценции при $\lambda_{возб} = 320$ нм (рисунок 2в) к значительному увеличению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Sm^{3+} . Однако анализ спектров фотолюминесценции этих твердых

растворов, полученных при $\lambda_{\text{возб}} = 275, 365, 408$ нм (рисунки 2г, д, е), показывает, что введение в кристаллическую решетку твердого раствора $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ 2 % ионов Sb^{3+} приводит к небольшому уменьшению интенсивности полос фотолюминесценции ионов Sm^{3+} на этих спектрах.

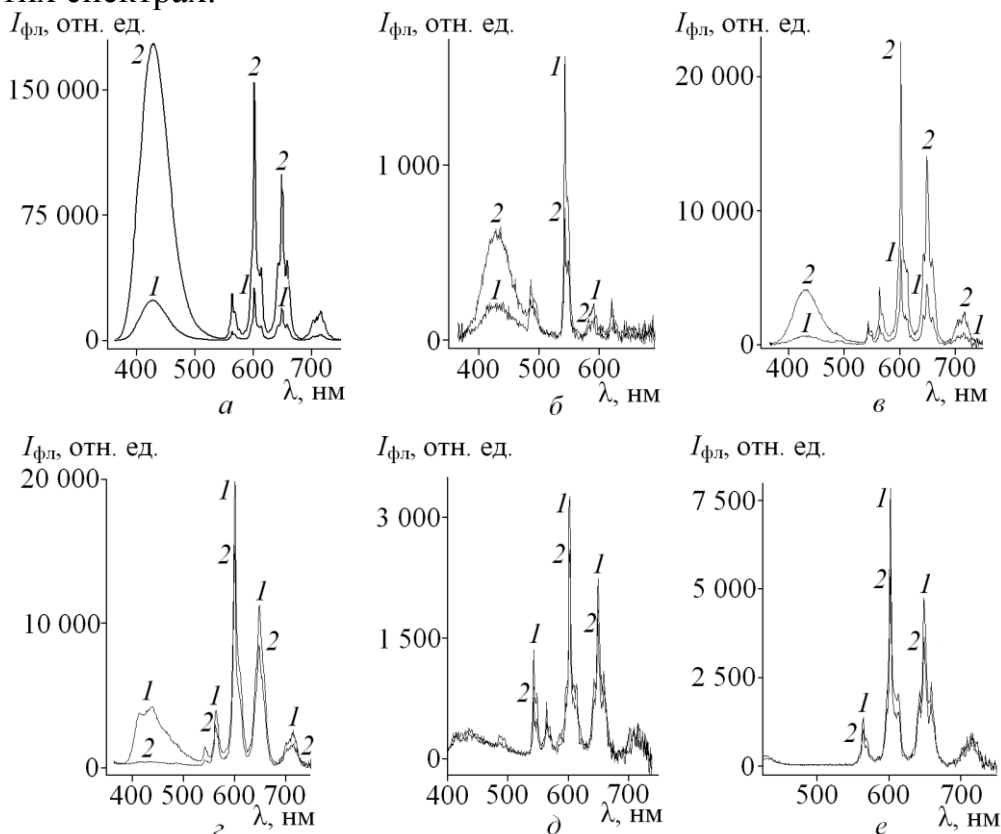


Рисунок 2 – Спектры фотолюминесценции при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм твердых растворов $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ (а, 1), $\text{La}_{0,98}\text{Sm}_{0,02}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (а, 2), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{InO}_3$ (б, 1), $\text{La}_{0,93}\text{Tb}_{0,07}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (б, 2); при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм (в), 275 нм (г), 365 нм (д), 408 нм (е) твердых растворов $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ (1) и $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ (2)

Следовательно, полученные результаты показывают, что ионы Sb^{3+} являются хорошими сенсбилизаторами фотолюминесценции ионов Sm^{3+} при $\lambda_{\text{возб}} = 320$ нм, т. к. в этом случае выполняется основное условие сенсбилизации, когда полоса фотолюминесценции сенсбилизатора (Sb^{3+}) перекрывается с полосой возбуждения (поглощения) активатора (Sm^{3+}), а при других значениях $\lambda_{\text{возб}}$ это условие сенсбилизации не выполняется.

ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА ЭЛЕКТРОЛИТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАНИЛИНА

Проводящие полимеры нашли широкое применение в различных областях науки и техники от микроэлектроники до аналитической практики. Среди данного класса проводящих полимеров, полианилин (ПАНИ) привлекает наибольшее внимание благодаря своим уникальным свойствам, а также дешевизне и доступности мономера. Электрохимические свойства ПАНИ обратимо изменяются в зависимости от состава среды, поэтому он является перспективным материалом для создания химических и потенциометрических сенсоров. Разработка сенсоров на основе композитных материалов, для создания которых ПАНИ используют в качестве проводящей матрицы, представляет интерес для специалистов в области водородной энергетики [1].

Электропроводящий полианилин синтезируют химическим или электрохимическим методами в сильно кислой среде путем окислительной полимеризацией мономера. При химической полимеризации анилина используют большое количество окислителя, продукт восстановления которого необходимо утилизировать. Использование ферментов в синтезе полианилина представляет большой интерес, т.к. позволяет проводить процесс в «мягких» условиях с высокой степенью контроля скорости полимеризации и получать с высоким выходом полимер, не загрязненный продуктами разложения окислителя.

В общем случае, ПАНИ может существовать во всех промежуточных состояниях от полностью восстановленной формы до полностью окисленной. Электропроводящей формой полианилина является соль эмиральдина, имеющая следующую структуру [2]:

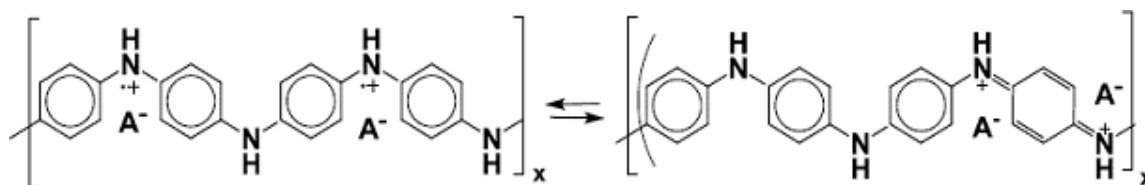


Рисунок 1 – Структурная формула соли эмиральдина

Структура эмиральдина и его соли, представляет собой чередующиеся аминные и иминные звенья с неравномерным распределением окисленных и восстановленных фрагментов вдоль цепи ПАНИ. Положение фрагментов находится в постоянном динамическом рав-

новесии, что обусловлено автокаталитическим неравновесным характером окислительных процессов, протекающих при полимеризации анилина. На основании этого, была предложена модель эмеральдина, состоящая из аминных, хинониминных и смешанных блоков различной длины (рисунок 2).

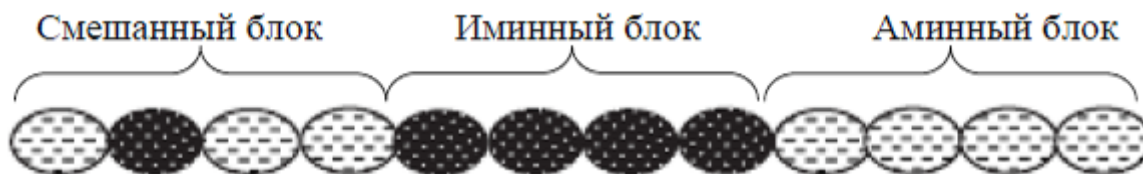


Рисунок 2 – Последовательности чередования блоков в цепочке полимера

Анодное окисление анилина на различных электродах является распространенным методом его синтеза. Это связано с возможностью получения более чистого полимера без примесей окислителя, контроля толщины пленки и наблюдения процесса ее образования различными физико-химическими методами (оптические, электрохимические и другие). При этом молекулярные массы ПАНИ, синтезируемого электро-полимеризацией, обычно ниже, чем при химическом синтезе.

Наиболее часто ПАНИ получают в среде водного раствора кислоты. Распространено использование сульфатных, хлоридных, нитратных и смешанных электролитов.

При синтезе полианилина были использованы сульфатный и сульфатно-хлоридный электролиты, для сравнения процессов, протекающих в ходе электрохимической полимеризации, были сняты циклические вольтамперограммы. Как видно на циклических вольтамперограммах (рисунок 3) в сульфатно-хлоридном электролите второй пик окисления почти в 2 раза ниже, чем в сульфатном электролите, это связано с тем, что в процессе электрополимеризации возникают трудности в образовании хинониминных структур [3].

Для сравнения эффективности работы электролитов, были рассмотрены выходы по току процесса получения полианилиновых пленок на проводящих подложках. Для этого в гальваностатическом режиме при плотности тока 20 мА/см^2 с продолжительностью электролиза 20 минут, было по 5 образцов из каждого рассмотренного электролита.

Исходя из изменения массы образцов после получения полимерной пленки, был построен график, иллюстрирующий выход по току полимера для образцов в обоих электролитах (рисунок 4).

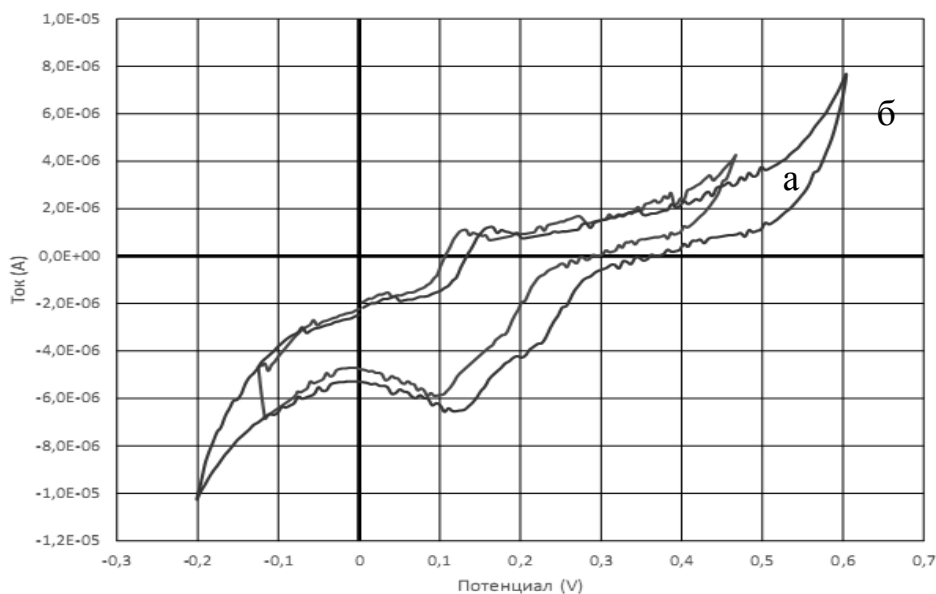


Рисунок 3 –ЦВА пленок ПАНИ, полученного в сульфатном (а) и сульфатно-хлоридном (б) электролитах (скорость развертки потенциала 50мВ/с)

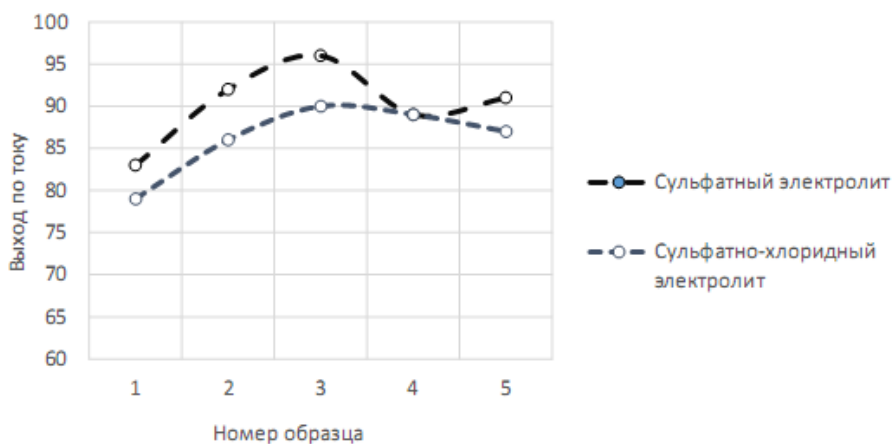


Рисунок 4 –Выходы по току для сульфатного и сульфатно-хлоридного электролитов

В случае с сульфатным электролитом несколько повышенный выход по току связан с тем, что наличие SO_4^{2-} -иона способствует образованию более высокомолекулярных форм ПАНИ, в то время как Cl^- не образует данных конфигураций молекул полимера.

Также в ходе наблюдения было замечено что сульфатно-хлоридный электролит склонен к самопроизвольному окислению растворенного анилина с образованием в объеме раствора взвеси из коллоида полимера, что в значительной мере снижает выход по току (за счет снижения концентрации основного компонента), а также ухудшает получаемые полимерные пленки.

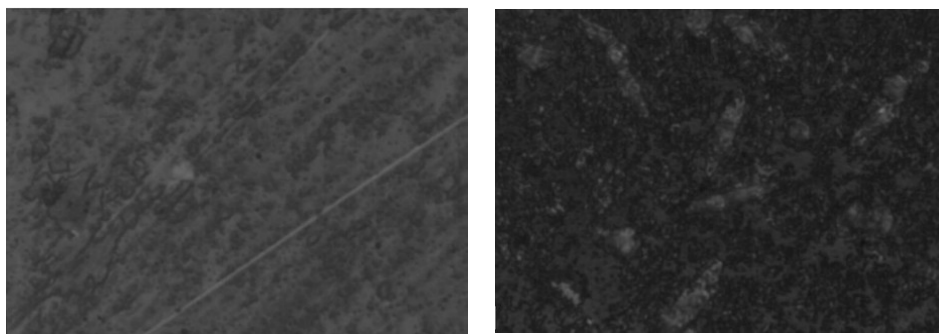


Рисунок 5 – Структура полимерных пленок, полученных из сульфатного и сульфатно-хлоридного электролитов

Исходя из наибольшей практической выгоды, для дальнейшей работы был выбран сульфатный электролит в связи с его большей стабильностью и незначительной разницей в исходных характеристиках. В основной рабочий электролит были введены дополнительные добавки, в результате электролит имеет следующий состав: Na_2SO_4 – 0,34 моль/л, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – 0,021 моль/л, H_2SO_4 – 0,04 моль/л, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ – 0,05 моль/л.

Данный электролит позволяет получать полианилиновые пленки в широких пределах режимов электролиза, отличается высоким выходом по току, около 90-95% и высокой стабильностью, что положительно сказывается на качестве получаемых полимерных пленок и продолжительности эксплуатации. Также наличие добавки $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ позволяет осуществлять получение высокомолекулярных форм полианилина которые отличаются большими значениями электрической проводимости.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Абалева В. В. Электрохимический синтез полианилина на алюминиевом электроде / Абалева В.В., Ефимов О.Н. // Электрохимия. – 1996. – Т. 32, № 6. – С. 728–735.
- 2 Bhadra S. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline / Bhadra S., Khastgir D., Singha N. K. et al. // Prog. Polym. Sci. – 2009. – Vol. 34, № 8. – P. 783–810.
- 3 Ivanov V. F. Redox heterogeneity in polyaniline films: from molecular to macroscopic scale / Ivanov V. F., Gribkova O. L., Novikov S.V. et al. // Synth. Met. – 2005. – Vol. 152, № 1-3. – P. 153–156.

А. Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук,
О.А. Алисиенок, ст. преп., канд. хим. наук,
А. В. Дубина, мл. науч. сотр.
man@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ФОТОКАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ РАСТВОРОВ КРАСИТЕЛЕЙ И ФОРМАЛЬДЕГИДСОДЕРЖАЩИХ СТОЧНЫХ ВОД

В настоящее время модифицирование диоксида титана катионными и анионными допантами является наиболее действенным способом расширения спектра поглощения и улучшения фотокаталитических свойств. При катионном допировании используют катионы редкоземельных, благородных и переходных металлов, допирование которыми позволяет существенно расширить спектр поглощения диоксида титана, увеличить окислительный потенциал образующихся радикалов, и повысить квантовую эффективность за счет снижения степени рекомбинации электронов и дырок. Образцы диоксида титана, допированные неметаллическими элементами, демонстрируют высокую фотокаталитическую активность в видимой и УФ-области солнечного спектра, причем наиболее часто используемыми неметаллическими допантами являются азот, фтор, фосфор. Наноразмерный диоксид титана является еще более фотокаталитически активным, поскольку в этом случае активизируются поверхностные процессы. Сохранить развитую удельную поверхность диоксида титана при термообработке удается за счет введения модифицирующих компонентов, существенно влияющих на протекание структурно-фазовых превращений [1], а также путем формирования нанодисперсных слоев диоксида титана на частицах, обладающих высокой удельной поверхностью и межчастичной пористостью [2].

Актуальность данных исследований обусловлена необходимостью очистки сточных вод ряда предприятий от органических соединений, в частности вод, которые содержат: 1,0–5,0 г/дм³ формальдегида, 50,0–80,0 г/дм³ компонентов карбамидо-формальдегидных смол (КФС), химическое потребление кислорода (ХПК) составляет 15,0–60,0 г О₂/дм³. Особенности такой очистки связаны с нестабильным составом сточных вод, отложением продуктов конденсации КФС на стенках емкостей и трубопроводов, изменением концентрации формальдегида в широких пределах в течение непродолжительного времени. Большинство клеевых составов, которые используются в производстве фанеры ДСП, МДФ, мебельных щитов получают из

КФС. В Республике Беларусь КФС составляют около 80% всех производимых аминсмов, в частности, в 2013 г произведено около 43 тыс. т КФС.

В настоящей работе представлены результаты по исследованию фотокаталитической активности индивидуального наноразмерного диоксида титана, полученного золь-гель методом из растворов тетрахлорида титана, и слоев наноразмерного диоксида титана, сформированных на частицах диоксида кремния, модифицированного катионами (Al^{3+} , Ce^{3+} , Nd^{3+}) и неметаллическими элементами (F, N, P). Диоксид титана получали золь-гель методом, модифицирующий компонент (соли Al, Ce, Nd, H_3PO_4) вводили в золь TiO_2 , что при последующей термообработке предполагает возможность протекания гетеровалентного замещения ионов титана трехвалентными ионами металлов с образованием носителей зарядов. Формирование композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » происходило путем электростатического взаимодействия микросферических частиц ядра диоксида кремния с частицами золя диоксида титана, характеризующихся различными размерами и зарядами. Частицы золя диоксида титана размером 10–20 нм, имеющие в области значений pH < 6 положительный заряд, притягивались к большим (300–500 нм) отрицательно заряженным частицам диоксида кремния. Анионное допирование слоев нанодисперсного диоксида титана в композите проводили, вводя на заключительной стадии синтеза растворы фторида и гексафторсиликата аммония в гидратированный продукт перед сушкой. Фотокаталитическую активность оценивали в реакции разложения красителя Родамина FL–BM, используемого в текстильной промышленности, при массовом соотношении (TiO_2 в фотокатализаторе)/краситель=6 и модельных растворов формальдегида.

Согласно результатам, приведенным на рисунке 1, для нанодисперсного диоксида титана, обладающего после термообработки при 700–800°C удельной поверхностью 90–120 м²/г и размером кристаллитов анатаза 10–15 нм, наиболее эффективным модификатором оказался катион Al^{3+} при содержании 3,5 мол. % по отношению к TiO_2 . Анионное допирование слоев диоксида титана в композите «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 » фосфором позволяет существенно улучшить его фотокаталитическую активность (рисунок 2).

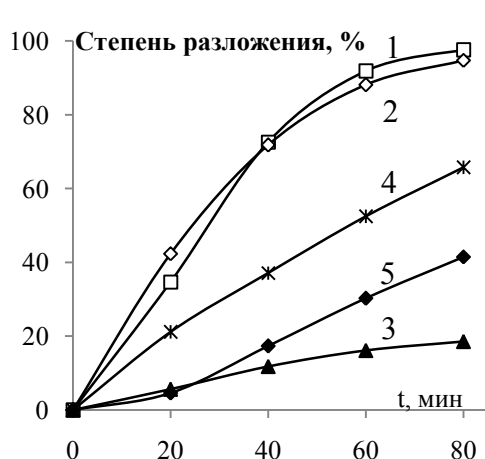


Рисунок 1 – Зависимость степени разложения Родамина FL–BM от времени обработки УФ- излучением в присутствии TiO_2 с различными добавками (T обработки ФК 700°C):

1 – Al_2O_3 ; 2 – P_2O_5 ; 3 – Ce_2O_3 ;
4 – Nd_2O_3 (600°C); 5 – без модификатора

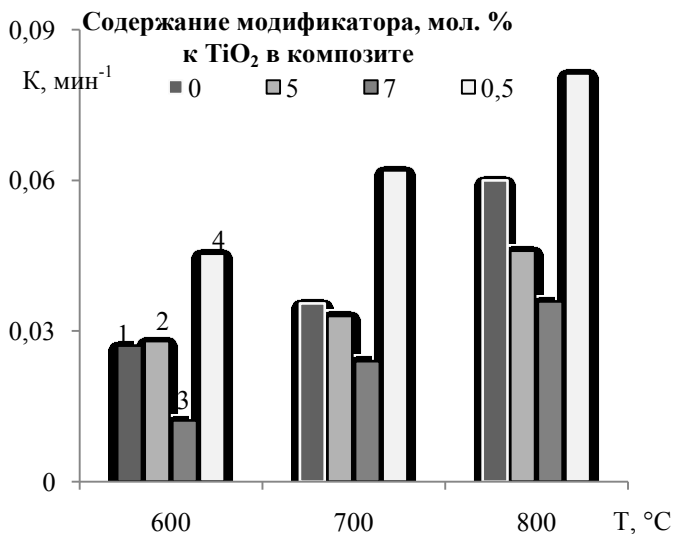


Рисунок 2 – Зависимость констант разложения Родамина FL–BM от температуры для образцов «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », содержащих разное количество модификатора:

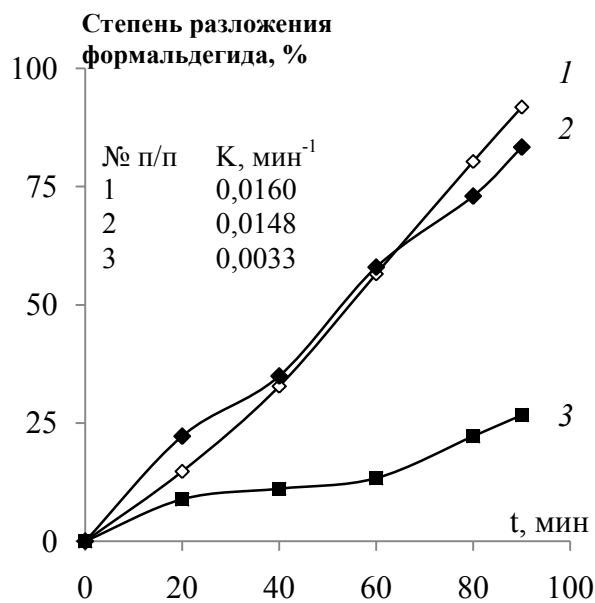
1 – без модификатора; 2, 3 – Al_2O_3 ;
4 – P_2O_5 (активирующее УФ-излучение)

Таблица – Результаты фотокаталитического разложения красителя Родамина FL–BM под действием УФ (№№1–3) и солнечного света (№№ 4–6) в присутствии композита «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », модифицированного анионными допантами ($T_{\text{прокалки}} = 800^\circ\text{C}$)

№ п/п	Модификатор	Количество, мас. %	Константа скорости разложения, мин^{-1}	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$
1	–	–	0,0353	80–115
2	NH_4F	6–20	0,047	59–63
3	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	10–20	0,0508	26–31
4	–	–	0,00013	80–115
5	NH_4F	6–20	0,00028	59–63
6	$(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$	10–20	0,00035	26–31

Введение в качестве источника анионных допантов растворов фторида и гексафторсиликата аммония на заключительной стадии синтеза композита позволило увеличить константу скорости разложения Родамина FL–BM в 1,3 раза при использовании УФ-излучения и в 3 раза при протекании фотокаталитической реакции в условиях естественного освещения (таблица). Это может быть связано с позитив-

ным влиянием фтора на кристаллизацию TiO_2 и изменением ширины запрещенной зоны диоксида титана при модификации азотом.



рН среды: 1 – 10; 2, 3 – 7.
Соотношение катализатор/формальдегид:
1 – 1,23; 2 – 1,19; 3 – 0

Рисунок 3 – Зависимость степени разложения формальдегида от времени

На рисунке 3 приведены кинетические зависимости фотокаталитического разложения формальдегида в модельных растворах при начальной концентрации 0,132 г/л. Доза УФ-облучения в зависимости от времени экспозиции находилась в диапазоне 0,15–10,8 Дж/см². В качестве фотокатализатора использовали композит «ядро SiO_2 – оболочка TiO_2 », имеющий $S_{\text{уд}} = 132 \text{ м}^2/\text{г}$, содержащий 27,2 мас.% TiO_2 , в присутствии которого константа скорости разложения увеличилась в 4–5 раз. Остаточная концентрация

формальдегида после 90 мин обработки не превышала 10 мг/л, что позволяет сбрасывать воду в канализацию или направлять на повторное использование в водооборотный цикл.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А. Н. Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский и др. // Коллоид. жур. – 2014. – Т.76, №4. – С.506–512.
- 2 Мурашкевич, А. Н. Физико-химические и фотокаталитические свойства наноразмерного диоксида титана, осажденного на микросферах диоксида кремния / А. Н.Мурашкевич, О. А. Алисиенок, И. М. Жарский // Кин. и кат. – 2011. – Т. 52, №6. – С. 830–837.

Н.Е. Акулич, асп. akulitch.nadejda@yandex.ru;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук;
И. И. Курило, доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИНГИБИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ВАНАДАТОВ ВИСМУТА И ЖЕЛЕЗА

В настоящее время приоритетным направлением в лакокрасочной промышленности является разработка и производство нетоксичных антикоррозионных пигментов, способных заменить высокоэффективные пигменты, содержащие свинец и шестивалентный хром. Целью работы является исследование физико-химических свойств менее токсичных ванадатов висмута и железа, предлагаемых в качестве ингибиторов коррозии углеродистой стали, а также антикоррозионных пигментов в лакокрасочных покрытиях [1].

Основными характеристиками пигментов являются цвет, укрывистость, интенсивность окраски, форма и размер частиц, смачиваемость, маслосъемкость, устойчивость к атмосферным воздействиям, свету, теплу, химическая стойкость [2]. Свойства пигментов в значительной степени определяются условиями его синтеза. Для синтеза ванадатов металлов перспективным является применение сольвотермического метода с использованием в качестве прекурсоров водных растворов электролитов.

Пигменты BiVO_4 , FeVO_4 и смешанный $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ в соотношении 50:50 синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и раствора нитрата соответствующей соли с последующим прокаливанием при 500°C в течение 1 ч [3].

Маслосъемкость первого рода, равную минимальному количеству масла (в г или см^3), требующемуся для смачивания 100 г пигмента и получения густой пасты, определяли по ГОСТ 21119.8–75.

Цвет синтезированных порошков определяли по каталогу RAL [4].

Определение размеров частиц полученных пигментов проводили на лазерном микроанализаторе Analysette 22.

Дисперсность синтезированного пигмента рассчитывали по формуле:

$$D = 1/r, \quad (1)$$

где r – линейный размер частиц пигмента в преобладающей фракции.

Определение эффективной энергии активации A анодного процесса растворения углеродистой стали в суспензии пигментов проводили температурно-кинетическим методом [5].

Для оценки ингибирующих свойств синтезированных пигментов использовали электрохимический метод. Катодные и анодные поляризационные кривые, отражающие поведение рабочих электродов из углеродистой стали 08кп площадью 1 см^2 в перемешиваемой суспензии пигмента в 3 % растворе NaCl, записывали с использованием потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора ПР-8. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода. Токи коррозии углеродистой стали 08кп в суспензии пигмента определяли по пересечению прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в полулогарифмических координатах [5].

Для полученных пигментов дисперсность составляет $0,05\text{--}10,0 \text{ мкм}^{-1}$; для исследуемых пигментов маслосъемность первого рода находится в пределах $23\text{--}41 \text{ г/100 г}$, что характерно для большинства пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности. Низкая маслосъемность и высокая дисперсность пигментов дают возможность применять их для очень твердых покрытий и тонких лакокрасочных пленок.

Номер цвета по каталогу RAL для пигмента BiVO_4 1021 (rare yellow), для пигмента $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ – 8004 (copper brown), для пигмента FeVO_4 – 8015 (chestnut brown).

Значения эффективной энергии активации анодного окисления углеродистой стали в 3 % NaCl, находятся в интервале $40\text{--}78 \text{ кДж/моль}$, что указывает на замедленную электрохимическую стадию растворения железа [5].

Эффективная энергия активации анодного процесса растворения стали 08кп в суспензии пигмента FeVO_4 и смешанного $\text{BiVO}_4 \cdot \text{FeVO}_4$ в 3 % растворе NaCl в области перенапряжений $100\text{--}400 \text{ мВ}$ находится в пределах $40\text{--}165 \text{ кДж/моль}$ и $38\text{--}115 \text{ кДж/моль}$ соответственно, а в суспензии пигмента BiVO_4 в области перенапряжений $100\text{--}300 \text{ мВ}$ несколько ниже и находится в пределах $25\text{--}48 \text{ кДж/моль}$, что позволяет предположить, что анодная реакция контролируется стадией разряда ионов. В области перенапряжений $300\text{--}400 \text{ мВ}$ эффективная энергия активации углеродистой стали в суспензии пигмента BiVO_4 находится в пределах $18\text{--}26 \text{ кДж/моль}$, что характерно для диффузионной кинетики с замедлением стадии отвода катионов железа от поверхности и может косвенно указывать на адсорбцию пигмента на стали.

Катодные и анодные потенциостатические кривые стали 08кп в растворе суспензий при перемешивании представлены на рисунке 1.

Плотность тока коррозии стали 08кп в 3% NaCl (кривые 1, 1') составляет $2,512 \text{ mA/cm}^2$ (при перемешивании).

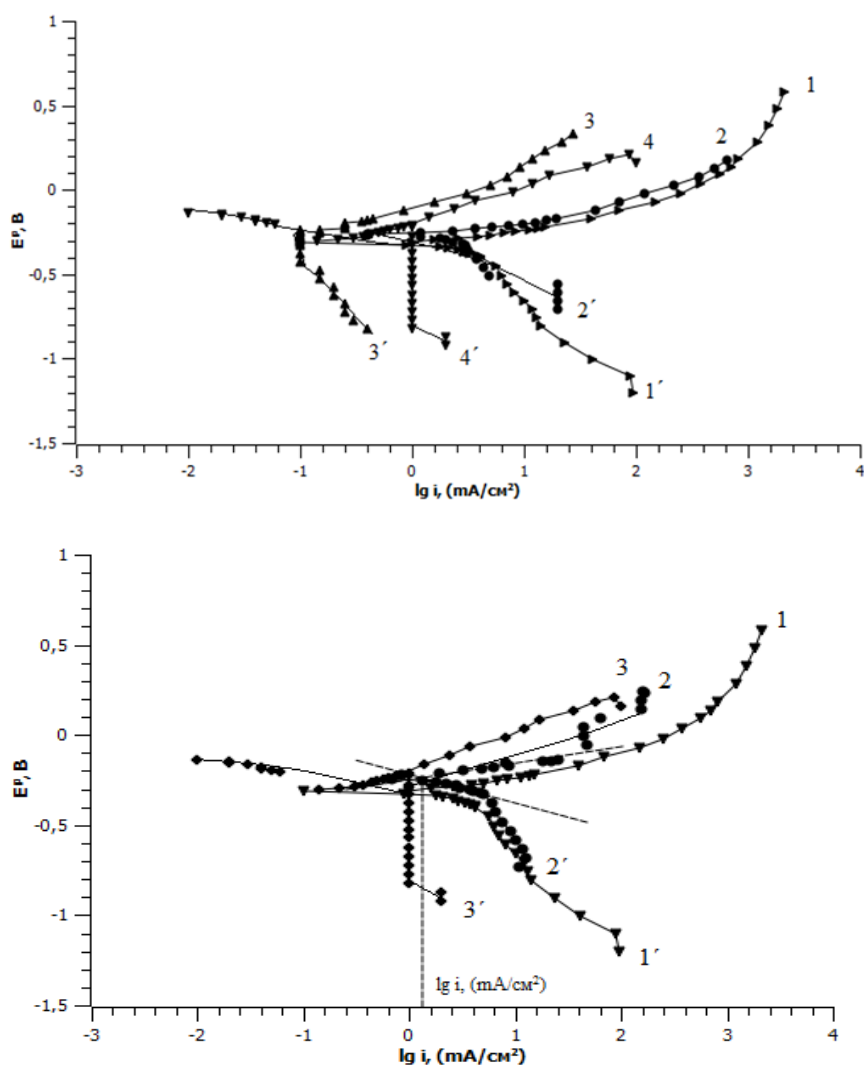


Рисунок 1 – Поляризационные кривые стали 08кп при температуре 22°C :
а) в суспензии пигмента BiVO_4 при концентрации порошка
 1, 1' – 0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 3; 4, 4' – 5 г/дм³; б) 1, 1' – в 3% растворе NaCl;
 2, 2' – в суспензии пигмента FeVO_4 и 3, 3' – в суспензии пигмента BiVO_4
 при концентрации 5 г/дм³

На рисунке 2 представлены зависимости токов коррозии углеродистой стали в суспензиях, содержащих ванадаты висмута и железа при различных концентрациях. С увеличением концентрации пигмента с 1 г/дм³ до 5 г/дм³ скорость коррозии углеродистой стали в 3% NaCl уменьшается.

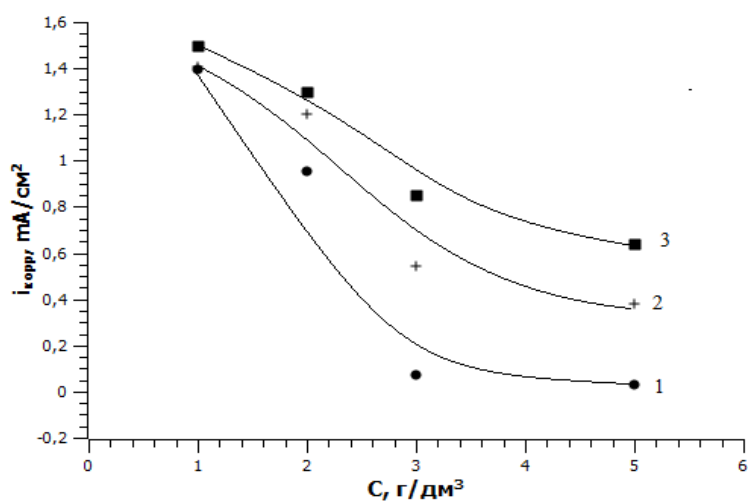


Рисунок 2 – Зависимость тока коррозии углеродистой стали в суспензии, содержащей: 1 – BiVO₄; 2 – BiVO₄ · FeVO₄; 3 – FeVO₄

Наибольшие ингибирующие свойства проявляет ванадат висмута при его концентрации в 3% NaCl 3–5 г/дм³, что объясняется, его высокой дисперсностью (10–0,5 мкм⁻¹) и, по-видимому, хорошей адсорбционной способностью, приводящей к большему экранированию металлической поверхности стального электрода. Укрывистость ванадата висмута, прокаленного при 500°C, составляет 0,803 г/см³, маслоемкость первого рода – 14 г/100 г, что характерно для большинства пигментов, применяемых в лакокрасочной промышленности.

Таким образом, синтезированный сольвотермическим методом ванадат висмута можно рекомендовать для использования в качестве пигмента в лакокрасочной промышленности ввиду его высоких антикоррозионных и физико-механических свойств, хорошей укрывистости.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Акулич, Н. Е. Исследование коррозионной стойкости системы углеродистая сталь – алкидное лакокрасочное покрытие с ванадиевыми пигментами / Н. Е. Акулич, Н. П. Иванова, И. И. Курило // Теория и практика современных электрохимических производств: сб. тез. докл. – СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2014. – С.184–185.
- 2 Розенфельд, И. Л. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями / И. Л. Розенфельд, Ф. И. Рубинштейн, К. А. Жигалова. – Москва: Химия, 1987. – 224 с.
- 3 Опимах, О. В. Механизм структурообразования ортованадата висмута при сольвотермическом синтезе / О. В. Опимах, И. И. Курило, И. М. Жарский // Неорганические материалы. – 2014. – Т. 50, № 4. – С. 448–452.

4 RAL color catalog online chart // [Электронный ресурс]. 2015. Режим доступа: <http://www.ralcolor.com/> – Дата доступа: 15.01.2015.

5 Жарский, И. М. Теоретическая электрохимия. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1–48 01 04 «Технология электрохимических производств» / И. М. Жарский, Н. Л. Смоляг, А. А. Черник. – Минск: БГТУ, 2010. – 179 с.

УДК 667.26 + 502.174.1 + 628.54

В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук ashuiko@belstu.by,

И.Н. Кандидатова, ассист., канд. хим. наук,

Л.Н. Новикова, доц., канд. хим. наук

(БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

В настоящее время перед гальваническим производством, стоит проблема разработки методов эффективной очистки сточных вод и обезвреживания или переработки отработанных электролитов. Существующие методы обезвреживания сточных вод и отработанных электролитов, как правило, сводятся к удалению ионов тяжелых металлов из промывных вод путем перевода их в достаточно токсичные другие малорастворимые соединения, которые хранятся на полигонах и являются угрозой для безопасности окружающей среды, из-за их растворения-вымывания, то есть перехода в подземные или поверхностные воды. Поскольку в отработанных электролитах в высокой концентрации содержатся хромофорные ионы, целесообразным является исследование возможности получения из растворов электролитов окрашенных соединений, которые затем могут быть использованы при получении пигментов.

Механизм противокоррозионного действия защитных покрытий, содержащих фосфатные пигменты, основан на диссоциации фосфатов под действием воды, проникающей в лакокрасочное покрытие с образованием комплексной кислоты, которая реагирует с ионами железа на анодных участках. Фосфат цинка не только способен образовывать стабильные комплексные ингибиторы коррозии на стальной поверхности, но и обладает дополнительным электрохимическим защитным действием, что позволяет ему обеспечивать защиту металла не только за счет функции ингибитора коррозии, но и за счет барьерного механизма.

Задачи исследования – изучить состав отработанного электролита цинкования, получить из него пигментный фосфат цинка и исследовать

физико-химические и физико-технические свойства полученного продукта.

Согласно литературе [1], основным компонентом электролитов цинкования является хлорид цинка, что согласуется с полученными результатами элементного анализа упаренного образца электролита цинкования, которые показали, что в электролите содержатся только следующие химические элементы: цинк, хлор, кислород.

Выделение цинка из отработанных электролитов цинкования проводилось в виде малорастворимых комплексных соединений при добавлении к раствору электролита хлористого аммиака NH_4Cl и насыщенного раствора дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 (ч.) при перемешивании. Полученный осадок промывали несколько раз декантацией, а затем на фильтре при отделении. Продукт высушивали, а затем измельчали. По результатам рентгенофазового анализа высушенный осадок представлял собой аммиачно-фосфатный комплекс NH_4ZnPO_4 , содержащий связанную воду. Измельченный осадок прокаливали при температуре 750°C для удаления аммиака, а также свободной и связанной воды, затем подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите с размером отверстий 0,2 мм 1–2%. Прокаленный осадки был белого цвета.

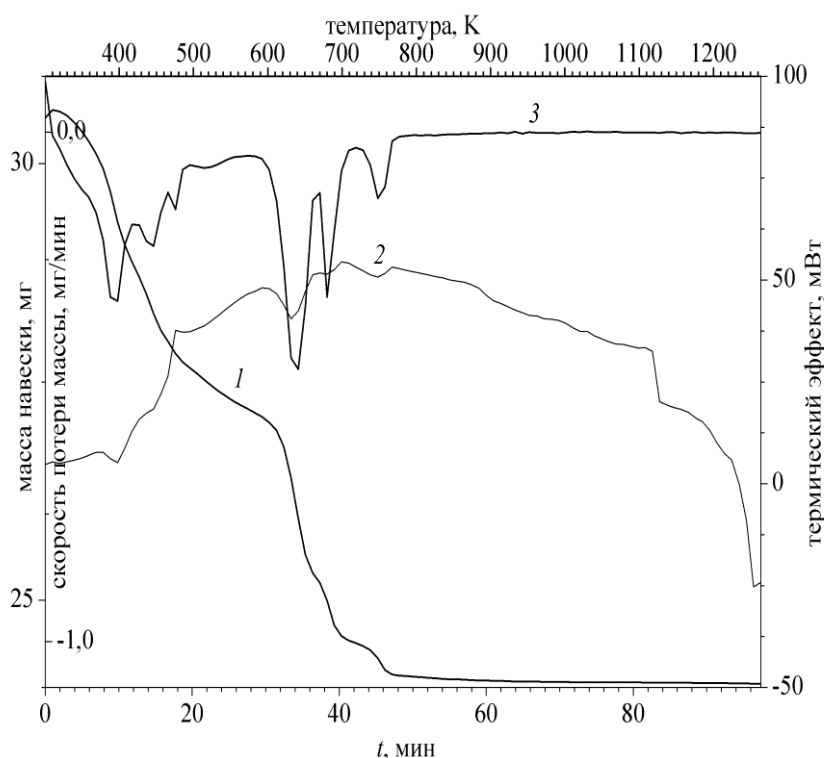


Рисунок 1 – Кривые термогравиметрии (1), дифференциальной сканирующей калориметрии (2) и дифференциальной термогравиметрии (3) непрокаленного образца осадка

Температуру прокаливания выбирали исходя из того, что одним из требований, предъявляемых к пигментам является минимальное содержание воды в образце [2], а согласно термогравиметрической кривой (рисунок 1, кривая 1), полученной для непрокаленного образца осадка при нагревании навески образца от 27 до 992°C потеря массы составляет 21,23%, причем 21,17% массы теряется при температуре до 750°C, следовательно, при выбранной температуре прокаливания происходит практически полное удаление воды. Согласно результатам элементного анализа в готовом прокаленном образце содержались следующие химические элементы: цинк, фосфор, кислород, что свидетельствует о том, что при выбранной температуре происходит полное удаление аммиака. Рентгенофазовый анализ показал, что прокаленный образец являлся однофазным и представлял собой дифосфат цинка $Zn_2P_2O_7$ (JCPDS 00-008-0238).

Для полученного пигментного фосфата определялись физико-технические свойства (маслоемкость первого и второго рода, pH водных вытяжек, водорастворимость, коррозионная стойкость), по которым полученный образец отвечает предъявляемым к пигментам требованиям. Также изучалось влияние полученного пигментного фосфата на физико-механические и защитные свойства лакокрасочных покрытий на металлах. Установлено, что полученные пигменты могут быть использованы в грунтовках и в грунтэмалях, поскольку обладают высокими хромоформными и коррозионными свойствами.

В работе изучен состав отработанного электролита цинкования и разработана схема переработки отработанных растворов цинкования высокой концентрации с получением дифосфата цинка $Zn_2P_2O_7$, используемого в производстве антикоррозионных пигментов. Изучены физико-технические свойства полученных пигментов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кудрявцев, В.Н. Электролитические покрытия металлами / В.Н. Кудрявцев. – М.: «Химия», 1979. – 352 с.
- 2 Орехова, С.Е. Синтез и свойства пигментов, обеспечивающих антикоррозионные свойства лакокрасочных материалов / С.Е. Орехова, В.А. Ашуйко, О.И. Салычиц // Материалы IX Междунар. науч.-техн. конф. «Энерго- и материалосберегающие экологически чистые технологии», Гродно, 20-21 ноября 2011 г. – Минск, 2012. – С. 105–110.

УДК 620.197.3

А. А. Абрашов, доц., канд. техн. наук aabrashov@muctr.ru,
Н. С. Григорян, доц., канд. хим. наук ngrig108@mail.ru,
Т. А. Ваграмян, проф., д-р техн. наук vagramyan@muctr.ru
С. В. Тихомирова (РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ХИМИЧЕСКАЯ ПАССИВАЦИЯ ЧЕРНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

Процессы пассивации широко используются для повышения коррозионной стойкости стали, цинка, кадмия, алюминия, серебра, никеля, меди и др. Так, например, для повышения защитной способности фосфатных покрытий на стали, как адгезионных под ЛКП, так и самостоятельных противокоррозионных покрытий, производят их последующую обработку в разбавленных растворах хромового ангидрида. В процессе такой пассивирующей обработки в основании сквозных пор на поверхности стали образуется т. н. железохромовая шина $\text{Fe}[(\text{FeCr})_2\text{O}_4]$, обладающая высокой химической стабильностью, благодаря чему защитные свойства фосфатного слоя резко возрастают в 3-5 раз.

Известным недостатком хроматных растворов является высокая токсичность, обусловленная присутствием в их составе ионов шестивалентного хрома. В связи с этим в последние годы все большее применение находят способы бесхроматной пассивации поверхности металлов в композициях, содержащих наряду с неорганическими компонентами органические полимерные соединения.

Настоящее исследование посвящено разработке технологии бесхроматной пассивации фосфатированных стальных поверхностей а также меди и никеля.

В качестве образцов для пассивации использовались пластины из стали марки 08пс с фосфатными покрытиями, сформированные в растворах адгезионного (КФ-3) и противокоррозионного (КФ-7) фосфатирования, стальные пластины с никелевым или медным гальваническими покрытием, нанесенным из стандартных растворов с добавками ЦКН, а также медные пластины из меди МЗ. В качестве альтернативы растворам хроматирования была разработана композиция TS-1, представляющая собой водный раствор смеси органических кислот.

Установлено, что пропитка в течение 5 минут адгезионных фосфатных слоев раствором, содержащим 6 г/л TS-1, приводит к девятикратному увеличению защитной способности фосфатных покрытий: защитная способность по Акимову (ЗСА) возрастает с 20 до 180 с. Выявлено, что дальнейшее увеличение концентрации TS-1 и продол-

жительности процесса пропитки нежелательно, поскольку приводит к снижению защитной способности.

Проведены коррозионные испытания (в соответствии с ASTM B117) окрашенных стальных образцов с адгезионным фосфатным покрытием. Испытания показали, что фосфатные покрытия с последующим пропитыванием в растворе TS-1 по защитной способности удовлетворяют требованиям, предъявляемым к адгезионным покрытиям под ЛКП, поскольку ширина проникновения коррозии от места надреза в этом случае не превышает 2,0 мм после 240 часов испытаний. Выявлено, что адгезионные фосфатные покрытия, пропитанные TS-1, по защитной способности и адгезии превосходят слои, пассивированные в хроматном растворе. С помощью тестера адгезии установлено методом поперечных насечек, что покрытия обладают очень хорошей адгезией – класс 0 по стандарту ASTM D3359, которая не ухудшилась и после коррозионных испытаний.

Исследована зависимость защитной способности по Акимову (ЗСА) самостоятельных противокоррозионных покрытий от продолжительности пропитывания в растворе композиции TS1. Выявлено, что оптимальной является концентрация TS1 4 г/л, продолжительность процесса пропитки 5 мин. Пассивация покрытий в таких условиях приводит к возрастанию ЗСА с 40 до 140 с.

Проведены коррозионные испытания (ASTM B117) стальных образцов с противокоррозионными фосфатными покрытиями, пассивированными в растворе TS1, в сравнении с аналогичными образцами, пропитанных маслом и такими известными пассивирующими составами, как ИФХАН-39У, ЦКН-26 и CrO_3 . Установлено, что по защитной способности пропитанных покрытий покрытия композиции TS-1 превосходит масло, И-20А, ИФХАН-39У, ЦКН-26. Первые очаги красной коррозии появляются на поверхности фосфатированных пропитанных TS-1 стальных поверхностях через 7 часов, что сопоставимо с хроматной пассивацией и существенно превышает допустимое по международному стандарту ИСО 9227 время до появления красной коррозии для конверсионных покрытий.

Известно, что никелевые покрытия с целью запечатывания пор и улучшения защитных характеристик пассивируются в растворе, содержащем ионы шестивалентного хрома. Исследована возможность замены токсичного раствора хроматирования на разработанную для процесса фосфатирования пропитку TS-1 и сравнение ее с пассивирующими композициями немецкого производства (Betatec) и полимерной пассивирующей композицией на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ).

Изучено влияние продолжительности пропитывания в композициях TS-1, Betatec и ПЭГ на пористость никелевых покрытий на стальной основе. Установлено, что минимальной пористостью обладают никелевые покрытия, пропитанные в композиции TS-1 (2 шт/см² при толщине никелевого покрытия 12 мкм и 6 шт/см² при толщине 6 мкм).

С помощью блескомера Elcometer 480 измерен блеск никелевых покрытий до и после пассивации в таких композициях, как TS-1, ПЭГ и Betatec. Выявлено, что блеск пассивированных в TS-1 и Betatec никелевых покрытий практически не снижается. Покрытия теряют блеск после пассивации в растворе на основе полиэтиленгликоля: блеск снижается с 88,6 до 11,6 GU (угол падения светового луча 20°); с 175 до 16,9 GU (60°) и с 72,8 до 21,5 GU (85°).

Проведены коррозионные испытания (AASS-test) стальных образцов с никелевым покрытием, пассивированным в исследуемых композициях. Испытания показали, что наилучшими защитными характеристиками обладают никелевые покрытия, пассивированные в композициях TS-1 и Betatec. Первые очаги коррозии никеля появляются через 288 и 280 часов соответственно.

Для оценки пассивирующего действия композиции TS-1 на медные поверхности двумя способами (гравиметрически и электрохимически) была определена скорость коррозии хромированных и обработанных в растворе TS-1 медных образцов. Установлено, что массовый показатель коррозии меди при хроматной пассивации существенно выше, чем в случае пропитки в растворе, содержащем 4-6 г/л TS-1: 0,15 г/м²·час и 0,03 г/м²·час соответственно.

Из литературы известно о благоприятном влиянии на КС медных покрытий фитиновой кислоты. Нами разработана пассивирующая композиция ФС-1 на основе фитиновой кислоты. Были получены коррозионные диаграммы медных пластин в растворе 5% NaCl. Сопоставление найденных из диаграмм коррозии значений скорости коррозии показывает, что коррозионная стойкость меди, пассивированной в TS-1, несколько выше, чем меди, пассивированной в ФС-1, и существенно выше, чем у хромированной и непассивированной меди. Токи коррозии равны соответственно: $1,6 \cdot 10^{-6}$; $5,4 \cdot 10^{-6}$ А/см²; $1,7 \cdot 10^{-5}$ А/см² и $3,8 \cdot 10^{-5}$ А/см² соответственно.

Таким образом, была разработана нетоксичная универсальная композиция TS-1, пригодная для пассивирования фосфатированной стали, меди и никеля, являющаяся альтернативой растворам хромирования.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ПРОМЫШЛЕННЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

В настоящее время предложен ряд гидрометаллургических способов переработки ванадийсодержащих отходов различных типов, однако недостаточно изучена возможность использования электрохимического метода в качестве альтернативного варианта осуществления отдельных стадий в гидрометаллургическом способе переработки данных отходов.

Целью нашего исследования явилось установление возможности электрохимического извлечения соединений ванадия из растворов выщелачивания ванадийсодержащих промышленных отходов и изучение влияния параметров процесса на скорость выделения ванадийсодержащих продуктов.

Для достижения поставленной цели проводили электролиз растворов выщелачивания различных ванадийсодержащих отходов: отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) и ванадийсодержащих шламов от сжигания мазута на теплоэлектростанциях (ВШ ТЭС).

При электролизе отработанных растворов выщелачивания ОВК на катоде наблюдался процесс активного выделения водорода, на аноде – кислорода. В катодной области наблюдалось образование коричневого осадка, что свидетельствует об образовании малорастворимых соединений ванадия. Это объясняется тем, что в процессе электролиза в прикатодном пространстве происходит подщелачивание раствора за счет восстановления ионов водорода и молекул воды, а также в результате протекания реакций восстановления соединений ванадия (V) до соединений ванадия (II, III, IV). Это, в свою очередь, приводит к образованию гидроксо соединений ванадия:



Результаты изучения влияния плотности тока и времени электролиза на скорость катодного выделения ванадийсодержащих продуктов показали, что в процессе электролиза масса осадка, образующегося в прикатодной области, увеличивается с ростом плотности тока и времени процесса, при этом скорость выделения соединений ванадия из электролитов выщелачивания практически не зависит от

времени процесса и практически линейно увеличивается при увеличении плотности тока на аноде от 2 до 10 А/дм² и не зависит от времени электролиза.

Проведенные исследования показали, что катодная поляризация ОВК в процессе водного выщелачивания приводит к существенному увеличению степени растворения катализатора – более 60% от массы исходной навески.

Следует отметить, что при плотности тока 1 А/дм² скорости восстановления соединений V(V) и окисления его восстановленных форм соизмеримы, и процесс катодного выделения протекает достаточно долго. При увеличении катодной плотности тока до 5 А/дм² наблюдается существенная интенсификация процесса восстановления ванадия (V) до ванадия (III, IV). Катодная поляризация при этой плотности тока в течение одного часа приводит к полному восстановлению соединений ванадия (V).

Анализ элементного состава нерастворимого остатка ОВК после выщелачивания показал, что степень извлечения V₂O₅ из ОВК в процессе катодного выделения составляет около 95%, что сопоставимо с результатами двухэтапного химического выделения ванадийсодержащих компонентов из дезактивированных катализаторов [1].

При катодной поляризации раствора электрохимического выщелачивания в диафрагменном электролизере при плотности тока 5 А/дм² на катоде наблюдается процесс активного выделения водорода, что приводит к существенному подщелачиванию в прикатодной области и формированию дендритообразного осадка продуктов катодного восстановления и гидролиза металлических компонентов электролита. Анализ элементного состава полученных осадков показал, что содержание ванадия в них достигает 40%. Учитывая наличие в осадке Al; S; K; Na, можно предположить, что ванадий находится либо в виде ванадатов вышеперечисленных металлов, либо в виде средних и основных сульфатов ванадия в низких степенях окисления.

Изучение растворимости шламов ТЭС в воде и в водных растворах электролитов показало, что наиболее предпочтительным растворителем являются растворы соляной кислоты, содержащие окислители [2]. Поэтому в качестве фонового электролита электрохимического выщелачивания использовали растворы HCl. Электролиз проводили в однокамерном электролизере в течение 30 минут. В качестве анода использовался полый графитовый цилиндр, плотно прилегающий к стенкам электролизера. Катодом служила железная пластинка, помещенная в чехол из хлориновой ткани и закрепленная на катодной штанге в центре электролизера. Соотношение площадей анода и катода составляло 5 : 1. В электролизер помещали золу при соотношении

твердой и жидкой фаз 1 : 10. Перемешивание осуществляли при помощи магнитной мешалки.

В результате исследований установлено, что с увеличением плотности тока общая потеря массы ВШ ТЭС уменьшается. Это можно объяснить тем, что с увеличением плотности тока увеличивается выход по току водорода. Подщелачивание в прикатодной области так же, как и в случае с ОВК, приводит к усилению процессов гидролиза и формированию на катоде дендридообразных осадков состава (1), (2), (3). Установлено, что в процессе электролиза на катоде параллельно с процессом выделения водорода протекает восстановление железа, меди, никеля и цинка. Определение методом EDX элементного состава осадков, полученных в катодном пространстве электролизера, показало, что содержание ванадия в них зависит от плотности тока и в пересчете на V_2O_5 может достигать 40%. Исследование осадков методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии указывает на образование рентгеноаморфных структур.

Анализ составов зольных остатков после электрохимической обработки в растворах соляной кислоты показал, что степень выделения достигает 60%. При этом содержание ванадия в выделенном из растворов выщелачивания продукте в пересчете на V_2O_5 составляет около 70 мас. %.

Таким образом, проведенные электрохимические исследования окислительно-восстановительных систем на основе соединений ванадия в различных степенях окисления показали принципиальную возможность использования электрохимического метода для проведения процессов:

- выщелачивания ванадийсодержащих отходов, что позволяет восстановить соединения ванадия (V) до соединений ванадия (III, IV), имеющих большую растворимость в воде;
- выделения ванадийсодержащих продуктов непосредственно в процессе прямого электролиза растворов первичного и восстановительного выщелачивания в прикатодном пространстве.

ЛИТЕРАТУРА

1 Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: Беларусь, МПК (2011) С22В 34/22 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило; заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011.

2 Жарский, И.М. Способы переработки зольных остатков ванадийсодержащих шламов ТЭС / И.М. Жарский [и др.] // Труды БГТУ: Химия и технология неорганических веществ. – 2014. – №3 (167). – С. 29–32.

УДК 544.653.23, 544.654.2

В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук, zhilinski@yandex.ru
А.В. Пянко, магистрант; Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

Г.Г. Горох, канд. техн. наук, зав. НИЛ «Нанотехнологии» gorokh@bsuir.by
А.И. Захлебаева, науч. сотр. НИЛ «Нанотехнологии»
(БГУИР, г. Минск)

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ ОЛОВА И ЦИНКА В МАТРИЦАХ АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ПЕРСПЕКТИВНЫХ ХЕМОРЕЗИСТИВНЫХ СЕНСОРОВ

Хеморезистивные полупроводниковые сенсоры широко используются для обнаружения токсичных и горючих газов, представляющих опасность для человека и окружающей среды. Благодаря технологичности, стабильности характеристик и высокой чувствительности к малым концентрациям газов, широкое распространение, получили сенсоры с газочувствительными слоями на основе тонких металлооксидных пленок. Принцип работы таких сенсоров заключается в изменении электропроводности металлооксидов в результате реакций адсорбции-десорбции, протекающих на их поверхности при взаимодействии с газовой средой.

Наиболее распространенным газочувствительным материалом является диоксид олова, обладающий высокой адсорбционной способностью, термической и химической устойчивостью [1]. Ввиду недостаточной чувствительности диоксида олова и отсутствия у него селективности к газам различной химической природы, в его состав дополнительно вводят различные модификаторы, оказывающие положительное влияние на адсорбционно-каталитические и электронные свойства и выступающие как активаторы сорбционных процессов [1]. Повысить чувствительность хеморезистивных сенсоров также можно за счет увеличения площади взаимодействия молекул адсорбируемых газов с газочувствительным материалом. Одним из наиболее перспективных подходов является увеличение эффективной площади газочувствительных слоев при формировании тонких пленок на поверхности диэлектрических структурированных матриц [1].

Наиболее подходящим материалом для формирования структурированных газочувствительных слоев является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеисто-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости.

В настоящей работе представлены результаты формирования структурированных пленок $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$ в пористых матрицах АОА и

исследования их структурных параметров и газочувствительных характеристик.

Формирование АОА проводили в электрохимических условиях, обеспечивающих размер и профиль пор, позволяющий равномерно заполнить матрицу газочувствительным материалом. В качестве исходных образцов использовали кремниевые подложки n-типа проводимости ($4,5 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) с кристаллической ориентацией (111), на которые методом магнетронного напыления в вакууме был нанесен слой Al толщиной $1,2 \text{ мкм}$. Матрицу АОА формировали методом двухстадийного электрохимического анодирования в $0,4 \text{ М}$ водном растворе винной кислоты при плотности анодного тока 6 мА/см^2 . Напряжение стационарного роста пористого оксида составляло 200 В . Сформированный на первой стадии анодирования слой пористого оксида толщиной $0,5 \text{ мкм}$ селективно удаляли в нагретом до 80°C водном растворе хромового ангидрида и ортофосфорной кислоты, в результате чего поверхность непроанодированного алюминия была структурирована отпечатками оксидных ячеек. На структурированной поверхности алюминия формировали упорядоченный слой АОА в электрохимических условиях, аналогичных первой стадии. Схематически этапы формирования АОА показаны на рисунке 1.



Рисунок 1 – Формирование матрицы АОА

Фотографии поверхности и скола сформированных АОА матриц приведены на рисунке 2.

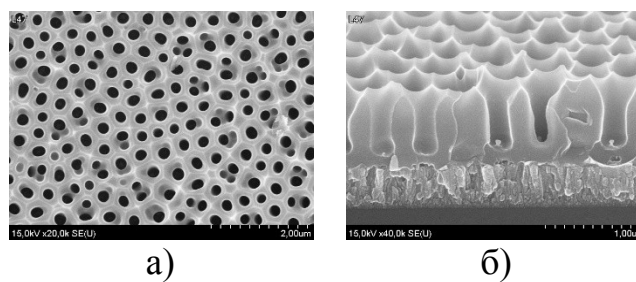


Рисунок 2 – Поверхность (а) и скол (б) АОА матрицы

Химическое наполнение пористой структуры АОА (4 см^2) осуществляли путем послойного осаждения гидроксидов металлов из подщелаченных растворов $0,01 \text{ М}$ ZnSO_4 и SnSO_4 при $\text{pH } 8$. Количество слоев гидроксидов олова и цинка, соосажденных на поверхность АОА, не превышало 4. Полученные таким образом слои гидроксидов

металлов на поверхности АОА после естественной сушке подвергали отжигу при температуре 750°C до полного перехода Sn^{+2} в Sn^{+4} и формировании смешанного оксида $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$.

В ряде случаев хеморезистивные слои на основе SnO_2 получали электрохимическим окислением ионов Sn^{2+} в водных растворах на поверхности АОА (рисунок 3).

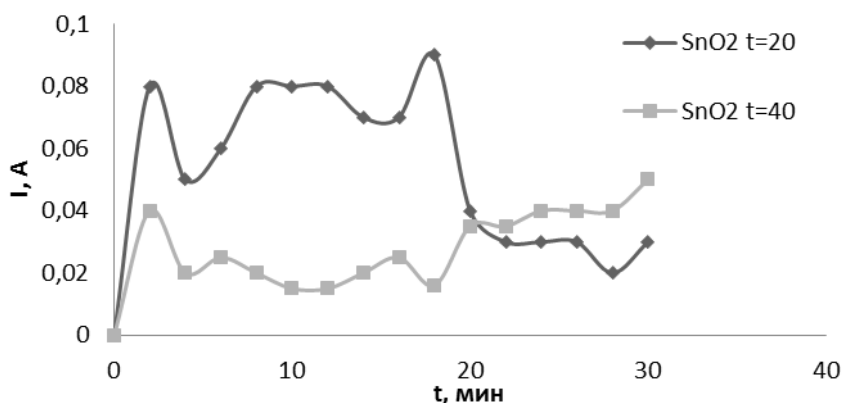


Рисунок 3 – Хроноамперограмма процесса заполнения пористой матрицы АОА оксидом олова(IV) из 0,01 М SnSO_4 (pH 2)

Следует отметить, что электрохимический процесс окисления Sn^{2+} наиболее интенсивно протекает при температуре 20°C до начала процесса гидролиза соли. Далее на полученную пленку SnO_2 химически осаждали слой гидроксида цинка и отжигали при 600°C до формирования кристаллической фазы $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$.

В ходе экспериментов определены оптимальные условия, сочетающие стабильность и достаточно высокой чувствительностью полученных сенсоров. Изучено кинетика процесса сорбции и десорбции газов на поверхности тонких пленок $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$. Структурированные газочувствительные пленки $\text{SnO}_2 \cdot \text{ZnO}$, сформированные электрохимическим окислением ионов Sn^{2+} и химическим осаждением ZnO , показали приемлемые отклики на NO_2 с максимальной чувствительностью при температуре 450°C .

ЛИТЕРАТУРА

1 Gorokh, G. Anodic formation of low-aspect-ratio porous alumina films for metal-oxide sensor application / G. Gorokh [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2006. – Vol. 52. – P. 1771–1780.

Д. С. Харитонов, асп. Kharitonov@belstu.by;

И. И. Курило, доц., канд. хим. наук; Е. В. Крышилович, ассист.;

И. М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ ОРТОВАНАДАТОМ НАТРИЯ

В настоящее время во всем мире алюминий и его сплавы активно применяются практически во всех отраслях промышленности: для изготовления различных элементов систем охлаждения (трубопроводы, теплообменники, радиаторы); корпусов, элементов и деталей кораблей, машин и механизмов, аэрокосмических аппаратов; емкостей для различных веществ.

В процессе эксплуатации при контакте с окружающей средой и технологическими жидкостями изделия из алюминия подвергаются коррозии. По различным оценкам годовые потери, связанные с коррозией металлов, составляют порядка 2,2 триллионов долларов США, достигая в некоторых странах 3–5% валового внутреннего продукта (ВВП).

Традиционными методами защиты алюминия и его сплавов от коррозии являются анодирование, фосфатирование, применение ингибиторов и пигментов на основе токсичных соединений хрома (VI). С целью снижения энергоемкости и обеспечения экологической безопасности способов защиты алюминия от коррозии перспективным направлением является разработка растворимых ингибиторов коррозии и лакокрасочных пигментов на основе малотоксичных оксоанионов, таких, как ванадаты.

Целью данной работы было исследование влияния ортованадата натрия на коррозионное поведение сплавов алюминия марок АД 0 и АД 31, широко применяемых на предприятиях Республики Беларусь.

Материалы и методы исследования. Объектами исследования в данной работе являлись сплавы алюминия марок АД 0 (AA1050A) и АД 31 (AA6063). Номинальный состав сплавов по ГОСТ 4784–97 представлен в таблице.

Таблица – Номинальный состав алюминиевых сплавов по ГОСТ 4784–97

Марка сплава	Массовая доля элементов, %								
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al, не менее
АД 0	0,25	0,40	0,05	0,05	0,05	–	0,07	0,05	99,50
АД 31	0,20–0,60	0,50	0,10	0,10	0,45–0,90	0,10	0,20	0,15	баланс

Коррозионные исследования проводили в 0,05 М растворе NaCl без добавки и с добавкой ортованадата натрия в количестве

0,003 моль/дм³ при значении pH растворов 6. Корректировка значений pH полученных растворов проводилась 0,1 М раствором HNO₃. Для установления ионных форм ванадия в полученных растворах с применением ПО «Medusa» строили равновесные диаграммы для соединений ванадия в водных растворах. Равновесная диаграмма для соединений V(V) представлена на рисунке 1.

Спектры импедансной спектроскопии получали на потенциостате/гальваностате Autolab PGNST 128N, оснащенный модулем импедансной спектроскопии FRA 32N. Спектры снимали при бестоковом потенциале через 1; 8 и 24 часа после погружения образцов сплавов алюминия в исследуемые растворы, диапазон частот измерения составлял 10⁶–10² Гц, амплитуда колебаний – 10 мВ, количество точек на декаду колебаний – 7.

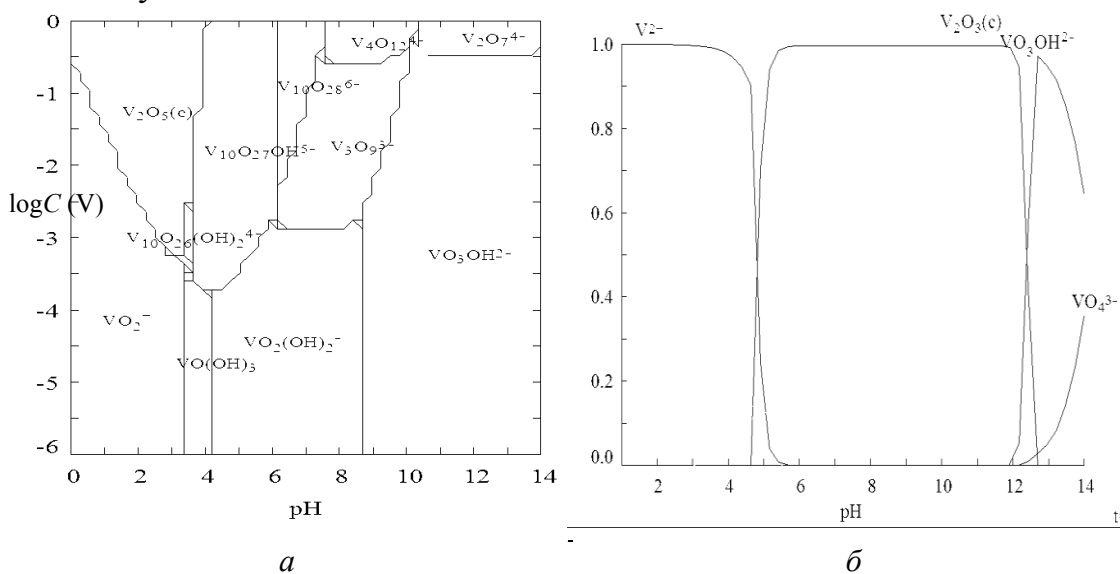


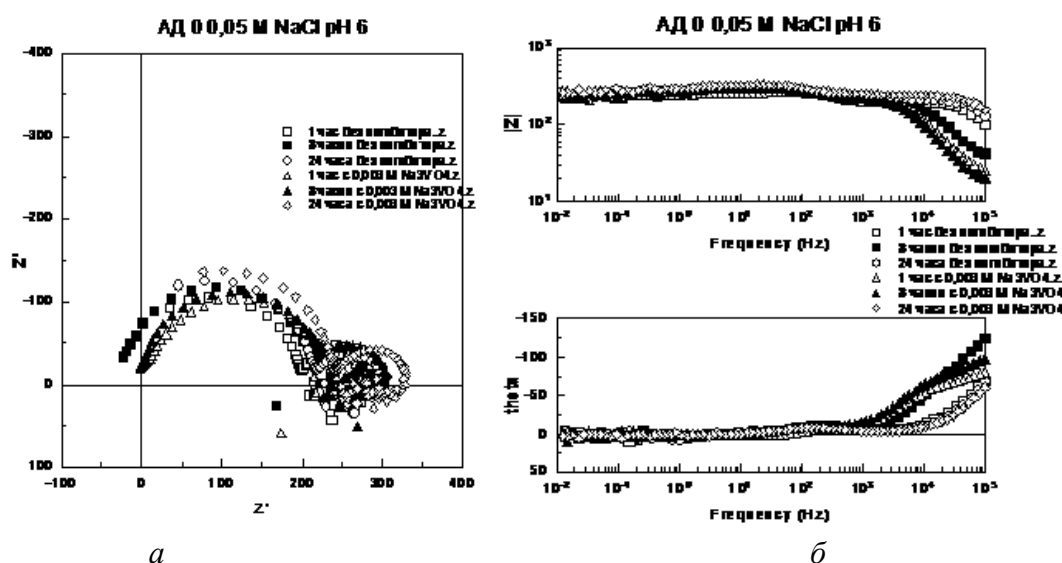
Рисунок 1 – Равновесная (а) и фракционная (б) диаграммы для водных растворов V(V)

Результаты исследований и их обсуждение. Начальное значение pH приготовленных растворов NaCl составляло 6,0–6,3, а растворов, дополнительно содержащих ортованадат натрия – около 11. Отсутствие окраски у приготовленных ванадатсодержащих растворов свидетельствует о существовании в растворе бесцветных форм соединений ванадия состава $VO_3(OH)_2$, $V_2O_7^{4-}$ и VO_4^{3-} [1].

Растворы ортованадата натрия с концентрацией 0,003 моль/дм³ при pH 6 имели ярко-желтую окраску, что свидетельствует о присутствии в растворе тетраэдрических форм ванадия преимущественного состава $V_3O_9^{3-}$ и $V_4O_{12}^{4-}$, что хорошо согласуется с данными равновесной и фракционной диаграмм (рисунок 1).

Спектры образцов сплава АД 0 в 0,05 М растворах NaCl без и в присутствии Na_3VO_4 при значении pH 6 показаны на рисунке 2.

На диаграмме Найквиста сплава АД 0 для pH 6 наблюдается одинаковый характер спектров для всех растворов. Диаграммы состоят из двух полуокружностей, что свидетельствует о наличии двух временных констант и присутствии на поверхности сплава пористой пленки оксида алюминия. С течением времени на поверхности сплава адсорбируются продукты коррозии в виде гидроксида алюминия $\text{Al}(\text{OH})_3$ и оксигидроксида AlOOH . Наличие пересечения с осью абсцисс и переход к положительным значениям мнимой части импеданса Z'' свидетельствуют об активном растворении сплава АД 0 в присутствии хлорид-ионов. Отсутствие ярко выраженных фазовых углов (рисунок 2б) также свидетельствует об активном протекании процесса коррозии.



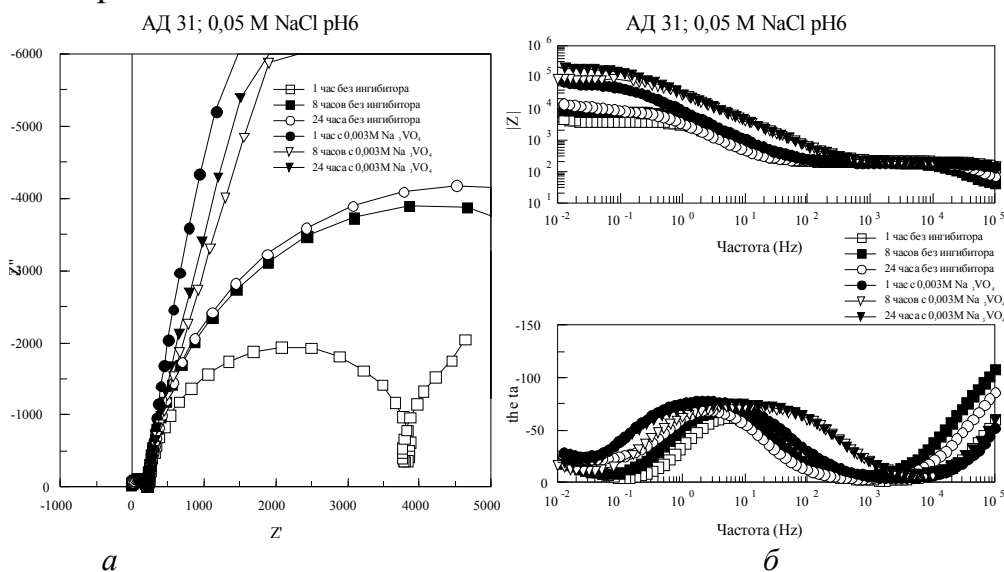
a – диаграмма Найквиста; *б* – диаграмма Боде
Рисунок 2 – Импеданс-спектры сплава АД 0 при pH 6

Анализ спектров для системы, дополнительно содержащей при pH 6 ортованадат натрия, показывает незначительное увеличение амплитуды и фазового угла, однако общий вид спектров остается неизменным.

На диаграмме Боде видно, что ванадат-ионы практически не оказывают влияния на значение сопротивления поверхности сплава. Незначительное увеличение сопротивления поверхности не сопровождается увеличением коррозионной стойкости сплава, о чем свидетельствует наличие зоны активного растворения на диаграмме Найквиста (рисунок 2а).

Результаты импедансной спектроскопии сплава АД 31 в растворах хлорида натрия и хлорида натрия с добавкой ортованадата натрия при pH 6 представлены на рисунке 3.

На спектрах для 0,05 М раствора хлорида натрия при времени выдержки 1 и 8 часов в области значений реального импеданса 5 000–10 000 присутствует петля, характерная для покрытий, имеющих вздутия или дефекты между поверхностью металла и самим покрытием. При времени выдержки 24 часа коррозионный процесс в системе имеет диффузионный контроль, что можно объяснить заполнением пор оксидной пленки продуктами коррозии и механическим экранированием поверхности сплава. Диаграмма Бode (рисунок 4.15 б) показывает, что общее значение сопротивления поверхности сплава составляет порядка 10^4 Ом/см².



а – диаграмма Найквиста; б – диаграмма Бode
Рисунок 3 – Импеданс-спектры сплава АД 31 при pH 6

Для спектра образцов сплава АД 31, выдержанных в растворах с содержанием ортованадата натрия 0,003 моль/дм³ также наблюдается наличие диффузионных ограничений. Общее значение сопротивления поверхности сплава АД 31 в таких растворах составляет порядка 10^5 Ом/см², что в 10 раз превышает сопротивление поверхности сплава в случае отсутствия ванадатов в растворе.

Ингибирующее действие ванадатов по отношению к магнийсодержащему сплаву марки АД 31 может быть объяснено адсорбцией ванадатов на поверхности интерметаллических частиц сплава, что приводит к снижению их электрохимической активности и скорости растворения в процессе коррозии.

Таким образом, проведенные исследования показали, что введение в 0,05 М растворы NaCl ортованадата натрия не оказывает влияния на процесс коррозии сплава АД 0, но увеличивает сопротивление поверхности магнийсодержащего сплава АД 31 в 10 раз, что связано с на-

личием на его поверхности интерметаллических частиц, способствующих адсорбции ванадат-анионов и формированию защитной пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1 Hurley, B. L. Corrosion Inhibition of Zinc by Aqueous Vanadate Species / B. L. Hurley, K. D. Ralston, R. G. Buchheit // J. Electrochem. Soc. – 2014. – Vol. 161, iss. 10. – P. 471–475.

УДК 544.6.5: 544.4:661

Ю. А. Егорова, магистрант; А. А. Черник, доц., зав. кафедрой
Х,ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук alexachernik@belstu.by;
В. В. Жилинский, доц., канд. хим. наук zhilinski@belstu.by
(БГТУ, г. Минск)

СОЗДАНИЕ УПОРЯДОЧЕННЫХ СТРУКТУР ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ СПОСОБОМ

В настоящее время качество изображения, формируемое приборами на основе жидкокристаллических материалов, стало гораздо выше, и данные устройства полностью вытеснили электронно-лучевые трубки. Наилучшее сочетание электропроводности, оптического пропускания и технологичности обработки с помощью физико-химических методов травления демонстрирует пленка смешанного оксида системы $\text{In}_2\text{O}_3\text{--SnO}_2$ с содержанием второго оксида около 10 %. Однако, разведанные мировые запасы индия весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с его существенным дефицитом. Поэтому поиск новых альтернативных материалов с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками, а также экономическими параметрами, является актуальной и практически важной задачей [1-4]. Целью данной работы является исследование процесса электрохимического формирования и роста структурно-ориентированного пористого оксида алюминия в присутствии жидкокристаллических материалов и поверхностно-активных веществ.

Нанопористый оксид алюминия формировали в щавелевокислом электролите с добавлением поверхностно-активных веществ. В качестве структурообразователей использовались нематические жидкокристаллические материалы: 3-(4-гексилфенил)-N,N-диметил-3-оксoproпанаммония хлорид (ЖК₁) и 3-(4-метоксифенил)-N,N-диметил-3-оксoproпанаммония хлорид (ЖК₂), а также триметилдодециламмоний бромид (ТМДДАБ) и диметилбелзилдодециламмоний бромид (ДМБДДАБ) в количестве от 0,1 г/л до 0,7 г/л. Катодом являлась нержавеющая сталь.

Образцы представляли собой стеклянную подложку со слоем алюминия толщиной 1 мкм, нанесенного методом вакуумного напыления. Размеры подложек 20 x 10 мм. На подложку наносился слой химически стойкого лака, который отделял непосредственную поверхность анодирования и место фиксации пластины.

Для получения анодированных образцов применяли источник постоянного тока марки МНИПИ Б5-78/7. Для контроля значения температуры использовали магнитную мешалку с подогревом DRAGONLAB MS7-H550-Pro. Цифровая регистрация хроноамперограмм производилась с помощью мультиметра APPA 107. Микрофотографии поверхности анодированного алюминия выполнены на приборе AFFRI-MVDM8 при увеличениях x400. Морфологию покрытия исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Измерения оптического пропускания образцов проводились с использованием спектрофотометра СФ-26.

Хроноамперограммы анодирования алюминия приведены на рисунке 1.

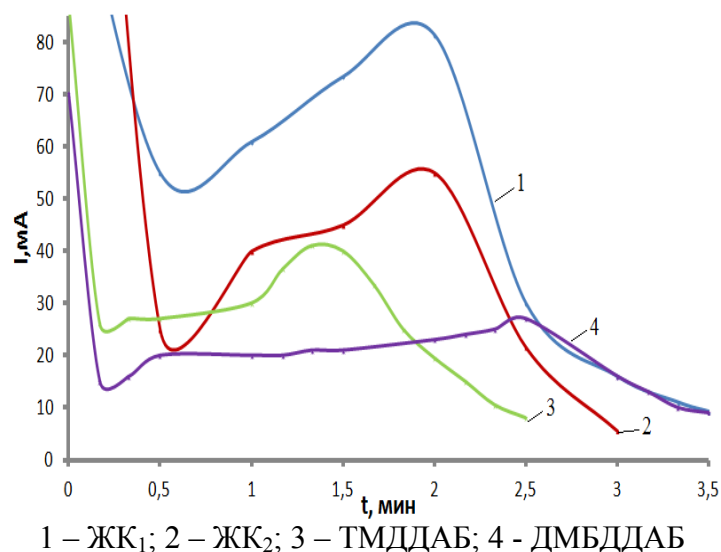


Рисунок 1 – Хроноамперограммы анодирования алюминия при $U=50$ В в 0,5 М щавелевой кислоты с добавлением структурообразователей

Представленные хроноамперограммы имеют классический вид. При наложении постоянного напряжения начинается рост барьерного анодного слоя, создающего значительное сопротивление, что приводит к падению тока в начальное время анодирования.

Вследствие наличия в электролите щавелевой кислоты происходит разрыхление плотного слоя и зарождение пористой структуры, что проявляется на хроноамперограмме в виде увеличения анодного тока. Дальнейшее падение тока свидетельствует о полной трансформации алюминия в анодный оксид алюминия.

В исследованных электролитах диаметр пор на поверхности оксида алюминия находился в интервале от 0,4 до 0,9 мкм.

С ростом концентрации структурообразователей наблюдается увеличение размера пор.

Оптически прозрачные пленки оксида алюминия с коэффициентом пропускания 50-55% в интервале длин волн 450-650 нм получают при введении в электролит добавок ЖК₁. Применение ЖК₂ снижает коэффициент светопропускания на 10 %. О большей прозрачности образцов свидетельствует более высокий коэффициент пропускания для образцов с ЖК₁.

Введение в электролит ТМДДАБ и ДМБДДАБ позволяет получать пленки оксида алюминия со степенью пропускания 40 и 35% соответственно. При этом следует отметить, что увеличение концентрации добавок в электролите в интервале значений 0,1 – 0,5 г/л приводит к снижению степени пропускания света для электролита с добавкой ТМДДАБ и увеличению с добавкой ДМБДДАБ.

В ходе исследования был обнаружен эффект условно названный эффектом «затемнения – просветления». Эффект заключался в затемнении образцов при облучении естественным светом, степень которого повышалась при уменьшении температуры анодирования, а также после проведения селективного травления. Максимальный эффект, обнаруженный после травления АОА, позволяет предположить, что обратимое затемнение обусловлено характером упорядочения формируемой структуры. Подобный эффект может быть перспективным при использовании в электрооптических устройствах памяти.

Таким образом, применение раствора щавелевой кислоты позволяет получать наиболее упорядоченные, воспроизводимые и однородные по всей анодируемой площади наносетчатые алюминиевые пленки. При этом варьирование добавками и их концентрациями позволяет изменять соотношение размеров наносетки и пор наносетчатых алюминиевых пленок.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мухин, И.А. Развитие жидкокристаллических мониторов / И.А. Мухин / Телевидение и радиовещание. – 2006. – № 4(48). – С. 71-73.
- 2 Самарин, А.В. Жидкокристаллические дисплеи: схемотехника, конструкция, применение / А.В. Самарин.–М.: Наука, 2002. – 310 с.
- 3 Carter, С.Е. Modification of indium-tin oxide surfaces: enhancement of solution electron transfer rates and efficiencies of organic thin-layer devices: dis. degree of doc. of phil. / С.Е. Carter.– 2006.–324 p.

А.В. Петкевич, А.Н. Еремин, m_a_w1987@mail.ru,
(Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск),

Т.В. Семашко, Р.В. Михайлова
(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩЕГО НАНОКОМПОЗИТА В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМЕАТА КУЛЬТУРАЛЬНОЙ ЖИДКОСТИ

В настоящее время активно развиваются методы «зеленой химии» для получения металлических наночастиц (НЧ). Наиболее часто применяют растительные экстракты, так как они перспективны в крупномасштабном синтезе НЧ и обеспечивают их высокую стабильность, разнообразие форм и размера. Цель нашей работы – получение железосодержащего нанокompозита, включающего поликатионные полимеры, в присутствии пермеата культуральной жидкости (ПКЖ) гриба *Penicillium adametzii* ЛФ F2044.1.

Продуцент внеклеточной глюкозооксидазы *P. adametzii* выращивали глубинно в колбах Эрленмейера (250 мл), содержащих 50 мл питательной среды, в течение 96 ч при 24-26 °С, перемешивая на качалке (180-200 об/мин). Питательная среда, рН 5,0, включала (% мас.): глюкоза – 6,0; KNO₃ – 0,8; KH₂PO₄ – 0,1; MgSO₄·7H₂O – 0,05; KCl – 0,05; FeSO₄·7H₂O – 0,00005; MnSO₄·5H₂O – 0,00017; экстракт солодовых ростков – 2,0. Водная суспензия (4-6)·10⁴ спор/мл использована как посевной материал, полученный после выращивания гриба на агаризованной среде Чапека при 24-26 °С в течение 7 суток при плотности посева (1,0-1,5)·10⁶ спор/мл. По окончании культивирования из культуральной жидкости удаляли биомассу гриба, а фильтрат пропускали через половолоконный мембранный разделительный элемент МПВЭ ПС-10М-0,2 (Беларусь), отделяя ферментный концентрат глюкозооксидазы от ПКЖ.

Композит (ПВП-Fe-ПЭИ), содержащий НЧ железа, поливинилпирролидон (ПВП; 24 кДа) и полиэтиленимин (ПЭИ; 2 кДа), формировали при 2-6 °С способами, отличающимися порядком смешивания компонентов реакционной среды (см. схемы). После добавления NaBH₄ реакционной раствор интенсивно перемешивали 20 с и образовавшийся золь выдерживали в ледяной бане 30 мин. Начальные концентрации компонентов в реакционной среде были равны: 0,03 мг/мл ПВП, 0,02 мг/мл ПЭИ, 10 mM FeCl₃·6H₂O, 35 (или 60) mM NaBH₄.

Раствор FeCl₃ в полимер-содержащей среде с ПКЖ имеет ярко-желтый цвет, спектр поглощения которого зависит от концентрации ПКЖ (рисунок 1а). При таких концентрациях ПКЖ добавка NaBH₄

(35 мМ) не влияет на окраску реакционного раствора и частицы в нем не обнаруживаются. Можно предположить, что Fe^{3+} образует комплексы с компонентами ПКЖ, но не восстанавливается ими до Fe^0 .

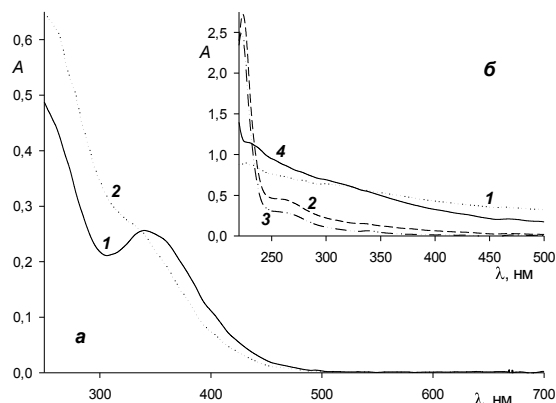


Рисунок 1 – Спектры поглощения водных растворов FeCl_3 , содержащих ПВП, ПЭИ и ПКЖ, разведенные в 8,3 (1) или 2,5 (2) раза (а) и композита ПВП-Fe-ПЭИ в реакционной среде (1), через 2 (2) и 120 (3) мин инкубации в ПКЖ; 4 – композит ПВП-Fe-ПЭИ, полученный в присутствии ПКЖ, разведенной в 30 раз (б)

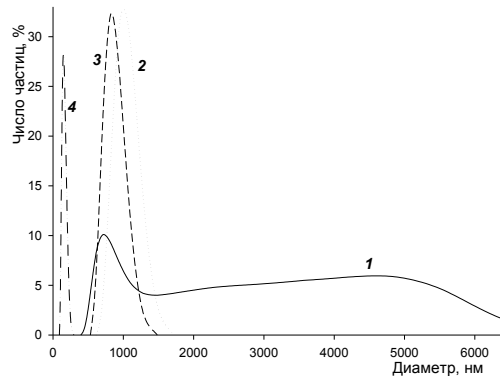
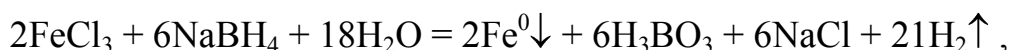


Рисунок 2 – Кривые распределения числа частиц композита ПВП-Fe-ПЭИ в зависимости от его гидродинамического диаметра в РС (1, 2) и ПКЖ (3, 4): 1 и 3 – концентрированный золь, 2 и 4 – золь, разбавленный в 100 раз

Для выяснения возможности образования НЧ железа в присутствии ПКЖ, ее содержание уменьшили в 30 раз, а концентрацию NaBH_4 увеличили (35-257 мМ) (схема 1):



Оказывается, скорость образования НЧ железа зависит от количества NaBH_4 в реакционной среде: чем больше было восстановителя, тем быстрее формировался осадок ПВП-Fe-ПЭИ. Наибольший выход композита отмечен в среде с 60 мМ NaBH_4 . Обнаружено, что избыток NaBH_4 эффективно защищает железную компоненту композита от окисления. Если композит получен в среде с 35 и 60 мМ NaBH_4 , то надосадочная жидкость имеет желтый цвет разной интенсивности, а в случае 120-257 мМ NaBH_4 – остается бесцветной. Очевидно, продукт реакции – борная кислота



является эффективным ингибитором окисления НЧ железа. Скорее всего, H_3BO_3 образует в водной среде устойчивые аминокислотные комплексы с ПВП и ПЭИ, которые формируют на поверхности НЧ железа защитное ферроаминоборатное покрытие.

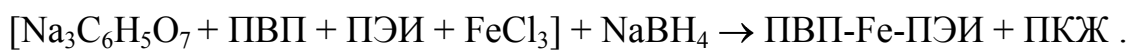
В реакционной среде ПКЖ, разведенный в 30 раз, предотвращает агрегирование композита: золь ПВП-Fe-ПЭИ в течение подготовки остается гомогенным (рисунок 1б, спектр 4). Следовательно, ПКЖ можно использовать в качестве диспергирующего агента.

Для выяснения эффективности применения ПКЖ как диспергирующего агента, композит ПВП-Fe-ПЭИ формировали по схеме 2:



В этом случае 10 мМ FeCl_3 восстанавливали 35 мМ NaBH_4 в среде без ПКЖ, который добавляли в уже сформированный золь до его конечного разведения в 2,5 раза. В этих условиях осадок композита практически полностью растворяется, раствор приобретает серый цвет. После нескольких секунд УЗ обработки его цвет меняется на бледно-желтый. По-видимому, ПКЖ в разведении 2,5 раза эффективно разрушает агломераты ПВП-Fe-ПЭИ, что облегчает доступ окислителей к нуль-валентному железу, которое быстро окисляется из-за низкой концентрации аминокислотных комплексов.

Цитрат натрия эффективно увеличивает агрегативную устойчивость металлических НЧ. Поэтому его использовали как добавку при получении композита ПВП-Fe-ПЭИ по схеме 3:



Реакционную среду удалили методом магнитной сепарации после того как сформировался золь композита, а осадок диспергировали в ПКЖ и во времени следили за изменениями спектра поглощения золя. Различие интенсивности поглощения при 500 нм свидетельствует о разной степени агрегирования композита: она меньшая для ПВП-Fe-ПЭИ в среде ПКЖ (рисунок 1б, спектры 2 и 3), чем в реакционном растворе (спектр 1). В золе ПВП-Fe-ПЭИ в ПКЖ отсутствуют агрегированные частицы, и спектр определяется компонентами ПКЖ, поглощающими при 224 нм, а также поверхностными комплексами этих компонентов с ПВП-Fe-ПЭИ, имеющими плечо в спектре при 250-270 нм (рисунок 1б, спектры 2, 3). В этой области интенсивность поглощения существенно меньшая, чем у композита в реакционном растворе. Кроме того, во времени поглощение уменьшается вследствие диспергирования агрегированного композита ПВП-Fe-ПЭИ: сразу после добавления ПКЖ к осадку композита золь имеет серовато-черный цвет (рис. 1б, спектр 2), а через 2 часа инкубации при 6 °С золь становится бесцветным (спектр 3).

Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ определяли в реакционной среде (РС) и ПКЖ (табл., рис. 2). ПКЖ, находясь в реакционной среде, проявляет себя как эффективный диспер-

гирующий агент (табл., схема 1), однако концентрированный золь отличается высокой полидисперсностью (рисунок 2, кривая 1). При его разбавлении ПКЖ быстро теряет свою антиагрегативную активность из-за слишком большого разведения. В полной мере антиагрегативная эффективность ПКЖ проявляется, если композит ПВП-Fe-ПЭИ переводится в ее среду (табл., схема 3, рисунок 2, зависимости 3 и 4).

Дзета-потенциал композита ПВП-Fe-ПЭИ является отрицательным в разведенной реакционной среде, содержащей ПКЖ (табл., схема 1). По-видимому, в формировании слоя, определяющего потенциал на поверхности агрегатов ПВП-Fe-ПЭИ, участвуют катионные фрагменты полимеров и Na^+ , а противоионного – OH^- , Cl^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$ и анионные компоненты ПКЖ.

Таблица – Гидродинамические характеристики композита ПВП-Fe-ПЭИ в среде синтеза (РС) и в ПКЖ

Схема получения композита / среда	Разведение золя	Диаметр частиц, нм	Дзета-потенциал, мВ	Проводимость, мСм/см
Схема 1 / РС	0	3483		
	40	1485	-32,1	0,092
	100	1435	-32,3	0,036
Схема 3 / ПКЖ	0	866		
	40	857	6,7	0,405
	100	524	3,9	0,265

Разведение золя ПВП-Fe-ПЭИ (табл., схема 1) не изменяет величину дзета-потенциала, следовательно, в этих системах отсутствует десорбция потенциалопределяющих ионов с поверхности дисперсной фазы. Значительное уменьшение дзета-потенциала наблюдается при разведении золя ПВП-Fe-ПЭИ, сформированного в среде с цитратом натрия и переведенного в ПКЖ (табл., схема 3), что указывает на непрочное связывание потенциалопределяющих ионов с частицами композита.

Таким образом, компоненты ПКЖ эффективно связывают катионы Fe^{3+} , но не восстанавливают их. Для получения нульвалентного железа в присутствии ПКЖ, разведенной в 30 раз, содержание NaBH_4 должно быть большим, чем в случае формирования ПВП-Fe-ПЭИ в отсутствие ПКЖ. При избытке NaBH_4 не только восстанавливается FeCl_3 , но и обеспечивается защита НЧ железа от окисления, благодаря образованию борной кислоты и ее аминокислотных комплексов. Если к уже готовому золю ПВП-Fe-ПЭИ добавлять ПКЖ, то он эффективно разрушает агломераты композита, проявляя себя как активный диспергирующий агент.

УДК 621.357

А. А. Абрашов, доц., канд. техн. наук, aabrashov@muctr.ru,
Н. С. Григорян, доц., канд. хим. наук, ngrig108@mail.ru,
Т. А. Ваграмян, проф., д-р техн. наук, vagramyan@muctr.ru
А. А. Назарова (РХТУ им. Д. И. Менделеева, г. Москва)

ЧЕРНЫЕ ЗАЩИТНО-ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОЦИНКОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

В настоящее время в России для пассивирования поверхности цветных металлов широко применяются растворы на основе соединений шестивалентного хрома. Конверсионные хроматные пленки обладают высокой способностью ингибировать коррозионные процессы на поверхности металлов и способностью к «самозалечиванию» при механических нарушениях пленки. Простота процесса, низкая стоимость и эффективная защита от коррозии обеспечили широчайшее применение хроматирования для пассивации цинковых покрытий. В частности, в машино- и автомобиле-строении востребованы в качестве защитно декоративных покрытий черные конверсионные хроматные пленки. Они используются также в гелиотехнике для повышения поглощения солнечной радиации поверхностью нагревательных элементов гелиоприемных устройств. Для получения черных хроматных покрытий на цинке на российском рынке предлагаются готовые композиции отечественного и импортного производства, в состав которых входят ионы серебра.

Разработка менее дорогостоящих композиций является актуальной технической задачей, решению которой посвящена настоящая работа.

Из литературы известно, что растворы черного хроматирования должны содержать ионы тяжелых металлов, которые, осаждаясь контактно, на поверхности цинковой основы инициируют осаждение черных конверсионных хроматных пленок. С учетом этого в качестве объекта исследования были составлен раствор, содержащий помимо оксида хрома VI (CrO_3), ионы меди, которые вводились в раствор в виде их сернокислых солей.

Проведенные эксперименты позволили определить, что покрытия хорошего качества начинают формироваться при содержании в растворе 20 - 40 г/л Cu^{2+} и 20-30 г/л CrO_3 . Следует отметить, что вне указанного диапазона концентрации ионов Cu^{2+} в растворе качество покрытий ухудшается. Цвет формирующихся покрытий в данной области соответствует баллу 6-8 по десятибалльной цветовой шкале.

Исследования показали, что допустимые значения pH растворов находятся в интервале 2-3 единицы. В растворах с pH более 3 единиц покрытия не формируются.

Определен рабочий диапазон температур раствора: 22-40°C. Выявлено, что нагревание раствора до 40°C не приводит к существенным изменениям внешнего вида и качества покрытий, а повышение температуры раствора выше 50°C приводит к ухудшению качества получаемых слоев.

Была исследована возможность усиления черного цвета покрытий за счет введения в раствор сульфата и нитрата натрия. Установлено, что введение в раствор 18-25 г/л Na_2SO_4 позволяет улучшить однородность и цвет покрытий. Получаемые покрытия характеризуются по шкале цветности баллом 9. Введение в рабочий раствор нитрата натрия не приводит к улучшению качества покрытий, а в присутствии в растворе 8-15 г/л NaNO_3 формируются не черные, а радужные покрытия.

Максимально черного цвета удалось добиться за счет введения в рабочий раствор добавки ЦТ-1, в количестве 0,2-0,3 г/л. Формирующиеся покрытия имеют глубокий черный цвет и хорошее качество. Увеличение концентрации ЦТ-1 выше 0,3 г/л приводит к изменению цвета слоев, они начинают приобретать цвет побежалости.

Для дальнейших исследований был выбран раствор, содержащий добавку сульфата натрия в количестве 18,0-25,0 г/л и 0,2-0,3 г/л ЦТ-1.

С учетом актуальности замены растворов, содержащих ионы шестивалентного хрома, была исследована возможность разработки раствора позволяющего осаждать хромитные покрытия черного цвета на цинке.

Известно, что для получения черных хромитных пленок, растворы помимо ионов Cr^{3+} и Ni^{2+} , уксусной и азотной кислот могут содержать серу-содержащее неорганическое или органическое соединение. С учетом этого был разработан раствор, содержащий: $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 90 г/л; $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 16 г/л; CH_3COOH 40 мл/л; HNO_3 20 мл/л. В качестве серу-содержащего компонента были исследованы следующие соединения: роданид аммония, сульфид натрия, тиосульфат натрия, тиомочевина, гидроксиламин серноокислый. Оказалось, что черные покрытия хорошего качества начинают формироваться при содержании в рабочем растворе тиосульфата натрия в количестве 24,0-26,0 г/л. Положительных эффектов от введения других серу-содержащих веществ не наблюдалось.

Исследование показали, что оптимальными являются pH рас-

твора 3,0 -3,4единиц и продолжительность процесса 5 мин.

Однако, формирующиеся в этих условиях покрытия имели серый цвет - 5 баллов по цветовой шкале. Из литературы известно о благоприятном влиянии гидрокси-карбоновых кислот на внешний вид хромитных покрытий. Исследовано влияние действия этих кислот на однородность и цвет формирующихся покрытий. Были исследованы лимонная, яблочная, винная, молочная и щавелевая кислоты .

Выявлено, что введение в рабочий раствор лимонной или винной кислоты в количестве 5-10 г/л благоприятно сказывается на качестве получаемых покрытий, покрытия становятся более компактными и более однородными и темными по цвету- 9 баллов по шкале черного цвета.

Известно, что хромитные покрытия обладают низкой защитной способностью и коррозионной стойкостью, чем хроматные, поэтому необходимо применять их дополнительную защиту в виде органических или неорганических тонких плёнок («top-coat») или уплотняющих составов («sealer»), которые наносятся как финишное покрытие.

В настоящей работе в качестве финишных покрытий исследованы композиции TS-1, ЦКН-26, а также составы на основе полиэтиленгликоля 4000 и силиката натрия.

Установлено, что последующая обработка черных хромитных покрытий в растворе композиции на основе силиката натрия в течение 0,5-1 минуты приводит к упрочнению хромитных пленок и, как следствие, к увеличению их защитной способности и коррозионной стойкости. При более длительной пропитке происходит ухудшение качества покрытий, связанное, по-видимому, с подтравливанием хромитного слоя в щелочном растворе силиката натрия (рН=10-12). Выявлено, что другие пропитывающие составы ухудшают декоративные характеристики получаемых слоев.

УДК 544.65:544.4:661

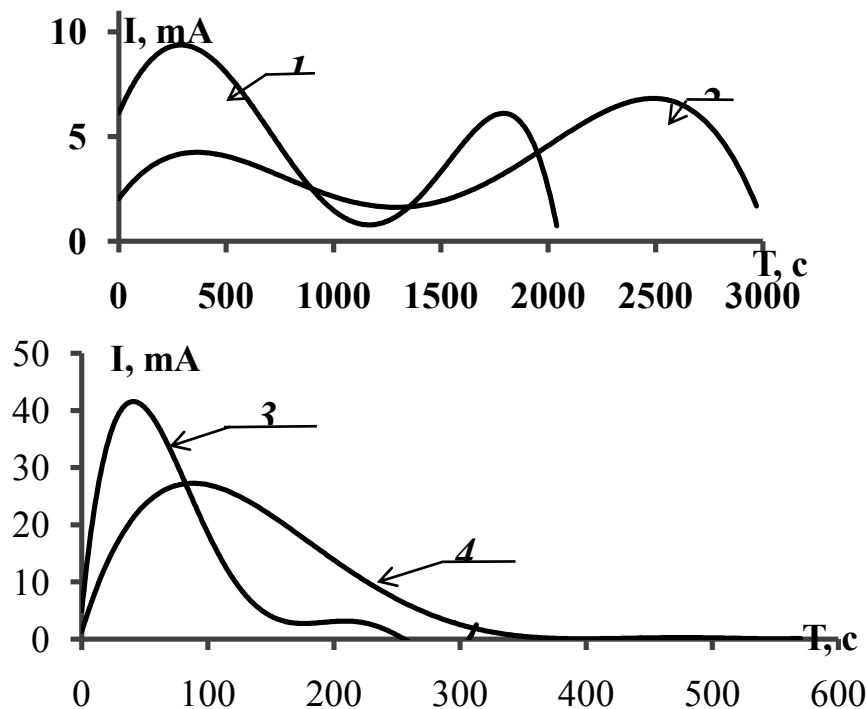
А.С. Письменская, А.А. Черник, В.В. Жилинский
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ПЛЕНОК

В настоящее время наблюдается чрезвычайно высокий интерес к прозрачным проводящим материалам. В промышленном производстве всех типов дисплейных устройств с ежегодным объемом выпуска в сотни миллионов штук (активно-матричные ЖК- и OLED-дисплеи для телевизионной и компьютерной техники, мобильные телефоны и др.) доминируют прозрачные проводящие материалы на основе легированных

оксидов, например, In_2O_3 и SnO_2 (ITO) или ZnO с коэффициентом оптического пропускания на уровне 80 – 85% и поверхностным сопротивлением менее 50 Ом/кв. Однако разведанные мировые запасы исходных материалов, прежде всего индия, весьма ограничены и в ближайшие несколько лет промышленность неизбежно столкнется с их существенным дефицитом. В связи с этим поиск новых альтернативных материалов с улучшенными технологическими и эксплуатационными характеристиками, а также экономическими параметрами, является актуальной и практически важной задачей. Возможность формирования прозрачного слоя наноструктурированного алюминия путем выращивания нанопористого анодного оксида алюминия на поверхности управляющего дисплейного электрода является целью данного исследования.

Для достижения поставленной цели проводили изучение формирования упорядоченной наноразмерной структуры на основе алюминия на стеклянной подложке. Формирование пленок пористого анодного оксида алюминия осуществлялось в щавелевокислом электролите. При этом окончательное формирование электропроводящей структуры на поверхности стеклянных пластин происходило после химического удаления сформированного оксида алюминия с сохранением прозрачного наноструктурированного слоя металла.



1 – напряжение 60В, температура анодирования 10°C; 2 – напряжение 50В, температура анодирования 10°C; 3 – напряжение 80В, температура анодирования 15°C; 4 – напряжение 80В, температура анодирования 10°C

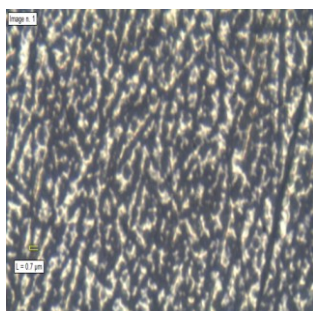
Рисунок 1 – Зависимости силы тока от времени анодирования

На графических зависимостях 1 и 2 силы тока от времени анодирования наблюдается два пика. Первый пик характеризует развитие поверхности в процессе анодирования и связан с увеличением ее активности. В тоже время с ростом оксидной пленки увеличивается ее сопротивление, что вызывает падение тока. Увеличение сопротивления пленки приводит к повышенному выделению джоулевого тепла, вследствие чего происходит разогрев электролита и слоя Al в тонких пленках, о чем свидетельствует наличие второго пика на графике. При анодировании с напряжением 60В образуется анодный оксид алюминия с более крупными порами, чем при анодировании с напряжением 50В.

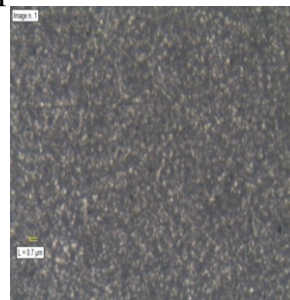
На зависимостях 3 и 4отсутствует второй пик, что означает образование мелких пор, которые способствуют более интенсивному охлаждению пленки на завершающей стадии анодирования.

Сформированный анодный оксид алюминия подвергался ступенчатому растворению в растворе содержащем, г/л: CrO_3 – 18; H_3PO_4 – 60 ($\rho = 1,69 \text{ г/см}^3$) при температуре 80°C , до установления постоянной массы образцов. Продолжительность каждой ступени травления составляет 15 – 20 секунд. После чего образец промывался, высушивался, взвешивался. Исследования поверхности образцов осуществлялись с помощью оптического микроскопа AFFRI – MVDM8 при увеличениях $\times 400$.

Установлено, что наиболее существенное влияние на размер пор оказывает температура электролита в прианодной области: с ростом температуры от 4 до 20°C наблюдается увеличение диаметра пор с $0,3$ до $0,7 \text{ мкм}$. При этом увеличение напряжения с 30 до 80 В практически не влияет на изменение этого параметра.



а)



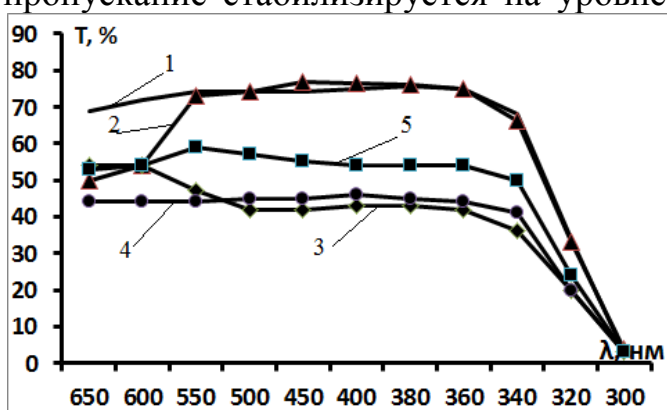
б)

а) крупные поры полученные при 15°C ; б) мелкие поры полученные при 10°C

Рисунок 2 – Микрофотографии образцов после анодирования при 80 В

Крупнопористая структура аноднооксидной пленки имеющая место при повышении температуры, может быть обусловлена увеличением скорости химической реакции травления оксида алюминия при нагревании. В результате исследований была сформирована наност-

структурированная поверхность алюминиевой пленки со следующими параметрами шероховатости: $R_z=0,0706$ мкм, максимальная глубина поры составляет 0,03 мкм и шагом между впадинами 1,6 мкм. Полученные образцы структурированных пленок алюминия обладали эффектом «затемнения – просветления». Установлено, что воздействие солнечного света приводит к уменьшению величины оптического пропускания (образцы затемнялись). После выдержки образцов в темноте, они становились более прозрачными (регенерировались). Спектры оптического пропускания представлены на рисунке 2. Показано, что увеличение времени воздействия солнечного света приводит к уменьшению оптического пропускания с 70 до 40%. Оптическое пропускание стабилизируется на уровне 40 % при воздействии солнечного света 15 и более минут. Помещение образцов в темное место на 5 минут приводит к практически полному восстановлению оптического пропускания. Полученный эффект «затемнения-просветления» сохраняется очень длительное время.



1 – начальные условия; 2 – воздействие солнечного света 5 минут;
3 – воздействие солнечного света 10 минут; 4 - воздействие солнечного света 15 минут; 5 – регенерация образца.

Рисунок 3– Спектры оптического пропускания образца после травления

нечного света 15 и более минут. Помещение образцов в темное место на 5 минут приводит к практически полному восстановлению оптического пропускания. Полученный эффект «затемнения-просветления» сохраняется очень длительное время.

Выводы. Таким образом, полученные методом самоорганизованного роста пористого анодного оксида алюминия прозрачные наноструктурированные слои алюминия имеют параметры

шероховатости, $R_z=0,0706$ мкм, максимальная глубина поры 0,03 мкм и шагом между впадинами 1,6 мкм. Характеризуются определенными оптическими свойствами, обусловленными воздействием дневного света. Эти пленки благодаря своим оптическим свойствам могут быть перспективным материалом для производства самозатемняющихся стекол, электрооптических устройств памяти, дисплейной техники различного назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Богомазова, Н.В. Технология полупроводников: метод, указания к лаб. работам /Н.В. Богомазова, Минск: БЕТУ, 2006. - 36 с.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ БЕНТОНИТЫ

Электрохимические никелевые покрытия нашли широкое применение для защиты стальных изделий от коррозии, улучшения их декоративного вида, повышения поверхностной твердости [1].

Никель в паре со сталью может защищать ее от коррозии только при условии полной беспористости покрытия. В среднем можно принять, что беспористые никелевые покрытия получаются при толщине слоя в 30 мкм и более. Следует отметить, что пористость зависит от состава электролита и режима электролиза [1].

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из важных направлений современной гальванотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различного размера и видов. Включаясь в покрытия, дисперсные частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в машиностроении, приборостроении, при изготовлении медицинских инструментов и химической аппаратуры [2]. В настоящее время повышается интерес к использованию доступных природных материалов в качестве инертной фазы в композиционные покрытия. Наименее изученными в этой области являются бентонитовые глины, которые широко используются для модификации полимеров, создания реологических суспензий и др. В составе бентонита преобладающим минералом является монтмориллонит – слоистый водный алюмосиликат. Он гидрофилен, с водой образует очень устойчивые суспензии и вязкую тестообразную массу, набухает в воде иногда до 10-20-кратного увеличения в объеме. Благодаря этим свойствам монтмориллонита для бентонита характерны высокая дисперсность; сильная набухаемость в воде; высокая водопоглощаемость; клейкость и высокая связующая способность; высокая пластичность, сорбционная способность и хорошие ионообменные свойства. Огнеупорность бентонитов составляет 1350–1430°C, температура спекания 900–950°C [3]. Наименее изученной, в настоящее время, является возможность использования бентонитов для модификации

электролитических покрытий с целью повышения их эксплуатационных характеристик.

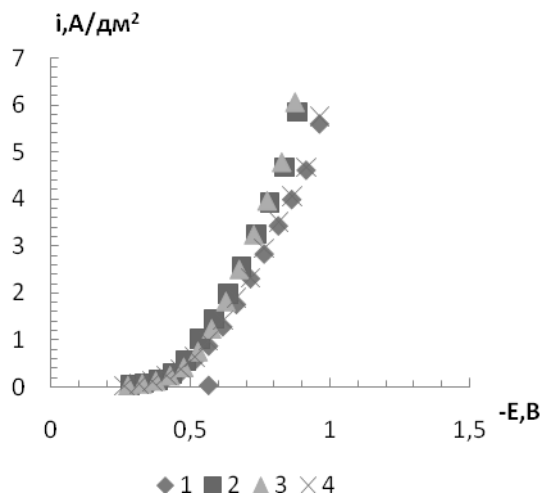
Объектами исследований являлись сульфатно-хлоридные электролиты блестящего никелирования с добавками порошкообразных бентонитовых глин марки Монамет 1Н1 и Монамет 3Н1 (таблица 1). Гидрофильная глина Монамет 1Н1 представляла собой очищенный природный Na^+ -монтмориллонит, Монамет 3Н1 очищенный природный активированный $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ -монтмориллонит. Массовая доля монтмориллонита в бентонитовых глинах составляла 83–88%. В состав сульфатно-хлоридного электролита входили (г/дм³): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 30, H_3BO_3 – 30, 1,4-бутиндиол – 10, сахарин – 2, фталимид – 0,01, pH – 2,5–4,0. Концентрация бентонитовых глин в электролите изменялась от 0,25 до 1,0 г/дм³. Температура осаждения КЭП составляла 50–55°C, плотность тока – 3 А/дм². В качестве подложки использовалась низкоуглеродистая трансформаторная сталь.

Таблица 1 – Содержание добавок в исследуемых электролитах

Содержание добавок, г/дм ³	Номер электролита					
	№1	№2	№3	№4	№5	№6
Бентонит марки 1Н1	–	0,5	1,0	–	–	–
Бентонит марки 3Н1	–	–	–	0,5	1,0	1,0
Додецилсульфат натрия	–	–	–	–	–	0,1

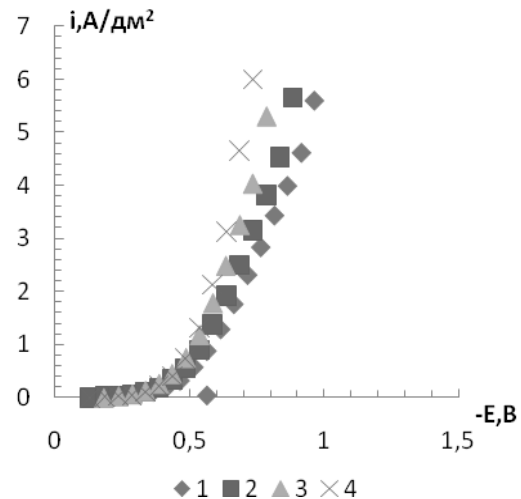
Поляризационные измерения осуществляли с помощью потенциостата ПИ 50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8 в потенциостатическом режиме относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения. Все значения потенциалов в работе приведены относительно стандартного водородного электрода

Увеличение концентрации бентонита 1Н1 в электролите от 0,0 до 1,0 г/л способствует снижению поляризации при плотностях тока выше 2,0 А/дм² (рисунок 1), что может быть связано с облегчением отрыва пузырьков водорода от поверхности подложки, а также с увеличением истинной поверхности образцов в результате внедрения бентонита в никелевую матрицу. Снижение поляризации в области плотностей тока от 2,0 до 7,0 А/дм² при добавлении бентонита 3Н1 выражено в большей степени, чем в присутствии 1Н1. Наиболее вероятно, это связано с различной дисперсностью частиц бентонитов.



1 – без бентонита; 2 – бентонит 1Н1 0,25 г/дм³; 3 – бентонит 1Н1 0,5 г/дм³; 4 – бентонит 1Н1 1,0 г/дм³

Рисунок 1 – Влияние концентрации бентонита 1Н1 на поляризационные характеристики катода



1 – без бентонита; 2 – бентонит 3Н1 0,25 г/дм³; 3 – бентонит 3Н1 0,5 г/дм³; 4 – бентонит 3Н1 1,0 г/дм³

Рисунок 2 – Влияние концентрации бентонита 3Н1 на поляризационные характеристики катода

Как видно из рис. 2, увеличение концентрации бентонита 3Н1 в электролите от 0 до 1,0 г/л приводит к уменьшению катодной поляризации и смещает поляризационную кривую в положительную сторону. Пористость покрытий определяли визуально при толщине покрытия 9 и 15 мкм (рис. 3, 4).

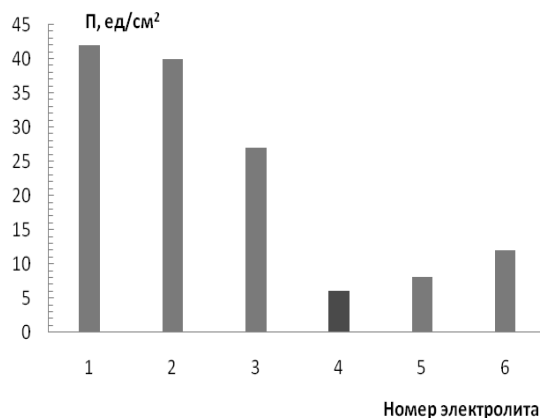


Рисунок 3 – Влияние добавок бентонитов на пористость покрытия толщиной 9 мкм

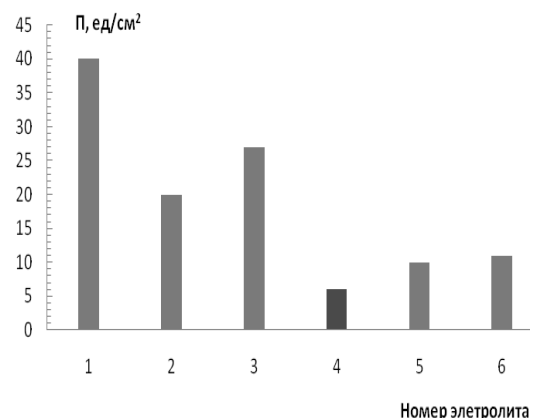


Рисунок 4 – Влияние добавок бентонитов на пористость покрытия толщиной 15 мкм

Микротвердость покрытий определяли при толщине покрытия 15 мкм и нагрузке 50 г. Как видно из рис. 5, бентонит марки 3Н1 повышает твердость покрытия, а бентонит марки 1Н1 на твердость практически не влияет.

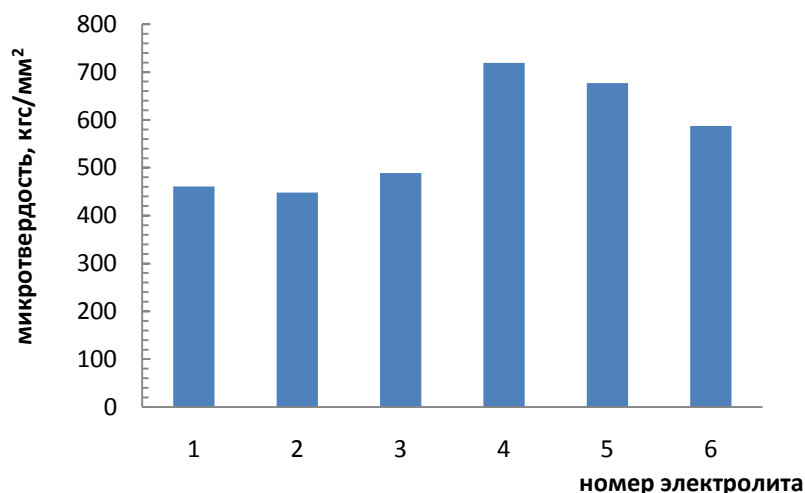


Рисунок 5 – Влияние добавок бентонитов на микротвердость покрытия толщиной 15 мкм

Таким образом, использование бентонитовой глины в качестве дисперсной фазы композиционных никелевых покрытий, позволяет снизить пористость и увеличить твердость покрытия. Лучшие результаты достигаются при использовании бентонита марки ЗН1. Микротвердость таких покрытий достигает 719 HV.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Гальванические покрытия в машиностроении: справочник: в 2-х т. / под ред. М. А. Шлугера. – М.: Машиностроение, 1985. – Т. 1. – 240 с.
- 2 В.Н. Целуйкин, Композиционные электрохимические покрытия: получение, структура, свойства. Физикохимия поверхности и защита материалов, 2009, том 45, №3, с.287-301.
- 3 Кондратюк, Е. В. Технология получения минеральных сорбентов и исследование их свойств / Е. В. Кондратюк, И. А. Лебедев, Л. Ф. Комарова // Ползуновский вестник. – 2006. – № 2. – С. 375–380.

СЕКЦИЯ

ЭКОНОМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ОБЛАСТИ ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Председатель – зав. кафедрой организации производства
и экономики недвижимости, канд. экон. наук, доцент
Синяк Николай Георгиевич

Секретарь – ассистент Дудан Марина Александровна

А.В. Неверов, проф., д-р экон. наук neverov2007@tut.by
Т.П. Водопьянова, доц., канд. экон. наук taniavod@tut.by
Х.А.Х. Аль-Фаяд, соискатель haider-1977@mail.ru
(БГТУ, г. Минск)

ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНОСТЬ ОСВОЕНИЯ БУРЫХ УГЛЕЙ: В ПОРЯДКЕ ОБСУЖДЕНИЯ

Прогнозные общие запасы неогеновых бурых углей класса Б1 в Беларуси – 1,5 млрд. т, разведенные к настоящему времени (балансовые экономически целесообразные) – 250 млн. т, детально разведенные – 100 млн. т.[1]

Традиционно бурые угли выступают как энергетический ресурс. В стране валовое потребление топливно-энергетических ресурсов составляет 36,8 млн. т. у. т. предполагаемая ежегодная добыча и энергетическое использование бурого угля – 3-4 млн. т. / год или 1 млн. т. у. т., что обеспечивает экономию импортируемого топлива на 3-4 % и принесет экономический эффект по некоторым оценкам в размере 60 млн. у.е.

Разведанные бурые угли относятся к категории малосернистых, что характеризует их как экологически возможные для энерготехнологической переработки. В то же время они непригодны для прямого сжигания без предварительной подготовки, что вызывает дополнительные затраты.

Второе перспективное направление – нетопливное использование бурых углей с целью получения новых видов продукции, конкурентоспособных на внутреннем и внешнем рынках: биологически активные вещества (стимуляторы роста растений и добавки к минеральным удобрениям), гуминовые сорбенты, буроугольный воск и др.

Варианты использования бурых углей отличаются производством конечной продукции, её полезностью, экономичностью (рентабельностью производства и реализации, добавленной стоимостью и возможностями её приращения).

Однако любой из вариантов предполагает добычу бурых углей как исходного природного сырья для дальнейшего его (наиболее эффективного направления) использования.

Экономическая эффективность освоения месторождений бурых углей определяется по формуле:

$$\mathcal{E} = \frac{Ц - С}{К}, \quad (1)$$

где Ц – цена продукции, С – себестоимость продукции, К – инвестиции.

Исходная информация для ориентировочных расчетов экономической эффективности освоения месторождений бурых углей (кроме цены) представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Исходная информация для ориентировочных расчетов экономической эффективности освоения месторождений бурых углей

Месторождение	Запас месторождений, млн. т (по оценкам международного аудита)	Годовая производительность	Срок службы	Инвестиции (млн. долл.)	Уд. инвестиции, долл.	Себестоимость тонны угля, долл. (по оценкам международного аудита)
Бриневское	41,79	3,3	10	267,16	6,39	13,5
Житковичское	47,14	3,3	5	391,3	8,30	13,5
Тонежское	40,04	3,3	6	262,3	6,55	13,5

В зависимости от условий формирования рыночной цены, её уровень может быть разным: минимальным, средним, максимальным. Минимальная цена определяется расчетным путем на основе минимального допустимого уровня рентабельности выпускаемой продукции или минимально допустимого уровня рентабельности капитала необходимого для данного вида продукции.

В первом случае цена (Ц) определяется по формуле:

$$Ц = С + С \cdot p \quad (2)$$

где С – себестоимость добычи 1 т угля, р – коэффициент рентабельности продукции. принимается на уровне 0,2.

В случае определения цены на основе эффективности воспроизводства капитала, формула приобретает вид:

$$Ц = С + E_n \cdot K \quad (3)$$

где К – удельные инвестиции, руб./т; E – нормативный коэффициент эффективности инвестиций, принимаемая на уровне 0,2.

Учитывая вышеприведенные формулы, а также реалии рынка, в таблице 2 приводятся расчетная и рыночная цена 1 тонны бурых углей (себестоимость 13,5 долл.), а в таблице 3 приводятся расчетная и рыночная цена 1 тонны бурых углей (себестоимость 23,8 долл.).

Таблица 2 – Расчетная и рыночная цена 1 т бурых углей (себестоимость 13,5 долл.)

Месторождение	Цена долл/тонн				
	расчетная		рыночная		
	по капиталу (формула 1)	по себестоимости (формула 2)	минимальная	средняя	максимальная
Бриневское	14,8	16,2	16	20	30
Житковичское	15,2	16,2	16	20	30
Тонежское	14,8	16,2	16	20	30

**Таблица 3 – Расчетная и рыночная цена 1 т бурых углей
(себестоимость 23,8 долл.)**

Месторожде- ние	Цена долл./тонн				
	расчетная		рыночная		
	по капиталу (формула 1)	по себестоимо- сти (формула 2)	мини- мальная	сред- няя	макси- мальная
Бриневское	25,08	28,56	25	28	30
Житковичское	25,46		25	28	30
Тонежское	25,11		25	28	30

Расчет коэффициента рентабельности выпускаемой продукции при себестоимости добычи угля в 13,5 долл./ т и 23,8 долл./ т и рыночной цене 30 долл./т, представлена в таблице 4:

Таблица 4 – Расчет коэффициента рентабельность продукции

При себестоимости 13,5 долл./тонну	При себестоимости 23,8 долл./ тонну
$(16 - 13,5) : 13,5 = 0,18$	$(25 - 23,8) : 23,8 = 0,05$
$(20 - 13,5) : 13,5 = 0,48$	$(28 - 23,8) : 23,8 = 0,18$
$(30 - 13,5) : 13,5 = 1,22$	$(30 - 23,8) : 23,8 = 0,26$

В зависимости от себестоимости «минимальный уровень «затратной» цены на уголь может колебаться от 16 долл./т до 29 долл. /т. В то же время цена брикетов на внутреннем рынке находится на уровне 80 долл./ тонну.

Информация о цене, себестоимости и инвестициях позволяет дать ориентировочную оценку эффективности освоения месторождений бурых углей в части получения исходного природного сырья и его первичной переработки (брикетированной продукции) для удовлетворения топливно-энергетических потребностей и других нужд.

Таблица 5 – Расчет рентабельности инвестиций

При себестоимости 13,5 долл./тонну	При себестоимости 23,8 долл./ тонну
$(15 - 13,5) : 6,39 = 0,23$	$(25 - 23,8) : 6,39 = 0,19$
$(20 - 13,5) : 6,55 = 0,99$	$(28 - 23,8) : 6,55 = 0,64$
$(30 - 13,5) : 8,3 = 1,98$	$(30 - 23,8) : 8,3 = 0,75$

Имеются и другие методы оценки с системой показателей, которые могут изменить конечный результат стоимостной оценки бурых углей [2].

Приведенные расчеты (без учета рентной составляющей) свидетельствуют о целесообразности вовлечения бурых углей в хозяйственный оборот для удовлетворения разнообразных потребностей. Но первичная переработка бурых углей не характеризуется высокой добавленной стоимостью и необходимым инновационным потенциалом. Поэтому целесообразность освоения месторождений бурых углей необходимо связывать с новыми технологиями их глубокой переработки.

ЛИТЕРАТУРА

1 Карабанов, А. К. Актуальные проблемы исследований в области наук о земле и освоения минерально-сырьевых ресурсов. - Природопользование. – Вып. 21. - 2012. - С. 5-19.

2 Унукович, А.В., Аношко Я.И. Геолого-экономическая оценка месторождений полезных ископаемых Беларуси – Минск, 2012. – 455 с.

УДК 502.131.1

Т.П. Водопьянова, доц., канд. экон. наук
taniavod@tut.by (БГТУ г. Минск)

Т.А. Лукьянцева
my9594@mail.ru (БГТУ г. Минск)

В.В. Володько
vika_volodko@mail.ru (БГТУ г. Минск)

УСТОЙЧИВОСТЬ ПРЕДПРИЯТИЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПОВ «ЗЕЛеной» ЭКОНОМИКИ

«Зеленая» экономика – это экономика, направленная на сохранение благополучия общества, за счет эффективного использования природных ресурсов, а также обеспечивающая возвращение продуктов конечного пользования в производственный цикл. В первую очередь, «зеленая» экономика направлена на экономное потребление тех ресурсов, которые в настоящее время подвержены истощению (полезные ископаемые – нефть, газ) и рациональное использование неисчерпаемых ресурсов. В основе «зеленой» экономики – чистые или «зеленые» технологии [1].

Важными чертами «зеленой экономики» являются: эффективное использование природных ресурсов; сохранение и увеличение природного капитала; уменьшение загрязнения; низкие углеродные выбросы; предотвращение утраты экосистемных услуг и биоразнообразия.

В теории «зеленой» экономики выделяется десять взаимосвязанных принципов, которые охватывают ключевые аспекты этой теории: главенство потребительской стоимости и качества, следование естественным потокам, отходы должны равняться потреблению, элегантность и мультифункциональность, соответствующий масштаб, разнообразие, самостоятельность, самоорганизация, самодизайн, участие и прямая демократия, человеческая креативность и развитие, стратегический роль искусственной среды, ландшафтный и пространственный дизайн [2].

Зеленая экономика рассматривается в контексте борьбы с гло-

бальным изменением климата и перспективного направления выхода из финансово-экономического кризиса. Приоритетной чертой ее роста является радикальное повышение энергоэффективности, чем и определяется необходимость модернизации экономики, включая инновационное развитие, обеспечение энергоэффективности.

Согласно методологии измерений организации экономического сотрудничества и развития (ОЭСР) показатели подразделяются на четыре группы, цель которых состоит в отражении четырех основных направлений «зеленого» роста [3]: экологическая и ресурсная продуктивность; база естественных активов; экологическое качество жизни; экономические возможности и политические меры реагирования.

Рассмотрим каждую группу показателей из данного перечня на примере ОАО «Крион»:

1 Показатели, предназначенные для мониторинга экологической и ресурсной эффективности. Эти показатели отражают эффективность использования энергии, природных ресурсов и экосистемных услуг, связанных с природным капиталом, в ходе экономической деятельности, включая как производство, так и потребление. Показатели, входящие в эту группу, характеризуют ключевые аспекты перехода к низкоуглеродной, ресурсоэффективной экономике с акцентом на:

- углеродной и энергетической эффективности, т.е. объеме производства на единицу выбросов CO₂ или суммарную величину поставок первичной энергии (значение углеродной эффективности составляет 1,59, а энергетической эффективности – 1,43);

- ресурсоэффективности – объеме производства на единицу потребленных природных ресурсов или материалов (значение ресурсоэффективности составляет 1,23);

- многофакторной производительности, скорректированной с учетом потребления экосистемных услуг и природных ресурсов.

2 Показатели, характеризующие базу природных активов. Эти показатели используются для подтверждения того, что база природных активов не истощается и поддерживается в пределах, соответствующих принципам устойчивого развития с точки зрения количества, качества и ценности. Мониторинг изменений в данной сфере может осуществляться путем отслеживания запасов природных ресурсов и других экологических активов наряду с контролем потоков экосистемных услуг. Входящие в эту группу показатели главным образом отражают:

- наличие и качество возобновляемых запасов природных ресурсов, включая пресную воду, лесные угодья и т. д. (величина возобновляемых запасов природных ресурсов – 5737 млн. руб.);

- наличие и доступность невозобновляемых запасов природных

ресурсов, в частности, минерально-сырьевых ресурсов, включая металлы, промышленные минералы и ископаемые энергоносители;

- биологическое разнообразие и экосистемы, в том числе разнообразие биологических видов и местообитаний, а также продуктивность земельных и почвенных ресурсов.

3 Показатели, предназначенные для мониторинга экологических аспектов качества жизни. Эти показатели свидетельствуют о том, каким образом условия окружающей среды и экологические риски влияют на качество жизни и благополучие людей и как нематериальные услуги природного капитала способствуют благополучию населения. Показатели данной группы главным образом направлены на:

- воздействие загрязнения и экологических рисков на человека, связанные с этими явлениями последствия для здоровья и качества жизни людей, а также соответствующие расходы на здравоохранение и влияние на человеческий капитал и производительность труда (величина выбросов, сбросов в окружающую среду – 3,3049 т; величина отходов (в качестве отходов выступают водомасляная эмульсия, циалид, которые образуются очень редко); показатель нормальных условий труда – 0,82);

- доступ общественности к экосистемным услугам и природным благам, включая уровень и тип доступа различных групп населения к таким связанным с окружающей средой услугам, как чистая вода, зеленые насаждения и общественный транспорт.

4 Показатели, характеризующие политические инструменты и экономические возможности. Эти показатели отражают как тенденции в использовании политических инструментов, которые способствуют переходу к зеленому росту и преодолению препятствий, так и экономические возможности, связанные с зеленым ростом. Показатели этой группы на учет следующих факторов:

- технологии и инновации, которые являются важными движущими силами развития и повышения производительности в целом и зеленого роста в частности (наличие ресурсосберегающих технологий – 87%);

- производство экологических товаров и услуг, что является важным, хотя и не единственным аспектом экономических возможностей, возникающих в условиях более зеленой экономики (показатель производства экологических товаров – 64%);

- инвестиции и финансирование, которые способствуют освоению и распространению технологий и знаний, а также достижению целей развития и решению экологических задач (величина инвестиций в основной капитал – 14 342 млн. руб.);

- цены, налоги и трансферты, которые посылают важные сигна-

лы производителям и потребителям и помогают им трансформировать внешние факторы во внутренние (величина экологического налога – 3 млн. руб.);

– образование, профессиональная подготовка и повышение квалификации [3].

Показатели, предназначенные для мониторинга экологической и ресурсной эффективности на ОАО «Крион» больше единицы, что говорит о рациональном использовании имеющихся ресурсов на предприятии.

Каждый год предприятие разрабатывает мероприятия по снижению затрат на энергопотребление, т. к. 70% в себестоимости продукции занимают затраты на электроэнергию.

Незначительное количество выбросов также отмечает положительную сторону деятельности ОАО «Крион».

У 18% работников условия труда не соответствуют требованиям государственных нормативов по охране труда по показателю уровня шума. Ежемесячно работники, относящиеся к данной категории, с учетом данного фактора получают молоко.

Предприятие выпускает экологически чистую продукцию в виде чистых продуктов разделения воздуха: кислорода, азота и аргона в размере 64%.

Значительную часть денежных средств предприятие инвестирует в основной капитал с целью обновления парка оборудования.

Ежегодно проводится повышение квалификации работников, что позволяет повысить уровень компетенции сотрудников в нужных для них сферах.

Экологическая экономика способствует созданию новых рабочих мест. «Зеленая» экономика приводит не только увеличению богатства, но и обеспечивает более высокие темпы роста ВВП.

ЛИТЕРАТУРА

1 Зеленая экономика – экономика будущего. – Минск, 2015. Режим доступа: www.egov.by. Дата доступа: 7.03.2015.

2 Концепция «зеленой» экономики: основные положения и перспективы развития. / А. В. Кучеров, О. В. Шибилева / – [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.moluch.ru/archive/63/9731/>. Дата доступа: 5.09.2015.

3 Показатели зеленого роста: методология измерений и показатели зеленого роста ОЭСР – [Электронный ресурс] – Режим доступа: www.dx.doi.org/10.1787/9789264202030-en. Дата доступа: 12.04.2015.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ЗАРАБОТНОЙ ПЛАТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Важнейшим видом экономической деятельности в Беларуси является обрабатывающая промышленность, где занято более 1,1 млн. чел. Обрабатывающая промышленность страны представлена спектром производств, значительно различающихся как условиями функционирования, так и результатами деятельности. Формирование нового технологического уклада в условиях глобализации выводит химическую промышленность на передний план в числе наиболее значимых для экономики страны высокотехнологичных производств. К числу важнейших экономических индикаторов, способных охарактеризовать как состояние, так и потенциальную конкурентоспособность отрасли, относится заработная плата ее работников. В этой связи обратимся к анализу уровня и дифференциации заработной платы в химической промышленности, рассматривая ее в разрезе обрабатывающих производств (табл.).

**Таблица – Начисленная заработная плата в промышленности
Республики Беларусь, тыс. руб.**

Вид экономической деятельности	2005	2010	2011	2012	2013	2014
1	2	3	4	5	6	7
Республика Беларусь	464	1 217	1 900	3 676	5 061	6 091
Обрабатывающая промышленность, всего	478	1 298	2 095	4 066	5 461	6 552
Производство пищевых продуктов, включая напитки, и табака	434	1 260	1 987	3 871	5 543	6 617
Текстильное и швейное производство	309	830	1 391	2 752	3 720	4 622
Производство кожи, изделий из кожи и производство обуви	356	1 013	1 563	3 103	4 422	5 018
Обработка древесины и производство изделий из дерева	375	915	1 453	2 786	3 988	5 383
Целлюлозно-бумажное производство. Издательская деятельность	478	1 206	1 905	3 615	4 953	6 202
Производство кокса, нефтепродуктов и ядерных материалов	988	2 482	4 026	7 909	10 079	11 655
Химическое производство	626	2 145	3 453	6 230	7 681	9 889
Производство резиновых и пластмассовых изделий	529	1 290	2 121	4 261	5 374	6 573
Производство прочих неметаллических минеральных продуктов	510	1 356	1 968	3 931	5 563	6 644
Металлургическое производство и производство готовых металлических изделий	605	1 451	2 421	4 626	5 982	7 085
Производство машин и оборудования	522	1 370	2 194	4 419	5 769	6 295

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7
Производство электрооборудования, электронного и оптического оборудования	396	1 206	1 956	3 773	5 163	5 864
Производство транспортных средств и оборудования	535	1 419	2 427	4 694	6 128	6 620
Прочие отрасли промышленности	409	1 065	1 785	3 334	4 624	5 892
Коэффициент дифференциации заработной платы	3,20	2,99	2,89	2,87	2,71	2,52

Очевидно, что работники химических производств по уровню заработной платы находятся в лучшем положении, чем занятые в других отраслях промышленности. Значительно выше среднего традиционно оплачивается труд в производстве кокса, нефтепродуктов и ядерных материалов – 180–200% от среднего уровня по обрабатывающей промышленности, далее следует химическая промышленность (150–160%). Значительно ниже среднего уровня по обрабатывающей промышленности заработная плата у работников текстильного и швейного производства, в обработке древесины и производстве изделий из дерева (рис. 1). Просто предположить, что высокий уровень заработной платы в химической промышленности обусловлен более высоким уровнем квалификации работников. Действительно, доля работников с высшим и средним образованием в химической промышленности составляет 46,8% при среднем уровне по обрабатывающей промышленности – 34,4%. Однако сопоставление с помощью непараметрических методов уровней заработной платы и образования работников в разрезе обрабатывающих производств свидетельствует о наличии весьма слабой зависимости между этими показателями. Слабую связь демонстрирует и сравнение уровня заработной платы и доли рабочих в численности работников, характеризующее по сути ту же зависимость, но в обратной ее формулировке. Отсюда следует вывод о существовании иных факторов, определяющих уровень заработной платы наемных работников.

Эмпирические наблюдения подсказывают мысль о зависимости уровня заработной платы от показателей рентабельности производства продукции. Однако статистический анализ, подтверждая это предположение на внутриотраслевом уровне, опровергает на межотраслевом. В этой связи необходимо обратиться к положениям экономической теории, а она утверждает, что уровень заработной платы определяется уровнем производительности труда. Статистический анализ взаимосвязи заработной платы с уровнем производительности труда по видам обрабатывающих производств показывает сильную зависимость между этими показателями (рис. 2).



Рис. 1 Среднемесячная номинальная заработная плата в обрабатывающей промышленности Республики Беларусь в 2014 г.

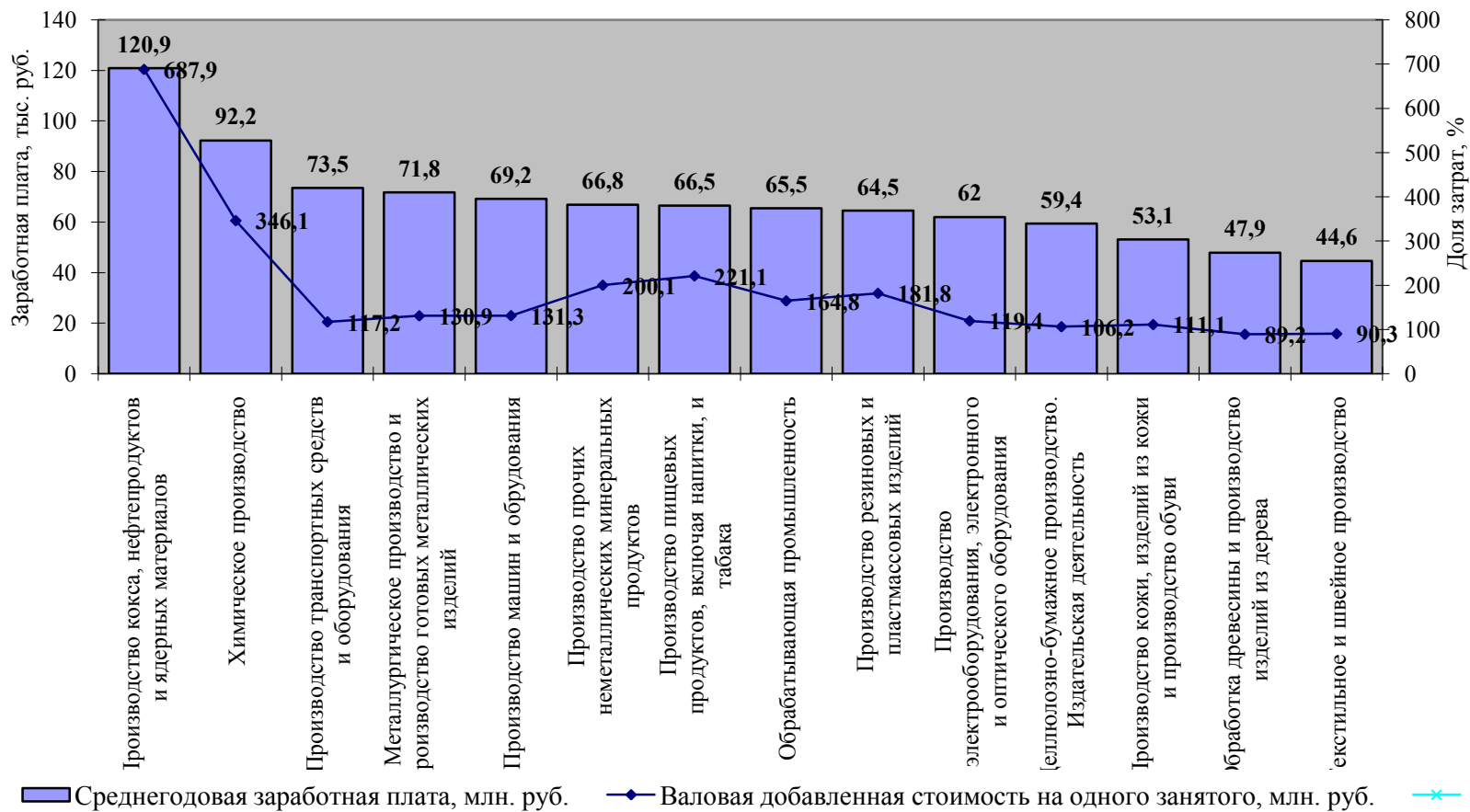


Рис. 2 Анализ взаимосвязи среднего размера заработной платы и уровня производительности труда в обрабатывающей промышленности Республики Беларусь в 2013 г.

Небезынтересно, что по уровню производительности труда в кругу обрабатывающих производств снова выделяются производство кокса, нефтепродуктов и ядерных материалов, а также химическое производство.

Анализ статистических данных, характеризующих работу промышленности Республики Беларусь, позволяет выдвинуть версию о том, что уровень производительности труда платы зависит от структуры затрат в обрабатывающих производствах. В структуре затрат на производство в обрабатывающей промышленности Республики Беларусь по данным за 2013 г. преобладают материальные затраты – 73,8%, затраты на оплату труда с отчислениями на социальные нужды являются вторым по значимости экономическим элементом – 16,7%, на долю амортизации основных средств и нематериальных активов в общей сложности приходится 9,5%. При этом наиболее капиталоемкими опять-таки являются вышеотмеченные производства, о природе преимущества этих производств в области оплаты труда. Возникает оно вследствие вовлечения в производство больших объемов сырья и материалов и дорогостоящего высокопроизводительного оборудования, вносящих свой вклад в формирование добавленной стоимости, направляемой в том числе и на оплату работников организаций.

Таким образом, при формировании государственной, отраслевой и внутрифирменной политики оплаты труда следует иметь ввиду неравноценность положения занятых в разных подотраслях промышленности с точки зрения их потенциально возможной заработной платы. При этом важно понимать, что с позиций формирования фонда заработной платы для экономики первичен объем добавленной стоимости, произведенный на единицу трудовых затрат, а не квалификация работников.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Труд и заработная плата в Республике Беларусь: стат. Сборник // Нац. стат комитет Республики Беларусь. – Минск, 2014.
- 2 Промышленность Республики Беларусь: стат. Сборник // Нац. стат комитет Республики Беларусь. – Минск, 2014.
- 3 Статистическая база данных Национального статистического комитета Республики Беларусь [Электронный ресурс]. Режим доступа: www.belstat.gov.by. Дата доступа: 26.02.2015 г.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНВЕСТИЦИОННО-СТОИМОСТНОГО ПОДХОДА В ИННОВАЦИОННОМ РАЗВИТИИ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В соответствии с Концепцией Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь на 2016-2020 годы предусматривается обеспечение конкурентоспособности традиционных секторов национальной экономики на основе их инновационного развития и внедрения передовых технологий [1]. В частности, технологическими ориентирами в нефтехимической промышленности являются материал- и энергосберегающие технологии производства полиэфирной продукции, шин, минеральных удобрений. Ключевым фактором успешности планируемых проектов является реализация условий для привлечения инвестиций. Так на реализацию всех мероприятий программы инновационного развития Республики Беларусь предусматривается привлечение средств, среди которых доля внебюджетного финансирования составляет 71,14%.

Для выполнения задачи привлечения финансовых ресурсов в инновационные проекты необходимо создавать предпосылки для повышения привлекательности предприятия для потенциальных инвесторов, что можно реализовать посредством использования инвестиционно-стоимостного подхода, который ставит целью максимизации прироста стоимости бизнеса.

Для успешного использования обозначенного подхода менеджерам, отвечающим за инвестиционное обеспечение инновационных проектов, важно понимать: как измерять стоимость предприятия; что означает «управление для создания стоимости»; каким образом можно управлять факторами стоимости предприятия.

Как измерять стоимость предприятия?

Для оценки стоимости предприятия принято использовать рыночные подходы и методы. Особое внимание при планировании инвестиционного развития следует уделять оценке, полученной по доходному методу.

Что означает «управление для создания стоимости»?

Вообще «управление для создания стоимости – это максимальное повышение долгосрочной способности организации генерировать денежные средства» [2, с. 584]. То есть для достижения стратегического успеха менеджерам предприятий следует реализовывать следующие направления: создавать стоимость для собственников, финан-

сировать стратегическое (долгосрочного) развитие предприятия и оправдывать финансовые ожидания заинтересованных сторон (кредиторов, поставщиков, служащих, общества, потребителей). Эти направления реализуются в процессе управления стоимостью бизнеса, которая, в свою очередь, зависит от управления некоторым количеством разных факторов. Существуют различные классификации факторов, определяющих величину создаваемой стоимости. Например, в [2, с. 584-585] речь идет о 3-х факторах: доход от основной деятельности за вычетом затрат на производство и реализацию, инвестиции в активы (или реализация активов), затраты на финансирование (плата за заемные средства).

Каким образом можно управлять факторами стоимости предприятия?

Управление факторами стоимости на предприятии может быть реализовано в 3 этапа:

1 этап. Выделение ключевых факторов стоимости.

2 этап. Согласование факторов стоимости между собой.

3 этап. Создание подразделения для мониторинга прироста стоимости и анализа тенденций ее изменения в процессе функционирования предприятия.

Таким образом, инвестиционно-стоимостной подход ставит целью максимальное повышение долгосрочной способности организации генерировать денежные средства. Следовательно, необходимо выявлять факторы, формирующие денежные потоки предприятия, для последующего воздействия на них.

Управление факторами стоимости может реализовываться посредством разработки схемы анализа факторов стоимости и сбалансированной системы целей и показателей.

Применение инвестиционно-стоимостного подхода, используя показатель созданной стоимости, повысит инвестиционную привлекательность предприятия, что решит задачу притока внебюджетных средств в инновационные проекты и будет являться основой для благополучного развития предприятия в долгосрочном периоде.

ЛИТЕРАТУРА

1 Концепция Государственной программы инновационного развития Республики Беларусь на 2016-2020 годы URL: http://www.gknt.gov.by/opencms/export/sites/default/ru/Documents/GPIR_2016_2020.doc (Дата обращения: 19.10.2015).

2 Джонсон, Дж. Корпоративная стратегия: теория и практика. 7-е изд.; пер. с англ. М.: ООО «И.Д. Вильямс», 2007. 800 с.

ТЕХНОГЕННЫЕ МЕСТОРОЖДЕНИЯ – ОЦЕНКА ПОТЕНЦИАЛА ВОВЛЕЧЕНИЯ В ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ ОБОРОТ

Техногенные месторождения представляют собой перспективный источник минерального сырья, образованный в результате промышленного производства. Необычный минеральный состав превращает многие техногенные месторождения в потенциальный источник разнообразных полезных минералов при условии комплексного освоения.

В Республике Беларусь существует достаточно крупные запасы галеновых отвалов в районе г. Солигорска, отвал фосфогипса в районе г. Гомеля, отвалы лигнина в районе действующих и бывших гидролизных заводов и др.

Техногенные месторождения включают в себя следующие типы:

- отвалы и хвостохранилища горно-обогатительных фабрик;
- шлакозольные отвалы (терриконы) топливно-энергетического комплекса;
- шлаки и шламы металлургического производства;
- шламо-, шлако- и т.д. отвалы химической отрасли.

Техногенные месторождения обладают следующими особенностями:

- географически расположены только в промышленно развитых районах, с развитой транспортной инфраструктурой;
- находятся на поверхности земли;
- рудное тело у них четко оконтурено, имеет мелкофракционную структуру;
- содержат значительно больше разнообразие минералов, чем обычные месторождения.

Последняя особенность определяет сложность переработки техногенных руд, поскольку по причине многообразия минеральных форм требуется применять специальные технологии комплексного извлечения.

Хотя некоторые техногенные месторождения успешно вовлекаются в эксплуатацию, большинство из них не используются. Основной причиной этого является высокая капиталоемкость и технологическая сложность строительства перерабатывающих производств. Запасы техногенных месторождений зачастую недостаточны для полноценного использования горно-обогатительного комплекса на протяжении полной длительности жизненного цикла основного имущества.

Несмотря на указанные трудности перспективность использования техногенных месторождений очевидна, так как позволяет одновременно решать целый ряд экономических, социальных и экологических проблем.

К экономическим проблемам относятся:

- рост цен на сырье в связи с разработкой месторождений на все более значительных глубинах;
- выработка запасов полезных ископаемых в недрах Земли;
- снижение рентабельности горных производств, вызываемое дополнительными затратами на разработку месторождений на больших глубинах и разработку месторождений с низким бортовым содержанием.

К социальным проблемам относятся:

- осложнение ситуации с использованием рабочей силы во многих рудных районах вследствие уменьшения объема работ, вызванного истощением запасов полезных ископаемых;
- ухудшение условий труда при эксплуатации глубокозалегающих месторождений.

К экологическим проблемам относятся:

- сокращение земельного фонда, занятого отходами производства;
- снижение качества земель в результате пылевых заносов с отвалов и хвостохранилищ;
- загрязнение верхних слоев грунтовых вод;
- изменение геотектоники прилегающих районов.

УДК 502

В.С. Трубчик, ассист.

trubchik_vs@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

СОЦИО-ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Согласно определению, данному Организацией экономического сотрудничества и развития и Статистическим бюро Европейских сообществ «инновация есть введение в употребление какого-либо нового или значительно улучшенного продукта (товара или услуги) или процесса, нового метода маркетинга или нового организационного метода в деловой практике, организации рабочих мест или внешних связях» [1, с. 55].

Из данного определения инновации следует их классификация

на продуктовые, процессные, маркетинговые и организационные, т.е. объектами значительного улучшения соответственно становятся готовый продукт, технология его получения, методы маркетинга и организации труда. Очевидно, что для предприятий химической промышленности Республики Беларусь актуальными являются все перечисленные направления поиска инновационных решений.

Такое разнообразие видов инновации подчеркивает сложность и многоаспектность инновационной деятельности. Соответственно эффективность предлагаемых инноваций должна оцениваться по широкому спектру показателей.

В настоящее время вопросы оценки эффективности функционирования компаний получают новый толчок. Большинство исследователей справедливо указывают на недостаточность показателей прибыли и рентабельности, характеризующих экономический результат функционирования компании и предлагают различные варианты расширительной трактовки понятия «эффективность деятельности».

На наш взгляд наиболее обоснованным в этом направлении является построение системы оценки эффективности функционирования предприятия в контексте парадигмы устойчивого развития. Поскольку структура устойчивого развития предполагает сбалансированное развитие экономической, социальной и экологической составляющих общественного капитала, мы считаем целесообразным расширить определение эффективности функционирования предприятия путем ее дополнения показателями социальной и экологической эффективности.

Особую актуальность такое расширение имеет для предприятий химической промышленности Республики Беларусь. Это обусловлено, с одной стороны, тем что многие химические предприятия являются крупными промышленными объектами и вследствие этого результаты их деятельности оказывают большое влияние как на состояние трудовых ресурсов региона, так и на формирование местного бюджета. С другой стороны, характер преобразования предметов труда и применяемых технологий делает предприятия химической промышленности значимым источником загрязнения окружающей природной среды.

Одной из серьезных проблем, с которой сталкиваются исследователи при формировании такой оценки, является необходимость оценивать воздействие предприятия на производственный, человеческий и природный капитал, каждый из которых, в свою очередь, характеризуется своими особенностями воспроизводства. Поэтому одним направлением построения такой оценки является построение системы показателей, характеризующих отдельные аспекты их деятельности.

Недостатком такого подхода является отсутствие единого интегрального показателя, позволяющего комплексно оценить результат деятельности. Поэтому другим направлением исследования является построение единого показателя на основании индекса изменения ключевых структурных показателей, взятых с соответствующими весовыми коэффициентами. В этом случае субъективность оценки определяется экспертным способом определения весовых коэффициентов.

Одной из интерпретаций к критерию устойчивости развития является так называемое правило Хартвика, математическое выражение которого имеет вид:

$$\Delta K = \Delta K_m + \Delta K_h + \Delta K_n \geq 0 \quad (1)$$

где ΔK – изменение величины общественного капитала;

ΔK_m – изменение суммы капитала, имеющего физическую форму и созданного человеком;

ΔK_h – изменение величины человеческого капитала;

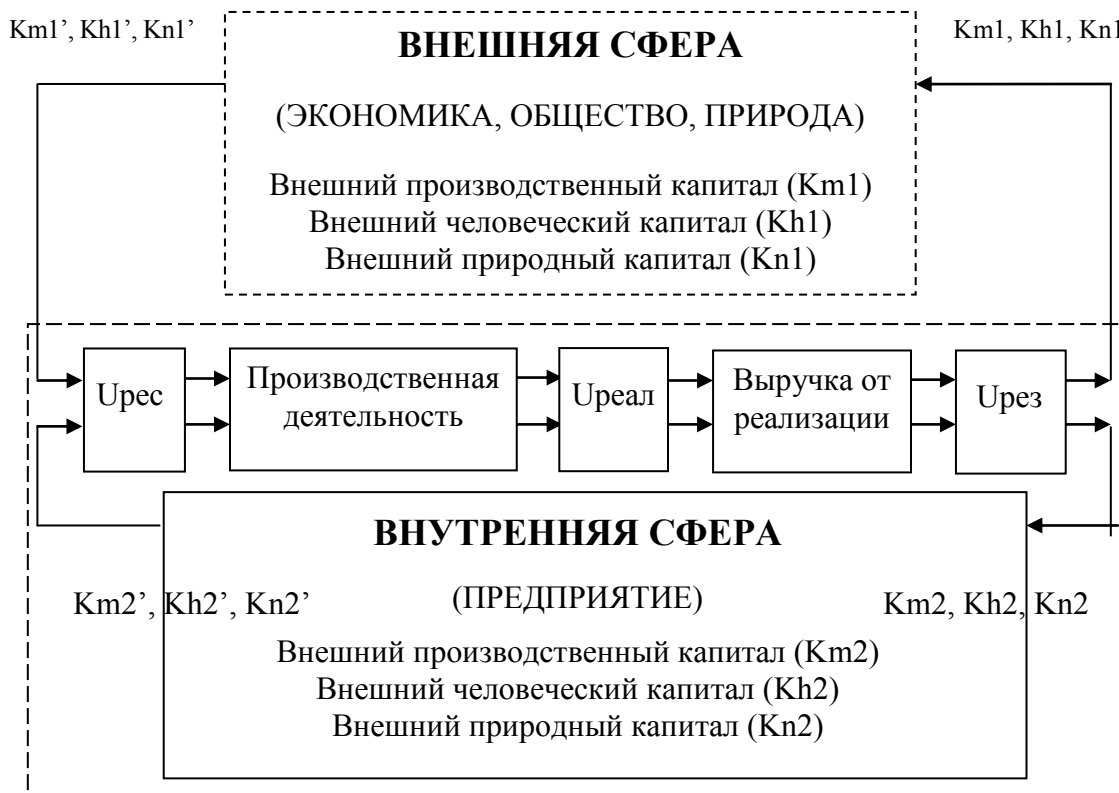
ΔK_n – изменение природного капитала.

Таким образом, можно интерпретировать требование $\Delta K \geq 0$ как требование к неуменьшению величины общественного капитала, т.е. в результате деятельности предприятия должно обеспечиваться, как минимум, простое воспроизводство общественного капитала. В связи с этим наиболее целесообразным подходом для оценки деятельности предприятий, а значит и оценки инновационной деятельности, является оценка влияния предприятия на воспроизводство производственного, человеческого и природного капитала. Это может быть достигнуто рассмотрением роли предприятия в системе взаимодействий «экономика – общество – природа» путем соотнесения возникающих в ней денежно-ресурсных потоков. В свою очередь блок «экономика» также должен быть представлен взаимодействием предприятия с другими экономическими субъектами.

Также, на наш взгляд, необходимо рассмотреть внутреннюю и внешнюю сферы по отношению к собственному капиталу предприятия. Схема разделения потоков представлена на рисунке.

Как следует из рис. предприятие можно представить как потребителя ресурсов (собственных и внешних) и посредством управляющего воздействия $U_{рес}$, $U_{реал}$ и $U_{рез}$ преобразующего их в конечный продукт с последующим распределением между участниками системы «экономика-общество-природа». В случае если исходящий денежно-ресурсный поток превышает входящий, то в результате деятельности предприятия происходит увеличение соответствующей части общественного капитала, а значит, его деятельность способствует расширен-

ному воспроизводству этого капитала. В противном случае происходит уменьшение какой-либо части общественного капитала, что означает суженный характер его воспроизводства.



Примечание: Урес, Уреал, Урез – управляющее воздействие на этапе использования ресурсов, реализации продукции и распределении полученных средств соответственно

Рисунок - Схема разделения потоков воспроизводства внутренней и внешней сфер предприятия

С учетом изложенного выше социо-эколого-экономическая оценка деятельности предприятия кроме влияния на динамику внешнего по отношению к компании капитала, должна учитывать и воспроизводство собственного капитала компании, как важнейшего условия сохранения ее устойчивости. При этом структура компонентов комплексной социо-эколого-экономической оценки деятельности предприятия может быть представлена в таблице.

Таким образом, предложенный подход к оценке деятельности предприятий химической промышленности Республики Беларусь позволит охарактеризовать влияние их инновационной деятельности, как на величину общественного капитала, так и на его составляющие в соответствии с требованиями к устойчивому характеру общественного развития.

**Таблица – Структура объектов социо-эколого-экономической оценки
деятельности предприятий химической промышленности**

Сфера	Экономическая (производственный капитал)	Социальная (человеческий капитал)	Экологическая (природный капитал)	Итого
Внутренняя	Собственный экономический капитал предприятия Km1	Трудовые ресурсы предприятия Kh1	Природно-климатические условия на территории предприятия Kn1	K1
Внешняя	Капитал других экономических субъектов Km2	Население, институциональная составляющая общества Kh2	Окружающая природная среда Kn2	K2
Итого	Km	Kh	Kn	K

В свою очередь, разделение объектов влияния на внутреннюю и внешнюю среду позволит контролировать состояние и динамику производственного, человеческого и природного капитала самого предприятия с целью обеспечения его воспроизводства как необходимого условия устойчивости функционирования.

ЛИТЕРАТУРА

1 Рекомендации по сбору и анализу данных по инновациям. Совместная публикация ОЭСР и Евростата. – М.: ЦИСН Министерства образования и науки РФ, 2006

УДК 665 (567)

Х.А.Х. Аль-Фаяд, соискатель
haider-1977@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

СТРАТЕГИЯ УСТОЙЧИВОГО РАЗВИТИЯ НЕФТЯНОГО СЕКТОРА ИРАКА

Нефтяной сектор представляет собой систему взаимосвязанных и взаимозависимых отраслей, занимающихся добычей, переработкой нефти, а также транспортировкой нефти и нефтепродуктов. Начиная с 2000-х годов развитие нефтяного сектора Ирака определяется следующими внешними условиями: рост мирового энергопотребления; изменение производственной структуры мировой энергетики; переход от индустриального к постиндустриальному типу общества; смена технологических укладов [1].

Основными характеристиками нефтяного сектора Ирака по со-

стоянию на 2013 год являются: нефтяные запасы – 144 млрд. баррелей; себестоимость добычи – 1-2,5 доллара США в зависимости от региона; объем добычи – 2,9 млн. баррелей в сутки; выработка нефтепродуктов – 0,59 млн. баррелей в сутки; стоимость экспорта нефти – 89,4 млрд. долл. США; доля нефтяного сектора в ВВП – 44% [2].

К главным проблемам нефтяного сектора Ирака можно отнести следующие: внутривнутриполитическое противостояние в стране; низкая доля разрабатываемых нефтяных месторождений в общем количестве имеющихся месторождений; большой объем необходимых инвестиций для развития неиспользуемых месторождений; дискриминационная политика США в отношении нефтяного рынка Ирака; ограниченный потенциал нефтеперерабатывающих заводов.

Поэтому одним из основных направлений совершенствования функционирования нефтяного сектора Ирака в современных условиях является разработка стратегии устойчивого развития нефтяного сектора, направленной на рациональное распределение ресурсного потенциала, на рост уровня инновационной активности и повышение конкурентоспособности отраслевой продукции.

Целью стратегии устойчивого развития нефтяного сектора Ирака является формирование конкурентных преимуществ нефтяного сектора, которые позволяли бы обеспечить независимость нефтяного сектора от конъюнктуры мирового рынка, увеличить вклад в создаваемый валовой региональный продукт, сформировать механизм функционирования нефтяного сектора адекватный рыночным условиям и удовлетворяющий критериям национальной безопасности страны.

Для реализации представленной выше цели могут быть предложены следующие подцели:

- стабильное, бесперебойное и экономически эффективное обеспечение внутреннего рынка Ирака нефтью и нефтепродуктами по ценам, стимулирующим экономическое развитие потребителей;
- продажа нефти и нефтепродуктов на внешний рынок по ценам мирового рынка;
- обеспечение стабильных поступлений в государственный и региональный бюджеты;
- стимулирование развития связанных отраслей экономики с целью создания ими конкурентоспособной продукции для поставок на мировой рынок.

Критериями национальной безопасности Ирака, влияющие на развитие нефтяного сектора, могут быть определены следующие:

- обеспечение экономической и социальной стабильности;

- обеспечение энергетической безопасности;
- обеспечение экологической безопасности;
- обеспечение рационального природопользования.

Основными стратегическими направлениями устойчивого развития нефтяного сектора Ирака предлагается считать следующие:

1. максимизация прибыли нефтяного сектора;
2. обеспечение устойчивого экономического развития нефтяного сектора;
3. снижение себестоимости добычи и переработки нефти;
4. обеспечение доступа к дешевому нефтяному сырью со стороны других отраслей экономики Ирака [3].

Стратегию устойчивого развития нефтяного сектора Ирака можно представить в виде концептуальной схемы с точки зрения обеспечения национальной безопасности Ирака как базового условия устойчивого развития страны (см. Рисунок). На представленном рисунке по каждому стратегическому направлению в соответствии с критериями национальной безопасности формулируются организационно-экономические принципы устойчивого развития нефтяного сектора Ирака, отвечающие национальным интересам Ирака и позволяющие достигнуть поставленной перед нефтяным сектором социально-экономической цели устойчивого развития.

Предлагается следующая система первоочередных мер реализации стратегии развития нефтяного сектора Ирака:

- совершенствование государственного учета определения запасов нефти в соответствии с современными международными стандартами, классификации запасов нефти;
- государственная поддержка и стимулирование геологоразведочных работ и процессов комплексного рационального использования существующих месторождений нефти;
- рациональное недропользование и использование природной ренты на основе разработки четкой стратегии планирования, формирования рациональной структуры нефтедобычи, управления доходами от добычи нефти как на уровне государства, так и на уровне его субъектов и нефтяных компаний;
- создание условий для перехода от сырьевой модели развития к технологической модели осуществления национальных и межрегиональных целевых программ, инвестиционных и инновационных проектов;
- развитие новых конкурентоспособных секторов в высокотехнологических сферах экономики и знаний, реконструкция и расширение производственной, социальной и финансовой инфраструктуры;

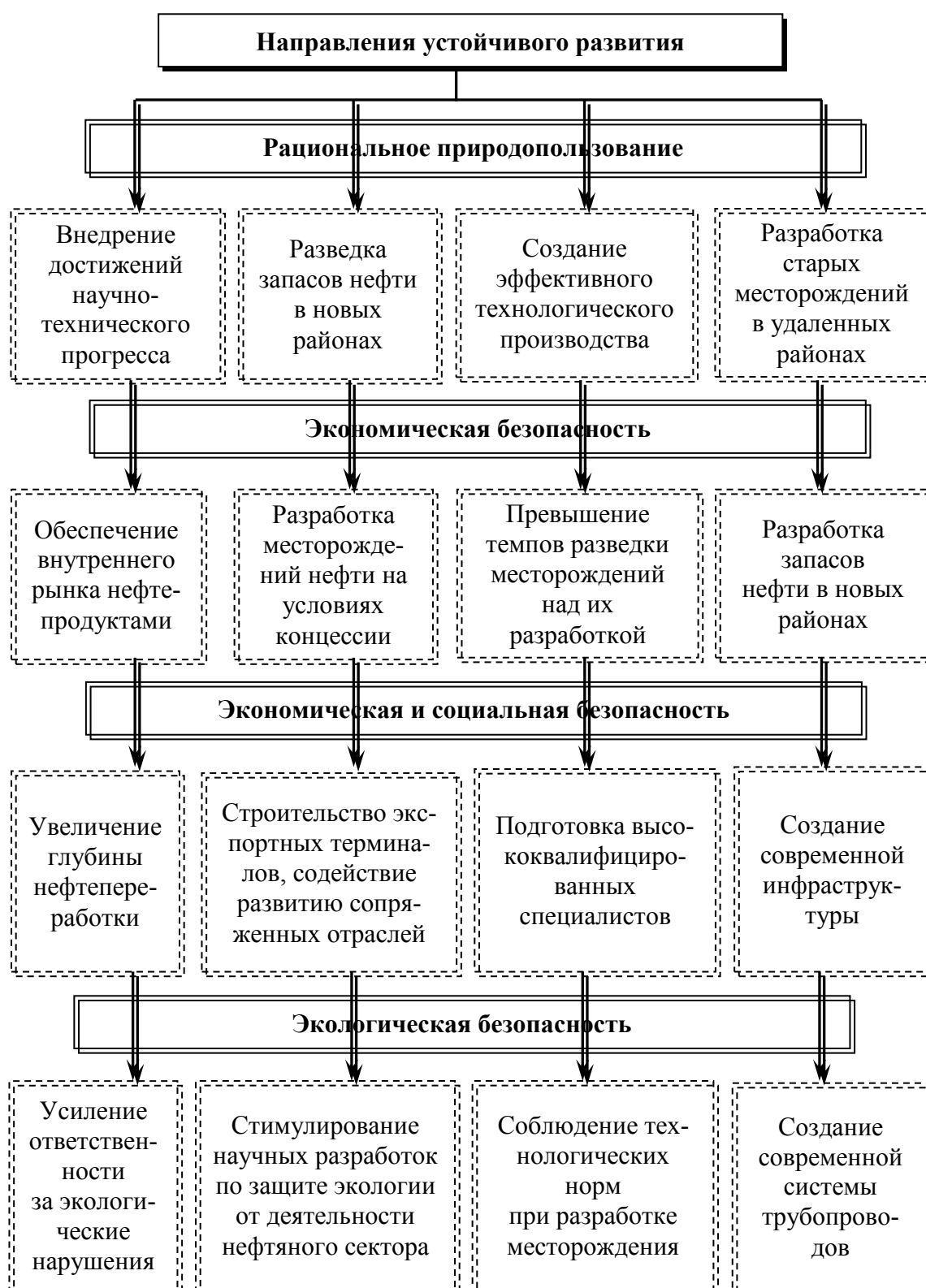


Рисунок - Стратегия устойчивого развития нефтяного сектора Ирака

– предоставление государственных гарантий по долгосрочным

кредитам при реализации крупных инвестиционных и инновационных проектов в нефтяном секторе;

- формирование новых центров нефтяной промышленности;
- реконструкция и развитие действующих нефтеперерабатывающих заводов, ввод в эксплуатацию новых мощностей;
- вертикальная интеграция предприятий добывающих и обрабатывающих видов деятельности с применением новейших инновационных технологий;
- внедрение инноваций в нефтехимию и нефтепереработку.

ЛИТЕРАТУРА

1 Джалаби, У. Нефтяная политика Ирака (описание и анализ) (на араб. яз.) / У. Джалаби – Багдад: Центр стратегических исследований, 2008. – 378 с.

2 OPEC Annual Statistic Bulletin 2013. – Vienna: OPEC, 2014. – 112 p.

3 Аль-Джинаби, М. Ирак и движение к будущему (на араб. яз.) / М. аль-Джинаби. – Дамаск: Дар аль-Мада, 2006 – 318 с.

УДК 001.895:338:51

Л.Ю. Пшебельская, ст. преп., канд. экон. наук
psh-ly@inbox.ru (БГТУ, г. Минск)

ИННОВАЦИОННЫЙ ПОТЕНЦИАЛ ПРОИЗВОДСТВА ИЗДЕЛИЙ ИЗ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

В Беларуси имеется значительный производственный и научно-технический потенциал в области создания новых полимерных материалов и изделий. В республике функционирует более 30 научных учреждений и высших учебных заведений, конструкторско-технологические подразделения на предприятиях химической отрасли, производящих компоненты полимерных и композиционных материалов (Гродно-химволокно, Могилев-химволокно, Полоцк-стекловолокно и др.), и на предприятиях машиностроения, приборостроения, электротехнической и электронной промышленности, являющихся потребителями этих материалов (МАЗ, МТЗ, Атлант, Интеграл, Белпласт и др.), Созданы десятки новых предприятий и производств, в том числе с участием зарубежных инвесторов (Амипак, Белкарпластик, МонолитПласт, Медпласт и др.) [1]. Их отличие от аналогичных предприятий Западной Европы – узкий спектр освоенных технологий и узкая номенклатура выпускаемой продукции. В то же время эти предприятия, как правило, располагают собственным пер-

соналом разработчиков новой продукции и специальных средств технологического оснащения.

Подготовка специалистов в области разработки изделий из полимерных материалов осуществляется в достаточных количествах во всех регионах: в Минске, Гомеле, Витебске, Гродно, Бресте, Могилеве. В ряде университетов имеется магистратура и аспирантура по соответствующим специальностям. Проблемы создания новых полимерных материалов и их эффективного применения разрабатываются в специальных программах (ГПНИ «Полимерные материалы и технологии», ГНТП «Новые материалы и технологии», «Ресурсосбережение», «Химические технологии и производства» на 2011–2015 годы), а также в форме инновационных проектов, финансируемых, в том числе, за счет бюджетных средств.

Нельзя не отметить, что в условиях провозглашенной государством инновационной стратегии развития экономики, вклад отечественной науки в создание и освоение предприятиями страны новой продукции пока еще мал. В целом затраты из бюджета на исследования и разработки составляют лишь 0,35% от внутреннего валового продукта и только малая часть этих средств выделяется на разработки, непосредственно приводящие к созданию и освоению продуктовых инноваций, и из них менее 40% – в составе НТП и инновационных проектов. Затраты на приобретение инноваций существенно преобладают над выручкой от продажи отечественных разработок [2].

Несмотря на высокую долю затрат на продукты-инновации (52,6% в 2008 г.), доля затрат на исследования и разработки этих продуктов мала, а доля затрат на технологические инновации составляет всего 0,46%. Только небольшую долю составляют затраты на НИОКР (12,1%) и освоение (12,6%) новой продукции и в затратах на инновации из отраслевых инновационных фондов. Считается [3], что в объемах финансирования НТП, имеющих целью создание и освоение новых технологий по приоритетным направлениям технологического развития, затраты на НИОКР должны составлять не менее 30% всех средств, выделяемых из республиканского бюджета на науку.

Динамичное развитие промышленности пластмасс в республике характеризуется следующими факторами: стабильный спрос на продукцию отрасли в связи с увеличением объемов производства в смежных отраслях; наличие неиспользованных мощностей практически по всем видам изделий из полимерных материалов; государственное регулирование в области ресурсосбережения и импортозамещения.

Развитие рыночных отношений в экономике Республики Беларусь и приближение ее к европейскому образу жизни во всех сферах деятельности привели к большей, по сравнению с предыдущими деся-

тилетиями, востребованности изделий из пластмасс. Средний годовой рост производства синтетических смол, пластических масс и изделий из них за период 2006-2012 гг. составил 18,5%. За анализируемый период увеличился также выпуск оборудования для переработки полимерных материалов с 2,19 до 7,51 млрд. руб. (на 29%) [4]. Предприятия отрасли обладают значительным резервом мощностей (около 30%) для роста производства и расширения ассортимента изделий.

В Республике Беларусь ежегодно производится около 600 тыс. т синтетических смол, пластических масс и изделий, но в то же время, согласно оценкам, не менее 100 тыс. т изделий из полимерных материалов на сумму примерно 400 млн. долл. США ввозится из-за рубежа [5]. Темп роста экспорта и импорта за 2009-2010 гг. практически сопоставим друг с другом (134,5% и 133% соответственно). В структуре, как экспорта, так и импорта преобладает Российская Федерация.

Таблица – Динамика объемов производства пластических масс, оборудования по их переработке и изделий из них в Республике Беларусь

Наименование	Год						
	2006	2007	2008	2009	2010	2011	2012
1	2	3	4	5	6	7	8
<i>Производство синтетических смол и пластических масс:</i>							
тыс. т	479,9	403,5	404,3	356,3	345,2	389,3	401,2
млрд. руб.	867,7	875,9	1095,1	3196,7	3722,6	4334,5	4467,7
Из них термопласты, %	35,9	34,3	34,8	38,8	39,2	39,6	39,9
Использование производственной мощности, %	88,8	93,2	87,8	83,5	81,6	93,4	93,4
<i>Промышленность пластмассовых изделий, стекловолоконистых материалов, стеклопластиков и изделий из них:</i>							
млрд. руб.	1245,2	1732,0	2305,4	2495,3	3634,7	3707,4	3781,5
<i>Из них производство изделий из пластмасс:</i>							
тыс. т	60,6	79,3	98,8	107,7	118,4	118,6	120,9
млрд. руб.	455,1	780,1	1014,1	940,1	1459,8	1488,9	1533,7
Использование производственной мощности, %	56,8	63,3	66,4	63,7	71,0	72,4	72,8
<i>Оборудование для переработки полимерных материалов и запасные части к ним, млрд. руб.</i>							
	2,19	6,94	5,08	5,36	7,51	7,68	7,90

Анализ белорусского экспорта и импорта по пластмассам и изделиям из них показывает ухудшение внешнеторгового сальдо за период 2003-2012 гг. Отрицательное сальдо по товарной группе возросло с –189,6 млн. долл. США в 2003 г. до – 637,7 млн. долл. США в 2012 г. Импорт превышает экспорт практически в 2 раза [5].

Анализируя развитие инновационной деятельности в производстве изделий из полимерных материалов в Республике Беларусь мож-

но отметить негативную тенденцию. В 2011 г. наиболее низкий удельный вес отгруженной инновационной продукции в общем объеме отгруженной продукции наблюдался в производстве резиновых и пластмассовых изделий – 5,8% (при прогнозе 12-13%) и в химическом производстве – 7,8% (при прогнозе 17-19%). В тоже время в отраслях, которые являются основными потребителями продукции из пластмасс, данный показатель превысил прогнозное значение: «Производство машин и оборудования» (31,5% при прогнозе 22-26%), «Производство электрооборудования, электронного и оптического оборудования» (22,4% при прогнозе 22-24%).

Основными причинами, препятствующими инновационной деятельности, по мнению предприятий, работающих в данной сфере, являются: недостаток собственных денежных средств, длительные сроки окупаемости нововведений. Малосущественные факторы – высокий экономический риск, недостаток квалифицированного персонала, неразвитость инновационной инфраструктуры.

Таким образом, росту инновационного потенциала республики в области производства изделий из полимерных материалов способствуют следующие факторы: развитие промышленности пластпереработки имеет большой потенциал вследствие постоянно растущего спроса на продукцию смежных отраслей; присутствие значительной доли импорта в обеспечении внутреннего спроса на продукцию промышленности полимеров указывает на возможность развития отечественного производства изделий из полимерных материалов; обеспечение требуемых приростов производства изделий из пластмасс в перспективе связано с созданием новых высокопроизводительных процессов и оборудования, развитием производства высококачественных конструкционных полимеров инженерно-технического назначения с заданными техническими характеристиками, увеличением доли пластмасс, направляемых на вторичную переработку; разработка и внедрение на отечественных предприятиях инновационных изделий из полимерных материалов и процессов способствует реализации государственной программы импортозамещения, структурной перестройки экономики в направлении развития смежных отраслей, аккумулирующих достижения научно-технического прогресса, повышения инновационной активности предприятий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ставров, В. П. Основы научной и инновационной деятельности: пособие для студентов инженерно-технических специальностей / В. П. Ставров. – Минск: БГТУ, 2010. – 319 с.

2 О состоянии и перспективах развития науки в Республике Бе-

ларусь по итогам 2012 г.: аналитический доклад / И. В. Войтов [и др.] – Минск: БелИСА, 2013. – 184 с.

3 Недилько, Л. М. Научно-технические программы в системе государственного регулирования переходной экономики: Дис. ... канд. экон. наук. 08.00.05. – Минск, 2003. – 110 с.

4 Промышленность Республики Беларусь: стат. сб. – Минск: Нац. стат. ком. Респ. Беларусь, 2013. – 270 с.

5 Пшебельская, Л. Ю. Экспортный потенциал производства изделий из полимерных материалов / Л. Ю. Пшебельская // Труды БГТУ. Сер. VII. Экономика и управление. – 2012. – Вып. XX. – С. 212–215.

УДК691:338.512

М.Е. Боровская, ст. преп.
marbor3067@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ КОНТРОЛЛИНГА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ (НА ПРИМЕРЕ ЗАВОДА ЖБИ УП МИНСКМЕТРОСТРОЙ)

Строительный комплекс, включающий производство строительных материалов, играет одну из ведущих ролей в экономике и его состояние служит одним из показателей экономического и технического развития государства. Начиная с 2009 г. общий спад экономики привел к значительному снижению объемов производства большинства видов строительных материалов вследствие уменьшения спроса со стороны потребителей данной продукции и нарушения платежеспособного баланса финансово-кредитных организаций, снизившим объемы выдачи кредитов основным застройщикам.

Продолжающийся рост цен на товары и услуги в базовых отраслях экономики, в первую очередь в топливно-энергетическом комплексе, ведет к росту величины затрат при производстве строительных материалов и негативно сказывается на конкурентоспособности продукции отечественных производителей. Процесс восстановления и развития данной отрасли требует повышения результативности производства и поиска резервов снижения себестоимости продукции.

В этих условиях возрастает роль современных методов управления, к которым относится контроллинг Система контроллинга – это принципиально новая концепция информации и управления, которую можно определить, как учетно-аналитическую систему, которая реализует синтез элементов учета, контроля, планирования, которая обеспечивает как оперативное, и так и стратегическое управление

процессом достижения целей и результатов деятельности предприятий. Если до этого времени управление связывалось, в основном, с решением текущих дел на предприятии, то в условиях обострения конкурентной борьбы и нестабильности внешней и внутренней среды, в которой функционирует предприятие только комплексный характер наблюдения за всеми блоками хозяйственной и финансовой деятельности может обеспечить информацию о положении предприятия и тенденции, способствующие укреплению или ослаблению позиций предприятия на рынке. В качестве системы наблюдения за деятельностью предприятия во всей его многогранности выделяется новая научная дисциплина—контроллинг. В настоящее время существует неоднозначность трактовок, характеризующих внутреннее содержание этого понятия, например, «управленческий учет», «контроллинг», «внутрихозяйственный учет». Несмотря на происхождение слова «контроллинг» от английского «to control» – контролировать, управлять, в англоязычных странах используется термин «управленческий учет», хотя работников, в обязанности которых входит формирование информации для управления, называют контроллерами.

Основными элементами контроллинга являются управленческий учет, бюджетирование и контроль.

В управлении затратами предприятий могут найти применение различные методы, относящиеся как к стратегическому, так и к оперативному управлению. Существует множество систем управления затратами, каждая система эффективна в определенных экономических условиях в зависимости от целей, поставленных предприятием. Основными являются директ–костинг; стандарт–кост;

ABC; JIT; таргет–костинг; кайзен–кост; кост–киллинг; управление затратами на основе анализа безубыточности; бенчмаркинг. [1]

Их выбор обусловлен, в первую очередь, целями управления и наличием условий для их применения. [2] Рассмотрим применение одного из методов управления затратами – «кост-киллинг», который может применяться в двух вариантах внутренний и внешний «кост-киллинг», на примере Завода ЖБИ УП Минскметрострой.

Для применения внутреннего кост-киллинга необходимо выделить центры ответственности и построить систему управления с учетом их полномочий и функций; выбрать оптимальную модель распределения постоянных затрат и калькулирования себестоимости; создать систему мониторинга затрат, отслеживания отклонений и поиска резервов уменьшения издержек; создать эффективную систему закупочной и транспортной логистики, внедрить ресурсосберегающие технологии. [3]

Так, в производственной структуре Завода ЖБИ можно выделить следующие центры ответственности: центр затрат, центр доходов, центр прибыли и центр инвестиций. При этом центры затрат и доходов можно выделить в ПЭО, центры прибыли и инвестиций – в бухгалтерии. Это обеспечит эффект от взаимодействия и функционирования всех структурных подразделений, и в свою очередь позволит контроллингу координировать и интегрировать все стороны развития организации.

Далее на примере Завода ЖБИ УП Минскметрострой было рассмотрено внедрение энергосберегающей технологии (пласцифицирующей добавки для бетона CP-WRM). Так как величина материальных затрат занимает существенный (66%) удельный вес в структуре себестоимости продукции, в их снижении должны быть заинтересованы руководители центров ответственности – центра затрат и центра доходов. Расчеты производились на единицу сборного железобетона, при постоянном уровне цен на данное изделие, а также при постоянном объеме производства, равном прогнозируемому объему на 2014 год. После внедрения в технологию химической добавки CP-WRM снизился расход сырья и расход энергетических ресурсов. Годовой экономический эффект за счет применения добавки составил по сырью 263765 тыс. руб (экономия на 5% в год). Также затраты на электрическую и тепловую энергию снизились на 17295 и 49000 тыс.руб. (экономия 5% и 6%) соответственно. Из расчетов видно, что при применении добавки CP-WRM снизит себестоимость продукции и, соответственно увеличит прибыль организации.

Для минимизации внешних издержек применяются приемы внешнего кост-киллинга: принудительный пересмотр условий контрактов с существующими поставщиками; проведение тендеров; поиск новых партнеров; предоставление помощи ключевым поставщикам по проведению cost-killing'овых мероприятий. [4] При применении на данном предприятии внешнего кост-киллинга проведен принудительный пересмотр условий контрактов с поставщиками. В ведомости расчетов с поставщиками за Январь 2014 года существует 112 позиций. Проанализировав состояние дебиторской и кредиторской задолженности выявлено, что с такими поставщиками как Автосила, Белинфонет, Белсчеттехника, Ватра расчеты производились нерегулярно, поэтому после обора можно предложить пересмотр перечня поставщиков, оставив только поставщиков первой необходимости для Завода. Это приведет к улучшению платежной дисциплины в организации.

В современных условиях существуют некоторые трудности в

применении системы кост-киллинга. Ведь данный метод предусматривает сокращение затрат на заработную плату и сокращение персонала. Также необходимость системного применения, т.е. использование время от времени, к отдельным видам затрат или в отдельных подразделениях предприятия ощутимых результатов не приносит. Препятствия к успеху на пути модернизации системы управления на базе контроллинга легче преодолеть, если руководство дальновидно и терпеливо, разработчики системы - профессиональны и твердо отстаивают свои убеждения, персонал вовлечен в процесс реализации проекта и подготовлен к работе системы. В этих условиях компания получит в свое распоряжение современный инструмент управления, который позволит ей реально:

- повысить управляемость бизнеса и сократить время принятия управленческих решений;
- эффективно контролировать активы компании и успешно управлять затратами;
- повысить рентабельность задействованного капитала;
- достичь необходимой прозрачности, контроля рисков и усилить инвестиционную привлекательность бизнеса.

Актуальность внедрения системы кост-киллинга подтверждается необходимостью выведение предприятий из кризиса, который сложился в современной экономике, продажи излишних активов, сдачи в аренду избыточных производственных площадей, плотной работы с дебиторами и прочие методы. Без кост-киллинга нельзя обойтись и при обострении конкурентной борьбы на рынке: в этом случае многие компании, чтобы оставаться конкурентоспособными, вынуждены придерживаться стратегии минимизации издержек при сохранении заявленного качества выпускаемой продукции и, соответственно, кропотливо «выявлять резервы снижения себестоимости».

Следует отметить, что постоянная разработка и применение кост-киллинговых мер должны стать для каждого успешного предприятия нормой жизни. Конкуренция на большинстве рынков обостряется, норма прибыли сокращается. А значит, повышать прибыльность, бесконечно наращивая объемы продаж, крайне сложно.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Каверин, М.М. Управленческий учет / М.М Каверин. – М.: Магистр, 2011. – 428с.
- 2 Друри К. Управленческий и производственный учет. – М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2003. – 1017 с.
- 3 Ивашкевич, В.Б. Организация управленческого учета по цен-

трам ответственности и местам формирования затрат //Бухгалтерский учет. -2000. – № 5. – с. 56–59.

4 Аверчев, И.В МСФО. 1000 примеров применения/ Аверчев И.В. – РидГрупп, 2011. – 992 с.

УДК 004:338

Н.Г. Сияняк, доц., канд. экон. наук siniakn@mail.ru

Хабиб А., асп.; Шариф Н., асп.

habib.awada@liu.edu.lb (БГТУ, г. Минск)

МЕТОДИКИ И НЕОБХОДИМОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АНАЛИЗА БОЛЬШИХ ДАННЫХ В ОТРАСЛЯХ ЭКОНОМИКИ

Существует множество разнообразных методик анализа массивов данных, в основе которых лежит инструментарий, заимствованный из статистики и информатики. Ниже приведен список методик анализа больших данных [1]. Список не претендует на полноту, однако в нем отражены наиболее востребованные в различных отраслях подходы. Исследователи продолжают работать над созданием новых методик и совершенствованием существующих. Кроме того, некоторые из перечисленных них методик не обязательно применимы исключительно к большим данным и могут с успехом использоваться для меньших по объему массивов (например, А/В-тестирование, регрессионный анализ).

A/B testing. Методика, в которой контрольная выборка поочередно сравнивается с другими. Тем самым удастся выявить оптимальную комбинацию показателей для достижения, например, наилучшей ответной реакции потребителей на маркетинговое предложение. Большие данные позволяют провести огромное количество итераций и таким образом получить статистически достоверный результат.

Associationrulelearning. Набор методик для выявления взаимосвязей, т.е. ассоциативных правил, между переменными величинами в больших массивах данных. Используется в **datamining**.

Classification. Набор методик, которые позволяют предсказать поведение потребителей в определенном сегменте рынка (принятие решений о покупке, отток, объем потребления и проч.). Используется в **datamining**.

Clusteranalysis. Статистический метод классификации объектов по группам за счет выявления наперед не известных общих признаков. Используется в **datamining**.

Crowdsourcing. Методика сбора данных из большого количества источников.

Datafusionanddataintegration. Набор методик, который позволяет анализировать комментарии пользователей социальных сетей и сопоставлять с результатами продаж в режиме реального времени.

Datamining. Набор методик, который позволяет определить наиболее восприимчивые для продвигаемого продукта или услуги категории потребителей, выявить особенности наиболее успешных работников, предсказать поведенческую модель потребителей.

Ensemblelearning. В этом методе задействуется множество предикативных моделей за счет чего повышается качество сделанных прогнозов.

Geneticalgorithms. В этой методике возможные решения представляют в виде `хромосом`, которые могут комбинироваться и мутировать. Как и в процессе естественной эволюции, выживает наиболее приспособленная особь.

Machinelearning. Направление в информатике (исторически за ним закрепилось название `искусственный интеллект`), которое преследует цель создания алгоритмов самообучения на основе анализа эмпирических данных.

Naturallanguageprocessing (NLP). Набор заимствованных из информатики и лингвистики методик распознавания естественного языка человека.

Networkanalysis. Набор методик анализа связей между узлами в сетях. Применительно к социальным сетям позволяет анализировать взаимосвязи между отдельными пользователями, компаниями, сообществами и т.п.

Optimization. Набор численных методов для редизайна сложных систем и процессов для улучшения одного или нескольких показателей. Помогает в принятии стратегических решений, например, состава выводимой на рынок продуктовой линейки, проведении инвестиционного анализа и проч.

Patternrecognition. Набор методик с элементами самообучения для предсказания поведенческой модели потребителей.

Predictivemodeling. Набор методик, которые позволяют создать математическую модель наперед заданного вероятного сценария развития событий. Например, анализ базы данных CRM-системы на предмет возможных условий, которые подтолкнут абоненты сменить провайдера.

Regression. Набор статистических методов для выявления закономерности между изменением зависимой переменной и одной или несколькими независимыми. Часто применяется для прогнозирования

и предсказаний. Используется в datamining.

Sentimentanalysis. В основе методик оценки настроений потребителей лежат технологии распознавания естественного языка человека. Они позволяют вычлениить из общего информационного потока сообщения, связанные с интересующим предметом (например, потребительским продуктом). Далее оценить полярность суждения (позитивное или негативное), степень эмоциональности и проч.

Signalprocessing. Заимствованный из радиотехники набор методик, который преследует цель распознавания сигнала на фоне шума и его дальнейшего анализа.

Spatialanalysis. Набор отчасти заимствованных из статистики методик анализа пространственных данных – топологии местности, географических координат, геометрии объектов. Источником больших данных в этом случае часто выступают геоинформационные системы (ГИС).

Statistics. Наука о сборе, организации и интерпретации данных, включая разработку опросников и проведение экспериментов. Статистические методы часто применяются для оценочных суждений о взаимосвязях между теми или иными событиями.

Supervisedlearning. Набор основанных на технологиях машинного обучения методик, которые позволяют выявить функциональные взаимосвязи в анализируемых массивах данных.

Simulation. Моделирование поведения сложных систем часто используется для прогнозирования, предсказания и проработки различных сценариев при планировании.

Timeseriesanalysis. Набор заимствованных из статистики и цифровой обработки сигналов методов анализа повторяющихся с течением времени последовательностей данных. Одни из очевидных применений – отслеживание рынка ценных бумаг или заболеваемости пациентов.

Unsupervisedlearning. Набор основанных на технологиях машинного обучения методик, которые позволяют выявить скрытые функциональные взаимосвязи в анализируемых массивах данных. Имеет общие черты с **ClusterAnalysis**.

Visualization. Методы графического представления результатов анализа больших данных в виде диаграмм или анимированных изображений для упрощения интерпретации облегчения понимания полученных результатов.

Хотя большие данные и бизнес-аналитика имеют одинаковую цель (поиск ответов на вопрос), они отличаются друг от друга. Работа с большими данными не похожа на обычный процесс бизнес-аналитики, где простое сложение известных значений приносит ре-

зультат: например, итог сложения данных об оплаченных счетах становится объемом продаж за год. При работе с большими данными результат получается в процессе их очистки путём последовательного моделирования: сначала выдвигается гипотеза, строится статистическая, визуальная или семантическая модель, на ее основании проверяется верность выдвинутой гипотезы и затем выдвигается следующая [2].

Технологии BigData успешно реализуются в различных отраслях в западных странах: банки, телеком, ритейл, энергетика, медицина, строительство и управление городской инфраструктурой. При всем разнообразии задач решения в сфере BigData пока не приобрели ярко выраженной отраслевой направленности. Рынок находится не просто на стадии активного формирования, а в самом начале этой стадии.

Несмотря на малый срок существования сектора BigData, уже есть оценки эффективного использования этих технологий, основанные на реальных примерах. Один из самых высоких показателей относится к энергетике – по оценкам аналитиков, аналитические технологии BigData способны на 99% повысить точность распределения мощностей генераторов. А здравоохранение США, благодаря BigData, может сэкономить до \$300 млрд.

Готовность к применению технологии BigData складывается из пяти составляющих: желание, накопленные данные, адаптация технологий, отлаженные процессы и персонал.

По оценке IDC, например, коммунальный сектор находится на начальных стадиях освоения технологий BigData. Эти технологии помогают оптимизировать производство энергии, операционную эффективность и работу с клиентами. Аналитика позволяет заблаговременно готовиться к отключениям, а также оценивать энергетический рынок, прогнозировать спрос и вести подсчет финансовых показателей.

«Большие данные» помогают промышленным предприятиям урезать затраты, увеличивать эффективность работы и качество продукции, своевременно обнаруживать проблемы в работе и адаптировать продукцию в соответствии с информацией о непосредственных потребителях.

ЛИТЕРАТУРА

1 Berman J. J. Confidentiality for medical data miners / J. J. Berman // *Art Intell Med*. 2002. Pp. 25–36.

2 A universal legal framework as a prerequisite for database interoperability. / D. Greenbaum, M. Gerstein // *Nature Biotechnol*. 2003. 21:979–82.

ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНЫЕ СИСТЕМЫ В УПРАВЛЕНИИ ПРЕДПРИЯТИЕМ

Современный уровень развития информационных технологий позволяет сегодня воплощать на практике фундаментальные решения по созданию интеллектуальных систем управления любым объектом (предприятием, вузом и т.п.). Руководителю нужны интеллектуальные системы, позволяющие перенести отработанные многолетней практикой управленческие решения в область компьютерных технологий, высвободив интеллектуальный потенциал для стратегического мышления, определения направлений развития и решения нестандартных задач [1].

Эволюция корпоративных информационных систем определяется также такими факторами изменения производственно-экономической системы, как интеграцией видов бизнеса и развития бизнеса e-business on demand (бизнес по требованию, бизнес по запросу), необходимостью адекватно реагировать на все изменения внешней среды, динамично перераспределяя ресурсы организации.

Интеллектуальная система управления должна обеспечивать ситуационную поддержку принятия решений, автоматизировать процесс поиска управляющих решений на основе накопленных знаний о предметной области, обеспечивать принятие решений в условиях неопределенности.

Система автоматически определяет место возникновения несоответствия (противоречия) или отклонения, распознает ситуацию, сложившуюся на объекте и в среде управления, определяет множество возможных решений, а в определенных ситуациях реализует управляющее воздействие и автоматически осуществляет контроль его исполнения. Системы поддержки принятия решений, экспертные системы, информационно-аналитические системы, системы прогнозирования и моделирования должны быть интегрированы в Корпоративную информационную систему управления предприятием (КИСУП).

Система должна поддерживать интеллектуальные технологии, решающие задачи:

- прогнозирования развития ситуации и изменения состояний внутренней и внешней среды,
- моделирования описания предметной области и последствий принятия управляющих решений,

- распознавания объектов, их состояний и ситуаций, сложившихся на объекте и в среде управления.

Применение интеллектуальных технологий должны охватывать все:

- контуры управления (оперативный и регулярный менеджмент, стратегическое и ситуационное управление),

- сферы управления (управление финансовыми, трудовыми, производственными и материально-техническими ресурсами, управление клиентами и поставщиками и т.д.),

- бизнес-процессы предприятия (основные, обеспечивающие, управленческие, инвестиционные),

- функциональные подсистемы корпоративной системы менеджмента (система электронного документооборота, CRM, SRM, сбыт, материально-техническое обеспечение и т.д.),

- уровни управления - корпорация, дочернее предприятие, структурное подразделение,

- цели управления - снижение производственных, финансовых, экологических и т.д. рисков, повышение надежности и эффективности работы производственной системы, совершенствование системы менеджмента качества и т.д.,

- роли и рабочие места (рабочее место руководителя, аналитика, администратора, владельца бизнес-процесса и т.д.)

Повышение интеллектуального уровня Корпоративных информационных систем обеспечивает также развитие геоинформационных (ГЕО) технологий, аэрокосмических и телекоммуникационных технологий и их интеграция с информационными технологиями. Сегодня стало возможным применять интеллектуальные технологии в рамках интегрированной системы менеджмента, управляющей в рамках единого инфокоммуникационного пространства как производственными и техническими объектами, так и социально-экономической системой. В качестве примера можно привести КИСУ, интегрированную с системой управления Интеллектуальным домом, когда все параметры здания обрабатываются информационной системой в общей системе показателей.

Интеграция ERP-систем и автоматизированных систем управления технологическими объектами позволяют использовать методы искусственного интеллекта (ИИ) для мониторинга и интегрированного управления всеми видами ресурсов предприятия, включая производственные, материально-технические и финансовые ресурсы.

Чтобы остаться на плаву, быть конкурентно способным в условиях динамично меняющейся внутренней и внешней среды необходи-

мо требуется инструмент, позволяющий анализировать, прогнозировать, моделировать как развитие ситуации, так и последствия принятия стратегических решений. Аккумулирование в хранилищах данных информации, отражающей жизненные циклы производственных, технологических, финансово-хозяйственных и социально-экономических процессов предприятия, позволяет сегодня использовать методы ИИ для поиска корреляций, тенденций, взаимосвязей и закономерностей между данными, расширить область использования систем поддержки принятия решений, и переместить их за пределы сферы оперативного управления в область поддержки принятия стратегических решений.

Методы ИИ позволяют строить замкнутые контуры управления, поддерживать принятие решений в условиях неопределенности, распознавать ситуации, сложившиеся на объекте и в среде управления, поддерживать информационную целостность и безопасность баз данных и баз знаний, метазнаний, извлекать, обобщать и приобретать знания.

Методы ИИ необходимо использовать в системе подготовки кадров. В ходе реализации ТЕМПУС проекта “Реформирование программ в сфере застроенной окружающей среды на пространстве Восточного соседства” (CENEAST) в БГТУ на кафедре ОПиЭН разработан виртуальный межуниверситетский сетевой образовательный центр (интеллектуальная библиотека, интеллектуальная система обучения, интеллектуальная система оценки знаний). Он включает в себя базы данных модулей, модель студента, модель оценки знаний преподавателя и студента, подсистему многовариантной разработки модуля, критерии анализа, электронное портфолио и графический интерфейс. К системе можно подсоединиться, введя в поисковик адрес сайта: <http://iti.vgtu.lt/Tempus/Account/Login.aspx>.

Электронные библиотеки в последнее время становятся всё более популярными, а хранящаяся в них информация постоянно увеличивается. При увеличении объема хранимой информации становится всё труднее обнаружить желаемый материал, т. е. сталкиваемся с проблемой эффективности поиска.

При работе с данной библиотекой потребитель посредством корреляции вводит важные для него ключевые слова и указывает значимость каждого. Ключевые слова можно выбрать также из базы данных поиска ключевых слов, в которой содержатся наиболее часто используемые ключевые слова с указанием их значимости. Посредством корреляции введения ограничений потребитель также может указать

уровень сложности искомого материала и его значимость. Система, проводя анализ поиска исторической информации пользователя, может уточнить начальные требования пользователя к поиску.

Интеллектуальная обучающая система для студентов состоит из шести подсистем: модель предметной области, модель студента, модель обучения и тестирования, база данных компьютерных обучающих систем, подсистема поддержки решений и графический интерфейс.

Подсистема поддержки решений была разработана с применением методов многокритериального принятия решений, т.е. метода комплексного определения веса критериев с учетом их количественных и качественных параметров; метода многокритериальной комплексной пропорциональной оценки альтернатив; метод определения полезности и рыночной ценности альтернатив; метода многокритериальной многовариантной разработки альтернатив. Подсистема поддержки решений – это система, которая объединяет информацию из разнообразных источников, помогает организовать и проанализировать информацию и облегчает оценку аксиом, лежащих в основе конкретных моделей.

Использование альтернативных технологий позволяет повысить мотивацию студентов, брать на себя ответственность за свое обучение, сделать оценку неотъемлемой частью их опыта обучения, которая стимулирует студентов к творчеству и применению широкого спектра знаний, а не просто к запоминанию и воспитанию базовых навыков.

ЛИТЕРАТУРА

1 Новикова, Г. М. Руководителю нужны интеллектуальные системы / Г.М. Новикова // Нефтегазовая вертикаль. 2005. №3. С. 64-66.

2 Seneast - Виртуальный Межуниверситетский Сетевой Образовательный Центр / А. Каклаускас, Н. Г. Синяк, Л. Печуре // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Педагогика. 2014. № 4. С. 43-54.

**МОНИТОРИНГ ФАКТОРОВ,
СДЕРЖИВАЮЩИХ ИННОВАЦИОННОЕ РАЗВИТИЕ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Объективным и закономерным процессом реализации экономических преобразований и формирование в промышленности строительных материалов конкурентоспособной экономики является ее переход на инновационный тип воспроизводства.

При наличии на рынке строительных материалов Республики Беларусь достаточно полного ассортимента строительных материалов, практически отсутствует конкурентоспособная импортозамещающая продукция белорусского производства, что в конечном итоге стимулирует рост объемов потребительского импорта таких материалов.

Важнейшим индикатором, характеризующим инновационную активность, является скорость инновационного процесса и инновационность продукции: уровень новизны отгруженной предприятиями инновационной продукции [1]:

- принципиально новая продукция, не имеющая аналогов на территории Республики Беларусь или за ее пределами;
- продукция, уже существующая на территории Республики Беларусь, но получившая новое обозначение или определение (наименование), в связи со значительной степенью усовершенствования или модификацией ее свойств, параметров, признаков или характеристик, а также измененной областью применения, новым или в значительной степени отличающимся, в сравнении с ранее выпускавшейся продукцией, составом применяемых материалов или компонентов.

Представленная на рисунке динамика основных результатов инновационной деятельности организаций при производстве прочих неметаллических минеральных продуктов, основными из которых являются базовые строительные материалы, показывает нестабильную тенденцию роста доли инновационной продукции в общем объеме отгруженной продукции собственного производства до уровня 16,5% в 2014 г. Показатель удельного веса строительной продукции новой для внутреннего рынка за 2011–2014 гг. снизился с 43,5% до 9,9% в общем объеме отгруженной инновационной продукции, при полном отсутствии новой для мирового рынка. Это свидетельствует о приоритетном развитии процессных инноваций, сопровождаемых, как правило, существенным обновлением и модернизацией активной части основных средств, но никак не решающих проблем обновления assor-

тимента и повышения конкурентоспособности производимой продукции, а, следовательно, и конкурентоспособности отрасли в целом, что непосредственно связано с разработкой и внедрением продуктовых инноваций.

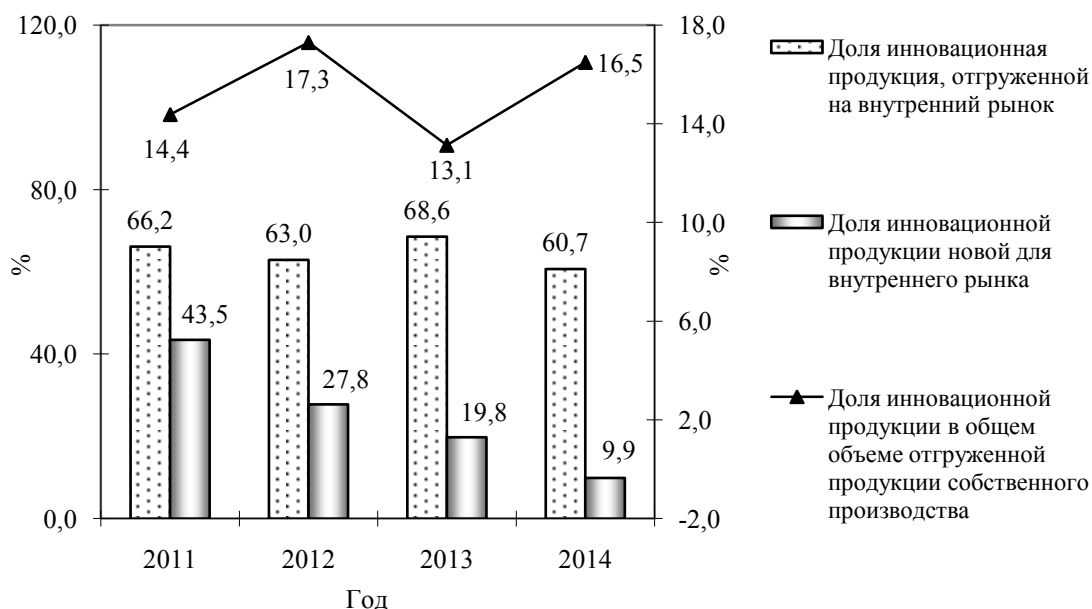


Рисунок - Динамика основных результатов инновационной деятельности организаций при производстве прочих неметаллических минеральных продуктов

В Республике Беларусь основу промышленности строительных материалов и конструкций на современном этапе составляют технологические процессы, по общепринятой классификации соответствующие третьему-четвертому технологическому укладу. Несмотря на проведенную модернизацию, наряду с современными производствами продолжается эксплуатация морально и физически устаревших, энергоемких и низкопроизводительных технологических линий и оборудования, выпускающих продукцию, которая в недостаточной степени удовлетворяет растущие запросы потребителей [2].

Конкурентоспособность и экспортный потенциал отрасли определяются внедрением и использованием на ее предприятиях базисных и улучшающих технических, технологических, организационных, маркетинговых и информационных инноваций, создание и внедрение которых в свою очередь предполагает наличие интенсивной и устойчивой инвестиционной поддержки.

Анализ факторов, препятствующих инвестиционно-инновационной деятельности предприятий промышленности Республики Беларусь, показывает, что на ее активизацию оказывают влияние ряд неопределенностей, важнейшей из которых является невозмож-

ность организации надежного инвестиционного обеспечения для реализации инновационных проектов. По мнению более чем 75% предприятий промышленности решающим или существенным препятствием в их инновационном развитии является недостаток собственных оборотных средств, а также слабая финансовая поддержка государством их инвестиционно-инновационной деятельности.

В настоящий момент Республика Беларусь характеризуется неразвитостью институтов рискованного финансирования, что существенно сдерживает инвестиционную поддержку инновационного развития предприятий, не дает им возможности стабилизации темпов подобного развития. Кроме того, отсутствуют действенные и эффективные методы поддержки инновационного развития промышленных предприятий со стороны национальной банковской системы.

В структуре затрат на технологические инновации организаций, осуществляющих производство прочих неметаллических минеральных продуктов, представленных в таблице, доля собственных средств за 2011–2014 гг. значительно возросла и достигла максимума в 43,3% на конец исследуемого периода, обусловленная преимущественным образом сокращением доли банковских кредитов соответственно с 88,6% до 20,6%. Доля государственной поддержки обладает высокой волатильностью и в 2014 г. составляет 36,1% при полном отсутствии иностранных инвестиций в указанную отрасль.

Проведенное исследование показало, что из общего объема инвестиций на инновационную деятельность в производстве прочих неметаллических минеральных продуктов более 85% направляется на технологические инновации, и менее 15% – на организационные и маркетинговые инновации.

С другой стороны, подавляющая часть финансовых средств используется на приобретение машин и оборудования и составляет 93,6%. Данные затраты скорее относятся к инвестициям в основной капитал, а не собственно к инновационно-направленным инвестициям. При этом в структуре инновационных затрат исследуемой отрасли не представлены затраты, связанные с исследованиями и разработками.

Таблица – Динамика структуры источников финансирования затрат на технологические инновации при производстве прочих неметаллических минеральных продуктов, %

Источник финансирования	Год			
	2011	2012	2013	2014
Собственные средства	6,7	15,4	32,0	43,3
Республиканский или местный бюджет	4,7	16,2	6,6	36,1
Кредиты банков	88,6	68,3	49,5	20,6
Иностранные инвестиции	–	0,1	11,9	–

Немаловажным фактом является ориентация белорусских производителей строительных материалов на конкуренцию в льготных условиях, что существенно затрудняет их вхождение на зарубежные рынки, контролируемые известными производителями. Крупнейшим импортером белорусских строительных материалов является Российская Федерация, на долю которой приходится основная часть всего объема экспорта отрасли. Однако и на этом рынке в ближайшей перспективе отечественные предприятия отрасли ожидает ужесточение конкуренции со стороны известных мировых производителей, вызванной вступлением Российской Федерации в ВТО.

Одним из существенных факторов, сдерживающих внедрение продуктовых инноваций, является также отсутствие инновационного вызова со стороны строительного комплекса Республики Беларусь. Ориентация на стоимость конечного предложения вынуждает предприятия промышленности строительных материалов ориентироваться на процессные инновации, обеспечивающие экономию затрат и сокращение сроков производства, и игнорировать при этом внедрение новых уникальных продуктовых инноваций.

В целом, повышение конкурентоспособности и экспортного потенциала промышленности строительных материалов состоит не столько в обновлении и модернизации активной части основных средств, сколько в разработке и внедрении новых менее ресурсоемких технологий, организационных и маркетинговых инноваций. Необходимыми условиями реализации такой стратегии являются требуемое устойчивое инвестиционное обеспечение, инвестиционная привлекательность, эффективное управление инвестиционно-инновационным потенциалом отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1 Наука и инновационная деятельность Республики Беларусь: стат. сб. Минск: Национальный стат. ком., 2014.

2 Бахмат, А., Матвеев, Д. От модернизации к инновациям / А. Бахмат, Д. Матвеев // Архитектура и строительство. – 2014. – №6.

УДК 338.314:691

А.С. Соболевский, ассистент
a-sobolevski@yandex.ru (БГТУ, г. Минск)

ИННОВАЦИОННОЕ ПЛАНИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

При любом типе экономических отношений важную роль зани-

мает проблема выработки стратегии достижения такого динамичного состояния отраслевого производства, результаты которого обеспечивают устойчивый экономический рост рассматриваемой отрасли, повышение отдачи используемых ресурсов, получение доходов, а также выполнения задач, возложенных на неё в результате общественного распределения труда.

В настоящее время в Республике Беларусь в отраслевом планировании заложена реализация принципов «сверху вниз» и директивности. Основой для планирования является принятая «Национальная стратегия устойчивого социально-экономического развития Республики Беларусь на период до 2020 г.» На её основе разрабатывается «Программа социально-экономического развития Республики Беларусь на 2011–2015 годы», на её основе составляются годовые планы работы предприятий, подчинённых Министерству архитектуры и строительства. Процесс составления планов сводится к тому, чтобы довести до подчинённых предприятий указанные сверху значения показателей и обязать достичь их. В западных странах и России применяется иной подход к планированию функционирования отрасли. Например, в России планирование в отрасли строительных материалов осуществляется в соответствии со «Стратегией развития промышленности строительных материалов на период до 2020 года», принятой распоряжением правительства РФ. В стратегии выявлены проблемы, которые присутствуют в отрасли строительных материалов и направления действий, которые позволяют решить их. Принятая на федеральном уровне стратегия передаётся на уровень регионов, которые формируют свои программы и разрабатывают меры обеспечивающего и стимулирующего характера. Такой процесс планирования направлен на то, чтобы выявить имеющиеся в отрасли проблемы и заинтересовать производителей строительных материалов участвовать в их решении.

Применение инновационных методов в системе планирования производственной деятельности промышленности строительных материалов Республики Беларусь требует пересмотр подхода к процессу её составления. Требования к планированию ПХД отрасли строительных материалов определяются особенностями её производственно-хозяйственной деятельности.

Роль промышленности строительных материалов в национальной экономике определяется тем, что ее продукция является материальной базой строительства. Данные отрасли зависят друг от друга: объемы и эффективность производства стройматериалов в значительной степени обуславливают эффективность капитального строитель-

ства, а производственно-хозяйственная деятельность промышленности строительных материалов определяется главным потребителем ее продукции – отраслью строительства.

С учётом всего сказанного, можно определить принципы, на которых должна строиться инновационная методика планирования работы отрасли строительных материалов:

1) планирование следует проводить одновременно на уровнях отрасли и предприятий, что позволит согласовать работу отдельных предприятий для формирования динамики функционирования отрасли;

2) следует учитывать не только промышленность строительных материалов, но и отрасль строительства, от которой она не может быть оторвана, а также взаимное влияние названных отраслей;

3) в основу планирования следует заложить прогнозирование деятельности отрасли и её предприятий, что позволит принимать в качестве исходных данных реальные возможности промышленности строительных материалов.

Предлагаемую систему планирования деятельности промышленности строительных материалов можно представить в виде следующих блоков:

1) Блок строительства. Разработка данного блока начинается с прогнозирования работы отрасли строительства. Прогноз строительства проверяется на соответствие требованиям, предъявляемым государством к этой отрасли в плановом периоде. При несоответствии прогноза и требований выявляются численные значения различий между ними и планируются конкретные мероприятия, реализация которых позволит выполнить поставленные задачи. С учетом изменившихся вследствие запланированных мероприятий условий повторно проводится прогнозирование, его результаты сравниваются с планом. Соответствие прогноза требованиям свидетельствует о том, что отрасль выполнит задания, предъявляемые ей национальной экономикой. Прогноз, составленный с учетом влияния запланированных мероприятий, принимается в качестве плана функционирования отрасли строительства.

2) Блок инвестиций непроизводственного назначения. Разработка данного блока проводится аналогично предыдущему. Она начинается с прогнозирования сферы инвестиций непроизводственного назначения. Прогноз инвестиций непроизводственного назначения проверяется на соответствие требованиям, предъявляемым строительством. Их несоответствие свидетельствует о том, что строительство не будет обеспечено финансовыми средствами для выполнения своих

функций. В таком случае предлагаются корректировки сферы инвестиций, реализация которых позволит профинансировать строительство. Прогноз, составленный с учетом влияния запланированных мероприятий, принимается в качестве плана функционирования сферы инвестиций непроизводственного назначения.

3) Блок отрасли строительных материалов. Разработка второго блока начинается с прогнозирования работы промышленности строительных материалов на уровне отрасли. Прогноз отрасли строительных материалов проверяется на соответствие требованиям, предъявляемым строительством. При их несоответствии, как и ранее, выявляются численные значения различий и планируются конкретные мероприятия, реализация которых позволит отрасли строительных материалов выполнить задачи, которые перед ней ставит строительство. С учетом запланированных мероприятий повторно проводится прогнозирование – таким образом составляется план функционирования промышленности строительных материалов на отраслевом уровне. Соответствие прогноза отрасли строительных материалов плану строительства свидетельствует о том, что она выполнит свою роль в национальной экономике.

Результатом планирования по предлагаемому методу представляется научно обоснованный и сбалансированный план функционирования взаимосвязанных отраслей производства строительных материалов, строительства и финансирования их деятельности. [1]. Данный инструмент анализа органично включает прогнозные и плановые функции. Данная система позволяет составить подробный прогноз работы рассматриваемых отраслей с месячным шагом. Автоматизация системы корректировки прогноза позволяет рассчитать численные значения прогнозных параметров при наличии внешних воздействий [2]. Система также позволяет провести межотраслевой анализ динамики взаимодействия различных отраслей, а также провести динамическое ранжирование предприятий в рамках одной отрасли [3, 4].

В результате проведения расчётов с применением указанной методики получены 3 ряда базисных индексов, которые можно анализировать совместно. Предлагаемая система позволяет провести межотраслевой анализ взаимодействия рассматриваемых отраслей в динамике. На основании сравнения и корреляционно-регрессионного анализа фактических рядов индексов производства строительных материалов (ИПСМ), строительства (ИСТР) и инвестиций непроизводственного назначения (ИНПН) построены зависимости:

$$\text{ИПСМ} = 69,211 + 0,505 \text{ ИНПН} \quad (1)$$

$$\text{ИСТР} = 75,101 + 0,474 \text{ ИНПН} \quad (2)$$

$$\text{ИСТР} = 16,956 + 0,889 \text{ ИПСМ} \quad (3)$$

По прогнозным значениям индексов ПСМ, строительства и ИНПН также проведен корреляционно-регрессионный анализ, построены следующие зависимости:

$$\text{ИПСМ} = 135,701 + 0,282 \text{ ИНПН} \quad (4)$$

$$\text{ИСТР} = 54,478 + 0,702 \text{ ИНПН} \quad (5)$$

$$\text{ИСТР} = 37,504 + 0,844 \text{ ИПСМ} \quad (6)$$

Значение коэффициента регрессии в модели (6) практически полностью соответствует его значению в модели (3). Можно сделать вывод о том, что в прогнозном периоде промышленность строительных материалов будет поддерживать строительство предоставлением ему материальной базы в такой же степени, что и в отчётном. Сравнив регрессионные модели (4) и (1), можно сделать вывод о том, что эффективность финансирования производства строительных материалов в прогнозном периоде ожидается ниже, чем в отчётном. Такое положение дел требует внесения изменений в прогнозную динамику финансирования производства строительных материалов, для чего необходимо внедрить необходимые мероприятия.

Применение предлагаемой прогнозно-аналитической системы позволит реализовать планирование функционирования промышленности строительных материалов, таким образом, что работа данной отрасли будет направлена на выполнение ее функций в национальной экономике и решение имеющихся проблем. Предлагаемая в статье методика применима на различных уровнях. На отраслевом уровне она может быть использована для разработки такой программы работы отрасли, которая позволит ей выполнять свои функции, определённые общественным разделением труда, не только в следующем году, но и в более отдаленной перспективе. Большое значение имеет реализованная в автоматизированной системе планирования возможность просчитать результаты внедрения предлагаемых мероприятий. Это позволяет провести сценарное планирование и выбрать такие управляющие воздействия на отрасль, которые позволят добиться наилучших результатов.

Предлагаемая методика планирования может быть применена также на уровне предприятия. Предприятие сможет планировать не только свою производственную деятельность, но и формировать исходя из нее и предложенных мероприятий свой финансовый план.

Применение предлагаемой прогнозно-аналитической системы позволит реализовать инновационную методику планирования деятельности промышленности строительных материалов Республики

Беларусь

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Никитин, Г. Г. Система анализа и прогнозирования деловой активности на макроуровне / Г. Г. Никитин // Деньги и кредит. – 1995. – №7. – С. 50–56.
- 2 Соболевский, А. С. Прогнозирование функционирования промышленности строительных материалов Республики Беларусь с учетом изменения влияния внешних факторов / А.С. Соболевский // Труды БГТУ. Сер. VII, Экономика и управление. – 2007. – Вып. XV. – С. 276 – 279.
- 3 Соболевский, А.С. Ранжирование государственных лесохозяйственных учреждений по сводной комплексной оценке эффективности деятельности / А. С. Соболевский, Н. Г. Синяк // Экономика, оценка и управление недвижимостью и природными ресурсами: материалы III междун. науч.-практ. конф., Минск, 28–30 апр. 2010 г. / Бел. гос. техн. ун-т. – Минск, 2010. – С. 430 – 436.
- 4 Соболевский, А. С. Ранжирование предприятий промышленности строительных материалов Республики Беларусь на основе анализа динамики их функционирования / А.С. Соболевский // Труды БГТУ. Сер. VII, Экономика и управление. – 2008. – Вып. XVI. – С. 221 – 224.

УДК 001.895:661.12

М.А. Дудан, ассистент
dma18@yandex.ru (БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА СОЦИАЛЬНОГО ЭФФЕКТА ПРОЕКТОВ ПО РАЗРАБОТКЕ ИННОВАЦИОННЫХ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СРЕДСТВ

Одним из важнейших параметров, демонстрирующих эффективность проекта, является наличие и величина социального эффекта от его реализации. Социальный эффект от разработки инновационного лекарственного средства отражает степень улучшения показателей здоровья населения или его отдельных групп (средняя продолжительность жизни, снижение заболеваемости, инвалидности, смертности и др.) и степень удовлетворенности населения ассортиментом лекарственных средств. В связи с чем, в настоящее время появляется проблема выбора наиболее приоритетных проектов по созданию новых инновационных лекарственных средств, поскольку выбор того или иного проекта задания оказывает влияние не только на финансовые возможности самого предприятия, но также влияет на состояние экономики и благосостояние государства в целом.

Социальный анализ эффективности проекта предлагает меры по обеспечению соответствия результатов проекта интересам различных социальных групп. Анализ позволяет наметить определенную систему мер, которые, с одной стороны, гарантировали бы поддержку проекта населением, а с другой – способствовали бы достижению целей проекта путем стимулирования изменений в общественных представлениях и поведении. Если проведению социального анализа проекта уделяется недостаточное внимание, то социокультурная ориентация разработчиков проекта может оказывать большее воздействие на содержание проекта, чем социальные ценности потенциальных потребителей. Социальный анализ инновационного проекта, как правило, концентрируется на следующих группах факторов и аспектах:

- социальные и демографические характеристики населения, затрагиваемого проектом (численность и состав населения, дифференцированная статистика смертности, первичная и общая заболеваемость по основным классам, группам и отдельным видам болезней);

- приемлемость проекта с точки зрения местной культуры, его способность приводить к нужным изменениям в потребностях и поведении людей (динамика реальных располагаемых доходов населения, показатели экономической дифференциации населения);

- заинтересованность и участие государства во всех стадиях разработки проекта (расходы на здравоохранение, в т.ч. на медикаменты, из бюджетов всех уровней и средств фондов).

Социальный эффект определяется как статистическими, так и социологическими показателями. Представление о качественной стороне достигнутых социальных целей дают показатели, ради достижения которых инновационный проект разрабатывался и осуществлялся: возникновение на рынке новых инновационных лекарственных средств, увеличение ассортимента импортозамещающих, снижение цен на лекарственные средства, улучшение общего процента заболеваемости, увеличение рождаемости и снижение смертности.

Основным методом оценки социального эффекта проекта является экспертный метод. При этом экспертизу социальной результативности инновационного проекта нового лекарственного средства целесообразнее проводить в форме группового опроса высококвалифицированных специалистов (экспертов) фармацевтической и медицинской сфер деятельности.

При производстве инновационных лекарственных средств доказательства наличия социального эффекта могут послужить важным доводом в пользу проекта, а результаты оценки социальной и медицинской эффективности – показателем того, что инновации нацелены

на повышение качества жизни населения, а не носят исключительно имиджевый характер. Поэтому в настоящее время в условиях непрерывного развития фармацевтической отрасли и функционирования программ по импортозамещению все больше говорится о важности разработки критериев инновационности лекарственных средств для определения приоритетов и формулирования политики государственной поддержки фармацевтической промышленности.

Ведущие специалисты в данной отрасли отмечают, что в перечень параметров, определяющих ценность новых технологий, с одной стороны включены свойства самого препарата: новизна молекулы и технологии производства, альтернативы лечения заболевания, клиническая и экономическая эффективность. С другой стороны – факторы, определяемые самим заболеванием: его распространенность, угроза для жизни, риск инвалидизации и другое [1]. В тоже время каждый из этих параметров сам по себе влияет на инновационную привлекательность лекарственного средства, определять суммарную ценность технологии.

Наиболее рациональным решением данного вопроса является разработка комплексного механизма приведения указанных параметров к общей системе количественной оценки социального эффекта, включающей следующие основные блоки:

I. Степень результативности

1. Инновационная направленность
2. Дополнительный терапевтический эффект
3. Полнота и качество доклинических исследований

II. Степень социальной направленности

4. Приоритетность
5. Обеспеченность аналогами
6. Охват результатами проекта
7. Цена на лекарственные средства

III. Степень выполнимости

8. Обеспеченность финансированием
9. Патентоспособность интеллектуальной собственности
10. Состояние завершенности объекта

Каждому фактору в зависимости от его характеристики присваивают соответствующую величину: 1 – минимальный балл, 7 – максимальный балл. Полученные баллы умножаются на вес группы соответствующего показателя, после чего результаты суммируются.

Вес группы показателя может варьироваться в зависимости от приоритетности и первостепенности его значения. Важным в этом случае остается только то, чтобы альтернативные анализируемые ме-

жду собой задания, оценивались в разрезе одних и тех же весов групп показателей, с целью соблюдения их сопоставимости. На основании значения показателя социального эффекта по выше представленным группам и весу показателя соответствующих групп можно рассчитать индикатор социального эффекта ($I_{сэ}$) по следующей формуле:

$$I_{сэ} = \sum_{i=1}^n P_{сэi} \cdot U_{дсэ} \quad (1)$$

где $P_{сэi}$ – значение показателя социального эффекта проекта по разработке нового инновационного лекарственного средства по соответствующей группе;

$U_{дсэ}$ – вес (значимость) показателя социального эффекта проекта по разработке нового инновационного лекарственного средства по соответствующей группе.

Коэффициентом полезности ($K_{п}$) предусмотрена корректировка индикатора социального эффекта. Представленный коэффициент определяет не фактическое количество заболевших, а отражает динамику и тенденции изменения заболеваемости. Это позволяет, с одной стороны, повысить те проекты по которым численность заболевшего населения страны в динамике возрастает, а с другой – понизить те по которым в динамике заболеваемость снижается, в результате от положительного эффекта уже действующих и существующих на рынке лекарственных средств. С целью сопоставимости значений заболеваемости коэффициент при этом целесообразнее рассчитывать на 100 тыс. населения страны, согласно формуле:

$$K_{п} = \left(\frac{Ч_i^3}{Ч_{общ}^3} * 100\,000 \right) / \left(\frac{Ч_{i-1}^3}{Ч_{общ}^3} * 100\,000 \right) \quad (2)$$

где $Ч^3$ – значение заболеваемости населения за определенный период времени;

$Ч_{общ}^3$ – численность населения страны за соответствующий период времени.

Коэффициент полезности определяется исходя из официальных цифр Министерства здравоохранения Республики Беларусь по общей заболеваемости населения Республики Беларусь отдельными болезнями (зарегистрировано заболеваний всего на 100 тыс. населения данного возраста) [2]. За несколько периодов можно рассчитать среднее значение коэффициента полезности:

$$\overline{K_{п}} = \sqrt[n]{\frac{Ч_1^{3100}}{Ч_0^{3100}} * \frac{Ч_2^{3100}}{Ч_1^{3100}} * \dots * \frac{Ч_n^{3100}}{Ч_{n-1}^{3100}}} \quad (3)$$

$Ч^{3100}$ – значение заболеваемости на 100 тыс. населения за соот-

ветствующий период;

n – количество периодов.

Таким образом, в качестве базового показателя предлагается рассматривать интегральный показатель социального эффекта от реализации инновационного проекта по разработке нового инновационного лекарственного средства (СЭ), рассчитываемый на основании индикатора социального эффекта и коэффициента полезности:

$$\text{СЭ} = I_{\text{сэ}} \cdot K_{\text{п}}, \quad (4)$$

Комплексный механизм приведения параметров социального эффекта проекта по разработке инновационного лекарственного средства к общей системе количественной оценки, позволит определить, как приоритетные проекты для отдельного предприятия, так и направления для государственной поддержки фармацевтической промышленности в целом.

ЛИТЕРАТУРА

1 Омеляновский, В.В. Новые лекарственные препараты. Как оценить инновационность? / В.В. Омеляновский, М.В. Сура, Н.Д. Свешникова // Педиатрическая фармакология. – 2011. – Том 8. – №4. – С. 30–35.

2 Общая заболеваемость населения Республики Беларусь отдельными болезнями [Электронный ресурс] / Министерство здравоохранения Республики Беларусь – Режим доступа: [http://minzdrav.gov.by/ru/static/ numbers/ zaboлеваemost](http://minzdrav.gov.by/ru/static/numbers/zabolevaemost) – Дата доступа: 01.06.2015.

СЕКЦИЯ
НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ ЦЕЛЛЮЛЗНО-
БУМАЖНЫХ, ЛЕСОХИМИЧЕСКИХ
И ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРОИЗВОДСТВ

Председатель – зав. кафедрой химической переработки древесины
д-р техн. наук, профессор Черная Наталья Викторовна

Секретарь – канд. техн. наук, доцент
Жолнерович Наталья Викторовна

С. П. Трофимов, доц. канд. техн. наук,
tsp46@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

В. И. Сонин, доц., канд. хим. наук
soninvlad@rambler.ru (БелГЭИ, г. Минск)

КОНСТРУКЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ СОВРЕМЕННЫХ ОКОННЫХ БЛОКОВ

Оконный блок – это светопрозрачная конструкция, выполняющая функции естественного освещения, проветривания и сообщения помещения с окружающим пространством, защиты от атмосферных, шумовых и других воздействий, а также от проникновения в него извне и состоящая из сборочных единиц. Изделие может дополнительно включать устройства проветривания, жалюзи, ставни, подоконную доску и другие функциональные элементы.

Сборочными единицами оконных блоков являются рамные элементы (коробки, створки, полустворки, фрамуги, форточки), состоящие из брусков, соединенных между собой посредством жестких угловых связей (шпильки и клей, сварка, различные механические). Коробка, закрепляемая в стеновом проеме, предназначена для навески створок со светопрозрачным заполнением, которые соединяются с коробкой, как правило, посредством шарнирной или скользящей связи.

В 90-е годы наметился отход от преобладавших в производстве и применении деревянных оконных блоков раздельной и спаренной конструкции со светопрозрачным элементом из листового стекла ГОСТ 111–90. При строительстве и при реконструкции зданий начали использовать более удобные «евро» и «скандинавские» оконные системы с улучшенными теплотехническими и изоляционными характеристиками [1–3]. Появились отечественные производства оконных блоков с рамами из клееной древесины (бруса), профилей ПВХ и комбинированных материалов со светопрозрачным заполнением створок стеклопакетами.

По мере усиления функциональных требований к элементам ограждающих конструкций зданий продолжается разработка, актуализация и введение новых технических нормативных правовых актов (ТНПА) на оконные блоки.

В Республике Беларусь действуют: СТБ 939–2013 – на оконные блоки из древесины и комбинации материалов; СТБ 1108–98 – на окна из поливинилхлоридного (ПВХ) профиля; СТБ EN 14351-1–2009 – на окна (независимо от материала изготовления), встраиваемые в вертикальные стеновые проемы и наклонные крыши; СТБ 1504–2004 – на

окна мансардные деревянные, металлические (алюминиевые, стальные и др.) и из ПВХ для установки в скат кровли под углом 15–85°.

Актуализированными техническими правовыми актами (ТНПА) установлены дополнительные требования и классификационные характеристики, которые касаются выбора и применения материала. По виду материала рамных элементов выделяют окна деревянные, металлические (алюминиевые, стальные и др.) и комбинированные (деревеоалюминиевые, древополивинилхлоридные и др.).

При изготовлении оконных блоков используются различные виды конструктивные материалы и комплектующие изделия. В светопрозрачной части окна могут применяться стандартные виды листового стекла и стеклопакетов. Для рамных элементов окон (коробки, створки и др.) используется массивная древесина, древесные, полимерные и материалы и металлы, требования к которым определяются соответствующими ТНПА на материалы и оконные блоки.

Стандарты на материалы, используемые в производстве рамных элементов оконных блоков: СТБ 1714–2007 и СТБ 1714–2014 – соответственно на хвойные и лиственные пиломатериалы; ГОСТ 30972–2002 на заготовки клееные деревянные (брус) для окон; СТБ 1264–2001 – профили из ПВХ; ГОСТ 22233–2001 – профили прессованные из алюминиевых сплавов для светопрозрачных ограждающих конструкций; ГОСТ 10174-90 и ГОСТ 30778–2001 – прокладки уплотняющие полиуретановые и эластомерные для окон. Кроме указанных имеется ряд стандартов и технических условий производителей на клеи, метизы, лакокрасочные материалы и герметики (силикон и др.).

Технические требования к характеристикам оконных блоков содержат классификационные характеристики: по сопротивлению ветровой нагрузке; по звукоизоляции; по воздухо- и водопроницаемости; по приведенному сопротивлению теплопередаче.

Применяемые материалы и комплектующие изделия должны обеспечивать выполнение требований ТНПА и иметь документы, подтверждающие их безопасность согласно Решению Комиссии Таможенного союза «О применении санитарных мер в Таможенном союзе» от 25 мая 2010 г. № 299.

Для изготовления деревянных элементов и деталей изделий применяют древесину хвойных и других пород, не уступающих перечисленным по стойкости к загниванию, твердости, прочности на изгиб. Однако не допускается применение древесины разных пород в одной сборочной единице, за некоторыми исключениями. Стандартами определены требования к влажности и способам сушки древесины.

Критерии оценки материалов для изготовления рамных элементов оконных блоков, составленные на основе экспертной оценки (0 – удовлетворительное, 1 – приемлемо, 2 – достаточно хорошо 3 – хорошо, 4 – очень хорошо) приведены в нижеприведенной таблице 1.

Таблица 1 - Критерии оценки материалов рамных элементов оконных блоков

Критерии оценки	Используемые материалы и их комбинации								
	Алюминий		Древесина с покрытием		Дерево-алюминиевые с покрытием			Искусственные материалы	
	Без термо-разделителя	С термо-разделителем	Лазурь	Укрывистое	Снаружи алюминий	Внутри древесина		ПВХ	Полиуретан
						Лазурь	Укрывистое		
1. Поверхность									
1.1. Натуральность (фактура, характеристость и т.д.)	1–2	1–2	3–4	1–2	1–2	3–4	1–2	1–3	1–2
1.2. Возможность окраски, колористка	3–4	3–4	1–3	3–4	3–4	1–3	3–4	1–3	1–2
2. Вариантность									
2.1. Большие / размеры	4	3	3	3	3	3	3	2–3	1–2
2.2 Форма, конструкция (все формы)	3	2	4	4	3	3	3	2–3	1–2
2.3. Деление (штульпы, шпросы и др.)	3	2–3	4	4	2–3	2–3	2–3	2–3	1–2
2.4. Дизайн профиля	2	2	4	4	2	3	3	2	1–2
3. Атмосферостойкость	3–4	3–4	2–3	3	3–4	3	3	3	3
4. Воздухо-, водонепроницаемость	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4
5. Теплозащита		1–3	4	4	4	4	4	3–4	3–4
6. Защита от конденсата		1–2	4	4	3–4	3–4	3–4	3	3
7. Шумоизоляция	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4	3–4
8. Защита от взлома	3	3	2	2	3	3	3	2	2
9. Установка комплектующих (жалюзи и др.)	3	3	4	4	4	4	4	3	2
10. Чистка	3	3	2	3	3	2	3	3	3
11. Ремонт									
11.1. Рамы, уплотнения, фурнитуры	3–4	3–4	2	2	3–4	4	4	4	4
11.2. Поверхности	3–4	3–4	2	2	3–4	3	3	3	3
11.3. Повреждений	1–2	1–2	3	3	1–2	3	3	1–2	0–1

Для изготовления алюминиевых рамных элементов применяют профили из алюминиевых сплавов по ГОСТ 22233 или других марок с не худшими свойствами. В производстве ПВХ элементов используют профили по СТБ 1264. Стальные рамные элементы изделий должны

быть сделаны из стали с физико-механическими характеристиками, не хуже стали марок 10пс, 20пс по ГОСТ 1050.

К новым и пока неиспользуемым в нашей стране материалам для изготовления оконных блоков относятся стекловолоконные композиционные профили (glasfaserverstärktem Kunststoff – GFK) и из полиуретана (ПУР).

В настоящее время идет определенное противоборство между производством окон деревянных из ПВХ. Производство деревянных окон по ряду причин быстро сокращается. Существует право выбора, однако он должен быть всесторонне обоснован.

К основным достоинствам деревянных окон (помимо отраженных в табл. 1), относятся: срок службы, при надлежащем качестве и уходе, не менее 100 лет (соответствие принципам ноосферной экономики); теплоизоляционные характеристики и возможность их улучшения за счет пустот, вкладышей в брусках и накладок; отсутствие проблем утилизации (топливо); использование возобновляемого отечественного сырья; повышение атмосферостойкости применением накладок с воздушной прослойкой по отношению к древесине.

К преимуществам окон из ПВХ профиля относится то что они значительно дешевле деревянных, допускают более быстрое исполнение заказа, просты в производстве, менее трудо-, энергозатратны, однако с ними связаны и издержки на импорт невозобновляемого сырья.

Однако прогнозируемый срок службы окон из ПВХ меньше деревянных. На солнечной стороне зданий они желтеют, не допуская окраски. При темном цвете они могут недопустимо нагреваться до 80 °С, коробиться и выделять вредные вещества, особенно в зданиях с вентилируемым стеклянным фасадом. Окон из ПВХ небезпроблемны при утилизации, а на пожаре они выделяют очень опасные вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1 Борискина, И. В. Современные светопрозрачные конструкции гражданских зданий. Справочник проектировщика / И. В. Борискина, Н. В. Шведов, А. А. Плотников. Т. I: Основы проектирования. – СПб.: НИУПЦ «Межрег. институт окна», 2005. – 160 с.

2 Борискина, И. В. Современные светопрозрачные конструкции гражданских зданий / И. В. Борискина, Н. В. Шведов, А. А. Плотников. – СПб.: НИУПЦ «Межрег. институт окна», Т. II: Оконные системы из ПВХ. – СПб.: НИУПЦ «Межрег. институт окна», 2005. – 320 с.

3 Трофимов, С. П. Конструирование и производство столярно-строительных изделий / С. П. Трофимов, А. С. Пардаев. – Минск: БГТУ, 2011. – 521 с.

4 Fenster-, Türen- und Fasadentechnik für Metallbauer und Holztechniker / H.-J. Pahl u.a. / 3. Aufl. – Nourney: Europa-Lehrmittel, 2008. – 327 S.

5. Sieberath, U. Kommentar zu DIN EN 14351-1 Fenster und Türen – Produktnorm. Leistungseigenschaften mit Ergänzung (Amendment) A1:2010 / U. Sieberath, C. Niemöller. 2-te Auflage. – Rosenheim: Fraunhofer IRB Verlag, 2010. – 296 S.

УДК 630*863

В. С. Болтовский, проф., д-р техн. наук,
v-boltovsky@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

Ю. Н. Кардаш, ст. преп., канд. техн. наук,
pogorelowa@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

О. В. Остроух, доц., канд. техн. наук
ostrouxx@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ПРОБЛЕМЫ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ РАСТИТЕЛЬНОЙ БИОМАССЫ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ

Гидролизное производство, интенсивно развивавшееся в СССР с целью получения этилового спирта, кормовых дрожжей, фурфурола и многих других продуктов, являлось высокорентабельной подотраслью микробиологической промышленности.

Однако вследствие высокой энергоемкости технологических процессов гидролитической переработки растительной биомассы, низкого выхода целевых продуктов (из 1 т абсолютно сухого сырья на заводах соответствующего профиля получали: 180–220 кг кормовых дрожжей, 80–100 кг фурфурола, 160–175 кг этилового спирта) и образования значительного количества отходов, превышающих по количеству основную продукцию (320–380 кг гидролизного лигнина и 150–225 кг шламовых отходов) [1], а также загрязненных сточных вод и выбросов в атмосферу, гидролизное производство на постсоветском пространстве в настоящее время находится в состоянии кризиса.

В тоже время в последние десятилетия в связи с необходимостью решения сырьевых, энергетических и экологических проблем и потребностью в топливном этаноле, фурфуроле, белоксодержащих кормовых добавках и других продуктах гидролизного производства в мире активно проводятся исследования и ведутся разработки технологий их получения. При этом основное внимание уделяется использованию лигноцеллюлозной биомассы (древесных отходов и растительных отходов сельскохозяйственного производства – соломы злаковых

и масличных культур и др.), не конкурирующей с сырьем, используемым в пищевых целях и которая в отличие от сырья первого поколения (крахмал- и сахаросодержащего) не создает угрозу продовольственной безопасности в мире.

Одним из наиболее востребованных продуктов гидролитической переработки растительной биомассы является этанол. В последние годы все больший интерес представляет его применение как добавки к бензину или в чистом виде при использовании в качестве автомобильного топлива, что позволяет экономить нефтяные ресурсы, а также снизить количество вредных выбросов в атмосферу.

Мировое потребление топливного этанола составляет более 80 млрд. л (более 60 млн. т.), что позволяет замещать более 1 млн. баррелей нефти в день [2].

Только в США работают десятки демонстрационных, пилотных и коммерческих заводов по производству топливного этанола из древесных отходов и пшеничной соломы [3].

Для стран, не обладающих значительными запасами углеводородного сырья и испытывающих дефицит в автомобильном бензине, производство биоэтанола имеет особенно важное значение и актуальность.

Одним из востребованных на мировом рынке продуктов гидролитической переработки растительного сырья является фурфурол – единственный мономер для промышленного органического синтеза, получаемый не из нефти. Например, ежегодная потребность в фурфуроле в Европе составляет около 110 тыс. т и удовлетворяется только на 90% практически за счет импорта из Китая, Доминиканской Республики и Южной Африки, так как европейский объем производства (около 7 тыс. т) обеспечивается только за счет 3 заводов в Испании, Австрии и Словении [4].

Актуальной задачей современности, способствующей решению существующей во многих странах проблемы дефицита кормового белка, является также получение белоксодержащих кормовых добавок микробиологической конверсией растительной биомассы.

Существенные недостатки кислотного гидролиза растительного сырья обусловили интерес исследователей к возможности осуществления его ферментативного гидролиза, основные преимущества которого по сравнению с кислотным заключаются в селективности ферментативного катализа, обеспечивающего избирательный гидролиз гликозидных связей полисахаридов и отсутствие вторичных превращений образовавшихся моносахаридов (что позволяет получать их

выход, близкий к теоретически возможному), и проведении процесса при сравнительно невысоких температурах.

Однако осуществление процесса прямой биоконверсии растительной биомассы (особенно древесной) существенно затруднено вследствие особенностей химического состава и строения основных компонентов, что требует проведения ее предварительной обработки для повышения реакционной способности.

Несмотря на многообразие методов предварительной обработки лигноцеллюлозной биомассы в настоящее время отсутствуют эффективные и в то же время экономически оправданные методы повышения ее реакционной способности [5, 6].

Перспективным направлением, по нашему мнению, является сочетание кислотного и ферментативного гидролиза растительной биомассы.

Нами экспериментально доказано, что кислотный гидролиз гемицеллюлоз в мягких условиях и использование пентозного гидролизата лиственной древесины для жидкофазной дегидратации пентоз в гомогенных условиях в фурфурол под действием СВЧ-энергии обеспечивает его выход не менее 82,5% от теоретически возможного.

Остаток после получения пентозного гидролизата (целлолигнин), претерпевший термо-каталитическую обработку в условиях гидролиза гемицеллюлоз, представляет собой благоприятный субстрат для последующей непосредственной биоконверсии без дополнительной предварительной обработки.

При глубинной ферментации целлолигнина древесины березы в виде нерастворимого субстрата смешанной культурой *Trichoderma viride* и *Candida tropicalis* обеспечивается содержание сырого протеина 18,5%.

Биоконверсия целлолигнина древесины березы и древесно-кустарникового сырья в условиях твердофазной ферментации смешанной культурой микромицетов *Aspergillus niger* и *Trichoderma viride* обеспечивает обогащение его сырым протеином до 15,5–15,7%.

Разработана технология гидролитической переработки растительной биомассы, основанная на сочетании ее кислотного и ферментативного гидролиза, обеспечивающая:

- интенсификацию процесса жидкофазной дегидратации пентоз и повышение выхода фурфурола;
- исключение энергоемких стадий кислотного гидролиза целлолигнина (подготовки гидролизата к биохимической переработке, глубинного культивирования дрожжей, концентрирования дрожжевой суспензии и сушки кормовых дрожжей);

– исключение образования основного крупнотоннажного отхода гидролизного производства – технического лигнина;

– комплексное использование растительной биомассы с получением фурфурола и обогащенного белком кормового продукта.

Таким образом, имеющиеся во многих странах запасы возобновляемой растительной биомассы, спрос на продукцию ее гидролитической переработки на мировом рынке, а также современные направления и технологии обеспечивают в настоящее время перспективы развития гидролитической переработки растительного сырья.

В Российской Федерации и Республике Беларусь сохраняются важные предпосылки (материально-техническая база, более чем полувековой опыт работы гидролизной промышленности и квалифицированные кадры) и возможности, которые создают условия для возрождения и развития гидролизной промышленности.

Необходимым условием для этого является государственная поддержка отрасли.

ЛИТЕРАТУРА

1 Холькин, Ю. И. Технология гидролизных производств / Ю. И. Холькин. – М.: Лесная пром-сть, 1989. – 496 с.

2 Мирзоев, В. Бензин и этанол – мировые перспективы Способы получения, стандарты, обзор мирового рынка и производителей топлива / В. Мирзоев, Е. Пущик // [http:// www.samoupravlenie.ru/40-10.php](http://www.samoupravlenie.ru/40-10.php). Дата доступа 4.10.2015.

3 Глубокая переработка биомассы и отходов сельскохозяйственного производства: науч. аналит. обзор. – М.: ФГБНУ «Росинформагротех», 2014. – 252 с.

4 Будем производить заменитель нефти? <http://arhiv.bb.lv/>. Дата доступа 4.10.2015.

5 Калунянц, К. А. Современные способы ферментативного гидролиза целлюлозосодержащих материалов / К. А. Калунянц, Е. Ф. Шаненко, Л. В. Зайцева // Итоги науки и техники. Сер. Химия и технология пищевых продуктов. – 1988. – Т. 1. – 185 с.

6 Сеницын, А. П. Биоконверсия лигноцеллюлозных материалов / А. П. Сеницын, А. В. Гусаков, В. М. Черноглазов. – М.: Изд-во МГУ, 1995. – 224 с.

С. Ю. Кожевников, доц., канд. техн. наук
И. Н. Ковернинский, проф., д-р. техн. наук
skif@skif.ru; kovern@list.ru (ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз»
(г. Дзержинск, Нижегородской обл., РФ)

РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ КАЧЕСТВА И ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТАРНОГО КАРТОНА ХИМИЧЕСКИМИ ПРОДУКТАМИ «СКИФ СПЕШИАЛ КЕМИКАЛЗ»

Повышение механики бумаги и картона позволяет получать высококачественную продукцию и, при этом, с большей экономичностью использовать основные материальные ресурсы – волокно, воду, химические средства и энергию. Для этой цели широко применяют химические вспомогательные вещества (ХВС) [1].

Для решения задачи качества и эффективности при производстве тарного картона химическими продуктами, в России было создано предприятие ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз». Предприятие создавалось как альтернатива зарубежным фирмам. В настоящее время это современное химическое предприятие, оснащенное передовым оборудованием и технологиями для производства основных групп высококонкурентных химических вспомогательных средств. В таблице 1 представлена группа химикатов для проклейки.

**Таблица 1 - Химические продукты для придания
гидрофобных свойств бумаге и картону**

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Инновации в технологии бумаги и картона
1	Клеи «Ультрасайз», катионные водные эмульсии димеров алкилкетена концентрацией от 15 до 22% (проклейка в массе)	Повышение эффективности клеев: повышение удержания и фиксации частиц клея на волокне; увеличение доли прореагировавших димеров с целлюлозой, ведущей к снижению удельного расхода
2	Клей «Ультрасайз R-ASA», 99–99,5%-ный маслоподобный продукт ангидридов алкенилсукциновой (алкенилянтарной) кислоты (проклейка в массе).	Повышение стабильности эмульсий клея, ингибирование гидролиза продукта, ингибирование гомокоагуляции частиц клея, каталитическое ускорение гетероадагуляции на волокне.
3	Полимерный клей «Ультрасайз SP-312», поликатионный, $C = 19\text{--}23\%$; $\mu_{20^\circ\text{C}} = 30\text{--}100$ сПа, при 20°C , концентрация 0,5-1,0%	Повышение проклеивающей и упрочняющей эффективности клеев от химической природы и соотношения олигомеров в сополимере

Эмульсии клеев на основе АКД производятся заводом из импортного воска АКД, а клеи АСА синтезируются на заводе, преимущественно

щественно из импортного сырья. Для получения рабочих растворов клея АСА непосредственно на бумажных и картонных фабриках, разработаны, производятся и поставляются эмульгирующие установки.

Полимерный клей «Ультрасайз SP-312» синтезируется на предприятии. Испытания на промышленных предприятиях в технологии поверхностной проклейки в композиции с катионными крахмалами дали положительные результаты, которые являются обоснованием перспективности клея. Состав и технология клея отрабатываются для оптимизации его удельного расхода в пределах 0,5–1,5 кг/т.

В таблице 2 представлены химические продукты для повышения удержания компонентов бумажной массы (мелкого волокна, анионных загрязнений, смолистых веществ, катионных и анионных клеев, катионных и анионных упрочняющих средств).

Фиксатор «Ультрафикс Р-127» производится из импортного сырья, а фиксатор «Полиамин ССК» является собственной разработкой и синтезируется на заводе, но также из импортных мономеров.

Таблица 2 - Химические продукты для повышения удержания компонентов массы в бумаге и картона (фиксаторы)

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Инновации в технологии бумаги и картона
1	Фиксатор катионный «Ультрафикс Р-127», водный раствор на основе полидиаллилдиметиламмония хлорида (ПОЛИДАДМАХ)	а) изучение влияния фиксаторов с высокой плотностью катионных зарядов макромолекул на электрокинетический потенциал массы; б) изучение влияния видов и количества адсорбированных (зафиксированных) компонентов массы на механическую прочность бумаги;
2	Фиксатор катионный «Полиамин ССК», водный раствор сополимера диметиламинпропиламина и эпихлоргидрина	в) изучение влияния фиксаторов на качество подсеточной воды

В таблице 3 представлены синтетические химические продукты для повышения механической прочности и жесткости бумаги и картона.

Оба химических продукта «Ультрарез» синтезируются на заводе. Продукт для повышения прочности в сухом виде является собственной разработкой. Продукт совершенствуется под изменяющиеся условия применения и задачи придания прочности.

Наиболее распространенным продуктом для повышения механической прочности бумаги и картона, особенно макулатурных видов, является крахмал катионный. С 2015 г. предприятие «СКИФ Спешиал Кемикалз» начало выпуск для целлюлозно-бумажной промышленности крахмала катионного под торговой маркой «Динадин». Катионный крахмал выпускается по техническим условиям ТУ 9187-024-

88593806-2015 «Препарат для повышения физико-механических показателей бумаги и картона «Катионный крахмал Динадин».

Таблица 3 - Синтетические химические продукты для повышения прочности бумаги и картона в мокром и сухом виде

№ п/п	Название продукта и химическая основа	Направление научно-производственных работ
1	«Ультрарез», продукт для придания влагопрочности, химическая основа – полиаминполиамидэпихлоргидринный сополимер в виде водных растворов	а) изучение влияния продуктов «Ультрарез» на электрокинетический потенциал массы; б) изучение влияния совместного применения продуктов «Ультрарез» на электрокинетический потенциал массы, механическую прочность и жесткость бумаги и картона
2	«Ультрарез ДС», продукт для повышения прочности бумаги и картона в сухом виде, это водные растворы полиакриламидных сополимеров	

Планируется выпускать три марки катионного крахмала Динадин: – Динадин CS 537;
– Динадин CS 671;
– Динадин CS 910.

Характеристики марок крахмала представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Технические характеристики катионного крахмала Динадин

Наименование показателя	Нормы на марки крахмала Динадин		
	CS 537	CS 671	CS 910
Внешний вид	Однородный порошок		
Цвет	Белый. Допускается желтоватый оттенок.		
Запах	Свойственный данному виду крахмала, без постороннего запаха		
Массовая доля влаги, %	не более 18,0		
Степень замещения (катионизации) крахмала в расчете на сухое вещество крахмала, моль/моль	не менее 0,030	не менее 0,045	не менее 0,060
Водородный показатель, pH	4,5-9,0		

«Катионный крахмал Динадин» является производным нативного кукурузного крахмала горячего способа получения. Катионизацию крахмала проводят сухим способом в присутствии различных добавок и катионирующего агента. В качестве катионирующего агента используется четвертичный амин.

На текущем первом этапе осваивается технология катионирования крахмала марки Динадин CS 537 со степенью катионизации не менее 0,03, на втором и третьем этапе, соответственно, будут освоены

технологии катионирования крахмала Динадин CS 671 со степенью катионизации не менее 0,045 и Динадин CS 910 со степенью катионизации не менее 0,06. Предприятие будет постепенно наращивать мощности и к осени планируется выйти на проектную мощность первой очереди – 18 000 т/год. В дальнейшем планируется запустить вторую очередь – 18 000 т/год.

«Катионный крахмал Динадин» предназначен для повышения физико-механических показателей бумаги и картона при проклейке или добавлении в бумажную массу на основе целлюлозы или макулатуры в количестве 5-10 кг/т. Данный продукт применяется при проклейке бумажной массы в нейтральной или кислой среде. Продукт также способствует удержанию мелочи и улучшению обезвоживания бумажной массы.

В таблице 5 представлены химические продукты – биоциды, оптические отбеливатели и пеногасители.

Таблица 5 - Биоциды, оптические отбеливатели, пеногасители

№ п/п	Название продукта и химическая основа
1	Биоциды: «Ультрацид 50 МСТ» на основе соединений хлорометилизотиозолонов; «Ультрацид 330» на основе дибромонитрилопропионамида; «Ультрацид 500» на основе глутарового альдегида; «Ультрацид 12МВТ» на основе метиленбистиоцианата
2	Оптические отбеливатели: «Ультралайт МС», «Ультралайт ДМ», являются производными диамино-стильбендисульфокислот
3	Пеногаситель: «Диспфоам 592» - высокоэффективный продукт для снижения вспенивания массы и оборотной воды

Рассмотренные химические продукты в современной технологии составляют базовый комплекс для решения основных задач повышения качества продукции и экономической эффективности производства бумаги и картона.

Что касается инноваций ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» для бумаги и картона, то они основаны на углубленном изучении химии процессов применения химических продуктов в технологии.

В течение ряда лет ООО «СКИФ Спешиал Кемикалз» совместно с кафедрой «Технологии бумаги и картона» С.Пб.ГТУРП проводит исследования по влиянию сочетания катион- и анионоактивных полимеров на механические свойства бумаги и картона. При обработке разных частей волокна отдельно катионоактивным и анионоактивным полимером или последовательно этими полимерами с последующим

объединением масс, наблюдается повышение механических свойств бумаги и картона из, таким образом, подготовленной массы. При этом, для разных механических показателей повышение составляет от 20 до 40%.

Основным фактором повышения прочности является повышение межволоконных сил связи за счет электростатической составляющей [2].

Большой опыт работы с подавляющим количеством предприятий России показал необходимость индивидуального подхода к каждому акту применения химического продукта и выработки оптимальных условий максимально эффективного влияния на процесс. Проводимые в постоянном режиме исследования и опытно-промышленные испытания, являются комплексной работой, выполняемой с целью разработки и внедрения технологии высокопрочных бумажно-картонных материалов различного назначения на основе новых систем химических продуктов «СКИФ Спешиал Кемикалз». В плане достижения цели, разрабатываются новые прогрессивные схемы применения уже освоенных химических продуктов, разрабатываются и испытываются новые перспективные продукты, как, например, последние разработки - «Полиамин ССК, «Ультрасайз SP-312», катионный крахмал «Динадин».

ЛИТЕРАТУРА

1 Кожевников, С. Ю. Химия и технологии СКИФ для бумаги. Монография / С. Ю. Кожевников, И. Н. Ковернинский. Изд-во Сайменского университета прикладных наук, г. Иматра, Финляндия, 2010. 91 с.

2 Кожевников, С. Ю. Научные основы упрочнения бумаги при участии полимерполионных наночастиц / С. Ю. Кожевников, В. К. Дубовый //Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2010. – №10. – С.50-52.

УДК 676.2.01

В. Л. Колесников, проф., д-р техн. наук
v.kolesnikov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук
chornaya@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ТЕХНОЛОГИЯ БУМАГИ КАК КОГЕРЕНТНАЯ СИСТЕМА

Успеха в оперативном оптимальном управлении технологическими процессами производства бумаги и картона можно добиться лишь в том случае, если проблему рассматривать не на уровне отдельных стадий, а в их совокупности, как систему, состоящую из упо-

рядоченного множества взаимосвязанных материальными и информационными потоками технологических операций бумажно-картонного производства, действующих как одно целое.

Технология бумаги обладает всеми признаками самого сложного типа моделируемых систем. Во-первых, она состоит не из однотипных процессов и поэтому не обладает свойством аддитивности (в отличие, допустим, от набора одинаковых ткацких станков). Во-вторых, в системе присутствуют рециклы и байпасы, делающие зависимой работу каждого элемента от функционирования всех остальных. Следовательно, по структуре она должна быть отнесена к классу когерентных систем, обязывающему при изучении рассматривать все явления в их диалектической противоречивости, взаимосвязанности, цельности и единстве. В-третьих, работа системы имеет ярко выраженный динамический характер, в ее материальных потоках способны в процессе эксплуатации накапливаться такие компоненты и загрязнения, которые влияют на протекание принципиально важных процессов основной технологической линии. Накопление этих веществ в потоках приводит к необходимости закладывать в разрабатываемую модель принципы самообучения или самонастройки. Поэтому в алгоритм необходимо ввести оптимизирующий блок, в котором поступающая информация обрабатывается, и, в случае рассогласования фактической ситуации с заданными условиями, решается компромиссная задача оптимизации с выдачей необходимых управляющих импульсов на исполнительные механизмы и с учетом величины выбранного критерия, например, суммы энерготехнологических затрат.

Методическую основу оперативного оптимального управления можно успешно разработать, заменив реальное предприятие его адекватным виртуальным аналогом.

Структура модели когерентной системы производства бумаги и картона представлена на рис. 1.

В основу системной математической модели получения бумаги и картона целесообразно положить мультипликативный принцип расчета многокомпонентных материальных балансов технологической системы через любые заданные промежутки времени, например, через отрезок времени, равный времени выработки одной тонны продукции. Связь состава потоков с режимными параметрами осуществляет комплекс полиномиальных моделей, описывающих зависимость степени удержания каждого компонента бумажной массы в структуре бумажного полотна при отливе от степени помола, композиции, расходов полимера и коллоидно-химического регулятора, содержания сульфата алюминия в массе до введения в нее проклеивающих веществ и т. п.

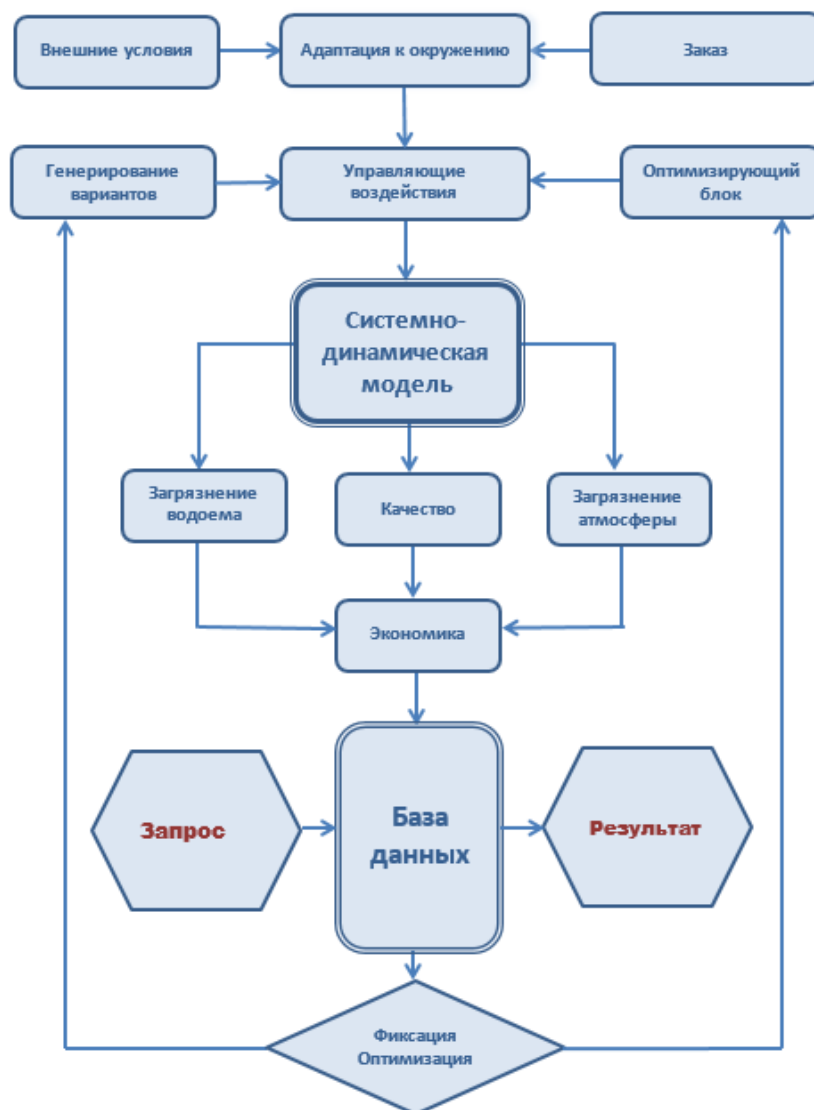


Рисунок 1 - Структура модели когерентной системы производства бумаги и картона

Зависимость свойств готовой продукции от состава материальных потоков описывает второй комплекс полиномиальных моделей. Таким образом, в одной системной математической модели объединяются расходные и режимные управляющие параметры с качеством готовой продукции, экономикой и экологией в условиях, псевродинамики.

Для формализации процедуры расчета материальных балансов в динамике все потоки закодированы в виде двухмерного массива с именем Q . Первой координате этого вектора присваиваются номера материальных потоков, под которыми они выступают в технологической схеме,

второй координате – цифровой индекс компонентов этих потоков.

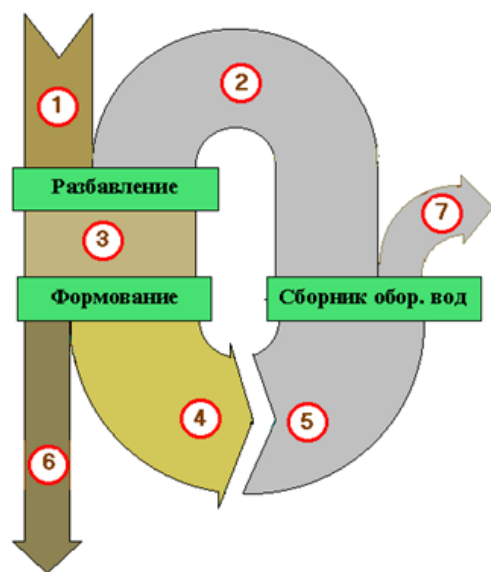


Рисунок 2 - Фрагмент технологической схемы

Разработанный мультипликативный принцип формализации работы системы в динамике удобно продемонстрировать на диаграммном фрагменте технологической схемы, представленном на рис. 2, где изображены семь материальных потоков, объединяющих три элемента технологической системы, в том числе разбавление массы в смесительном насосе, отлив бумажного полотна на сетке бумагоделательной машины и аккумуляция избыточной воды в сборнике регистровых вод. В первом цикле расчета полагаем, что запуск машины осуществляется на свежей воде, поэтому концентрации

потоков № 2, 4, 7 равны между собой и равны нулю. Но сразу же в потоке № 6 оказываются компоненты бумажной массы, не удержанные в структуре полотна на сетке машины, поэтому поток регистровой воды, поступающей в сборник искусственно, разорван и из него сделано два потока – № 6 и 7 (самостоятельные источники и стоки), равные по объему, но разные по концентрации. Зная механизм удержания всех компонентов массы в структуре сформированного полотна, можно рассчитать концентрацию потока № 6 уже на первом цикле работы программы с тем, чтобы на втором и последующих циклах переприваивать полученные значения концентрациям потоков № 2, 4, 7.

Корректируя в каждом цикле величину расхода сырья по простой пропорции, можно подстраивать систему таким образом, чтобы она на выходе давала значения близкие к 1000 кг. Поэтому масштабной единицей времени в разрабатываемой динамике будет выступать время выработки 1 т продукции. Эта величина будет осуществлять связь с реальным масштабом времени с учетом рабочей ширины машины, ее скорости и массы квадратного метра бумаги или элементарного слоя картона.

Когерентность системы иллюстрируется информационно-потокowym мультиграфом трехэлементного фрагмента технологической схемы рис. 3, где показана взаимосвязь («под отвертку») всех материальных и информационных потоков от режимных, управляющих, возмущающих и регламентированных переменных

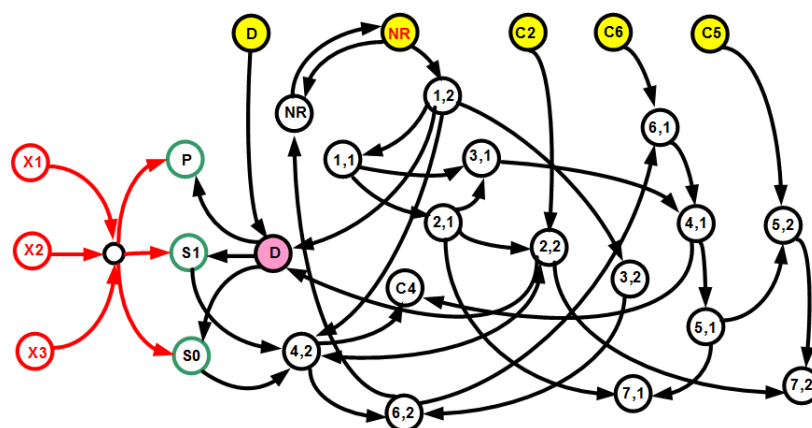


Рисунок 3 - Информационно-поточковый мультиграф трехэлементной системы

В настоящей статье описывается девятикомпонентная нумерация потоков. В каждом потоке определяются: общая масса, содержание сухих веществ, содержание волокнистых отходов, содержание солей натрия, кальция и алюминия, содержание полимера, содержание гидрофобизатора, содержание наполнителя.

Моделированию подвергается упрощенная технологическая схема (рис. 4), полученная после декомпозиции и агрегирования переменных. Она состоит из 18 элементов (стадий технологического процесса), связанных 42 материальными потоками.

Структурный анализ информационно-поточкового мультиграфа этой системы позволил определить места оптимального разрыва ветвей и последовательность обегания вершин.

Одной из основных производственных операций, связанных с использованием разнородного волокнистого сырья является упрочнение получаемых материалов.

Наиболее простой и эффективный способ получения листовых материалов типа бумаги или картона – применение полимерных связующих, которые могут обеспечить продукции новый комплекс ценных свойств. Многие полимеры не растворяются в воде и не плавятся при повышенной температуре. Поэтому их использование в технологии бумаги существенно затруднено. Интересным, универсальным и самым многотоннажным классом полимеров для этих целей являются водные дисперсии. Дисперсной фазой могут быть термопластичные и термореактивные смолы, а также все разновидности эластомеров, например, синтетические каучуковые латексы.

Наибольшей сложностью в использовании гидродисперсий упрочняющих добавок для бумаги и картона является их чувствитель-

ность к электролитам, одной из причин которой является неуравновешенность силовых полей граничных молекул дисперсной фазы.

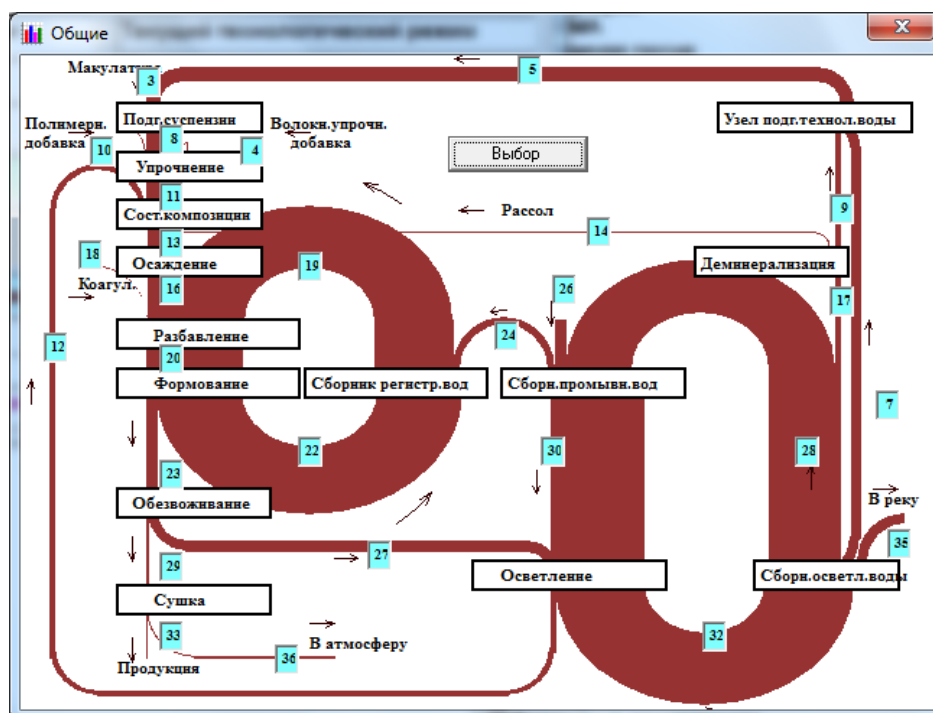


Рисунок 4 - Диаграмма материального баланса по общей массе всех потоков

Чтобы обеспечить агрегативную устойчивость гидродисперсий, в них добавляют поверхностно-активные вещества. В качестве коагулянтов чаще всего применяются растворимые соли многовалентных металлов типа сульфата алюминия, которые практически мгновенно и до конца реагируют с мылами. Если гидродисперсии упрочняющих добавок вводить в волокнистую суспензию, уже содержащую коагулянт, то осадок будет образовываться в момент соприкосновения двух жидкостей в виде крупных творогоподобных частиц. Крупные частицы осадка в структуре бумаги будут раздвигать волокна, и ослаблять межволоконные связи, ухудшая качество продукции.

Желаемой формой коагуляции при осаждении гидродисперсий в волокнистой массе является гетероадагуляция.

Первое условие обеспечения гетероадагуляции состоит в том, чтобы в межволоконной жидкости до введения упрочняющей добавки не содержалось электролитов.

Второе условие связано с оптимальной степенью насыщенности частиц дисперсной фазы поверхностно-активным веществом. Для оперативного ситуационного технологического управления предложено [1] использовать коллоидно-химические регуляторы (КХР), ко-

которые могут быть ионогенными, неионогенными и амфолитными полиэлектролитами с основными свойствами. В микрогетерогенной системе устанавливается лабильное адсорбционное равновесие между молекулами КХР, располагающимися на поверхностях частиц дисперсной фазы и волокон, а также в межволоконной и межглобулярной жидкости.

Выполнение первого условия может быть обеспечено извлечением солей из оборотной воды (деминерализацией). Для этого необходимо сформулировать и решить задачу максимизации степени водооборота при допустимых экологических нагрузках на окружающую среду и заданном уровне требований к качеству продукции.

Для выполнения второго условия необходимо исследовать и математически описать механизм коллоидно-химических взаимодействий компонентов в водно-волоконистых микрогетерогенных системах с разнородными, разновеликими, разнотенциальными и разноименно заряженными частицами.

Все процессы получения бумаги и картона оказываются существенно зависимыми от факторов внешнего окружения (погодных условий, ветрового режима, и, в первую очередь, от солевого состава речной воды). Следовательно, единственного, установленного на все времена оптимального технологического режима быть принципиально не может. Текущие обстоятельства вынуждают персонал вырабатывать ответную реакцию на изменения внешнего окружения, наощупь корректируя значения управляющих воздействий. Анализ накопленных данных позволяет выявить скрытые закономерности и вычислять, а не угадывать необходимые коррекции технологического режима.

Для описания коллоидно-химических процессов и определения предельного допустимого содержания электролитов при коагуляции гидродисперсий упрочняющих добавок в микрогетерогенной системе получены экспериментально-аналитические модели для вычисления констант скоростей сорбции молекул коллоидно-химического регулятора на каждом виде сорбентов. Приращение поверхности, занятой молекулами КХР на частицах дисперсной фазы при диффузионном и кинетическом контроле, определялось по уравнениям Файнермана.

Свойства различных волокнистых отходов при совместном воздействии упрочняющих добавок, коллоидно-химических регуляторов, перезаряжающих и сшивающих агентов математически описывались с использованием греко-латино-арабских гиперкубов первого порядка, совмещенных с факторными шкалами.

Информационное и математическое обеспечение осуществлялось на основе результатов наших многолетних исследований [2]. Для получения стохастических моделей показателей качества продукции строились информационные сети на базе ортогональных таблиц, получаемых с помощью проективных геометрий и полей Галуа, которые после проведения экспериментов трансформировались в таблично заданные функции. В качестве линеаризующих преобразующих соответствий использовались отрезки ряда Тейлора, бикубические сплайн-функции, интерполяционные полиномы Чебышева.

Условия проведения вычислительного эксперимента формировали три группы независимых переменных: случайные воздействия, композиционный состав по волокну, управляющие факторы. В качестве случайных воздействий в моделях представлены: содержание солей в речной воде, температура речной воды, pH речной воды, содержание сухих веществ в сырье, срок хранения сырья. Добавками к базовому волокну (беленая листовенная целлюлоза) служили макулатура, древесная масса, коротковолокнистые отходы от стрижки искусственного меха, вязкозные волокна, коллагеновые волокна. Управление технологическим процессом осуществляли: расход речной воды, расход полимера, степень помола волокна, концентрация при формовании, скорость бумажного полотна, расход наполнителя, расход гидрофобизатора, pH при коагуляции.

Результаты эксперимента оценивали десять параметров: прочность, пластичность (число двойных перегибов), влагопрочность, зольность, гидрофобность, впитывающая способность, сорность, загрязнение водоема, загрязнение атмосферы.

Мультипликативность алгоритма функционирования виртуального производственного комплекса позволила разработать интерфейс программного средства Virtual_Complex в виде рабочего места технолога (рис. 5) с пультом управления, где представлена мнемоническая схема материальных и информационных потоков комплекса. Управление осуществляется путем изменения значений главных факторов с помощью активных элементов схемы в виде ползунков. Адаптация к внешнему окружению при запуске комплекса осуществляется настройками текстовых полей диалоговых окон. Имеется возможность имитировать работу в полноводие и засуху, в зимних и летних условиях, использовать речную воду с различным солевым составом.

Разработанная модель когерентной технологической системы, имитирующая все основные особенности функционирования реаль-

ных предприятий, позволяет планировать и осуществлять беспрецедентные вычислительные эксперименты.

Во-первых, виртуальный производственный комплекс можно использовать как источник информации для моделирования производственных процессов путем реализации активных экспериментов, планы которых могут быть получены с помощью современных методов построения информационных сетей.

Во-вторых, программные возможности компьютерного средства позволяют вычислить оптимальные условия получения продукции с заданным комплексом свойств.

В-третьих, визуализация моделей качества продукции позволяет осуществить количественный анализ условий и результатов производственной деятельности предприятия с поддержкой принятия управленческих решений и оценкой инвестиционных потребностей.

В-четвертых, поскольку предприятие реагирует на случайные изменения пяти параметров внешнего окружения и управляется одиннадцатью оперативными факторами, то все независимые переменные, как параметры окружения, так и управляющие воздействия могут изменяться осмысленным или случайным образом. Системно-динамическая позволяет вычислять и заносить в накапливающуюся базу данных условия и результаты функционирования этого виртуального предприятия за длительный срок наблюдений. Формируемая таким образом база данных необыкновенно большой размерности содержит в себе информацию о том, как получались образцы бумаги с различным сочетанием свойств. Сочетания построчных значений показателей качества в базе данных могут соответствовать требованиям не только ассортимента продукции действующих предприятий, но и указывать на перспективность выпуска продукции с принципиально новыми свойствами.

Для количественного описания качественных оценок используется функция принадлежности [3]. Функция принадлежности – это некоторая не вероятностная субъективная мера нечеткости, изменяющаяся в пределах от нуля до единицы. Лингвистическая переменная отличается от числовой переменной тем, что ее значениями являются не числа, а слова или предложения в естественном или формальном языке. Преобразование натуральных значений признака в соответствующие значения функции принадлежности носит название фазификации. Обратная операция называется дефазификацией.

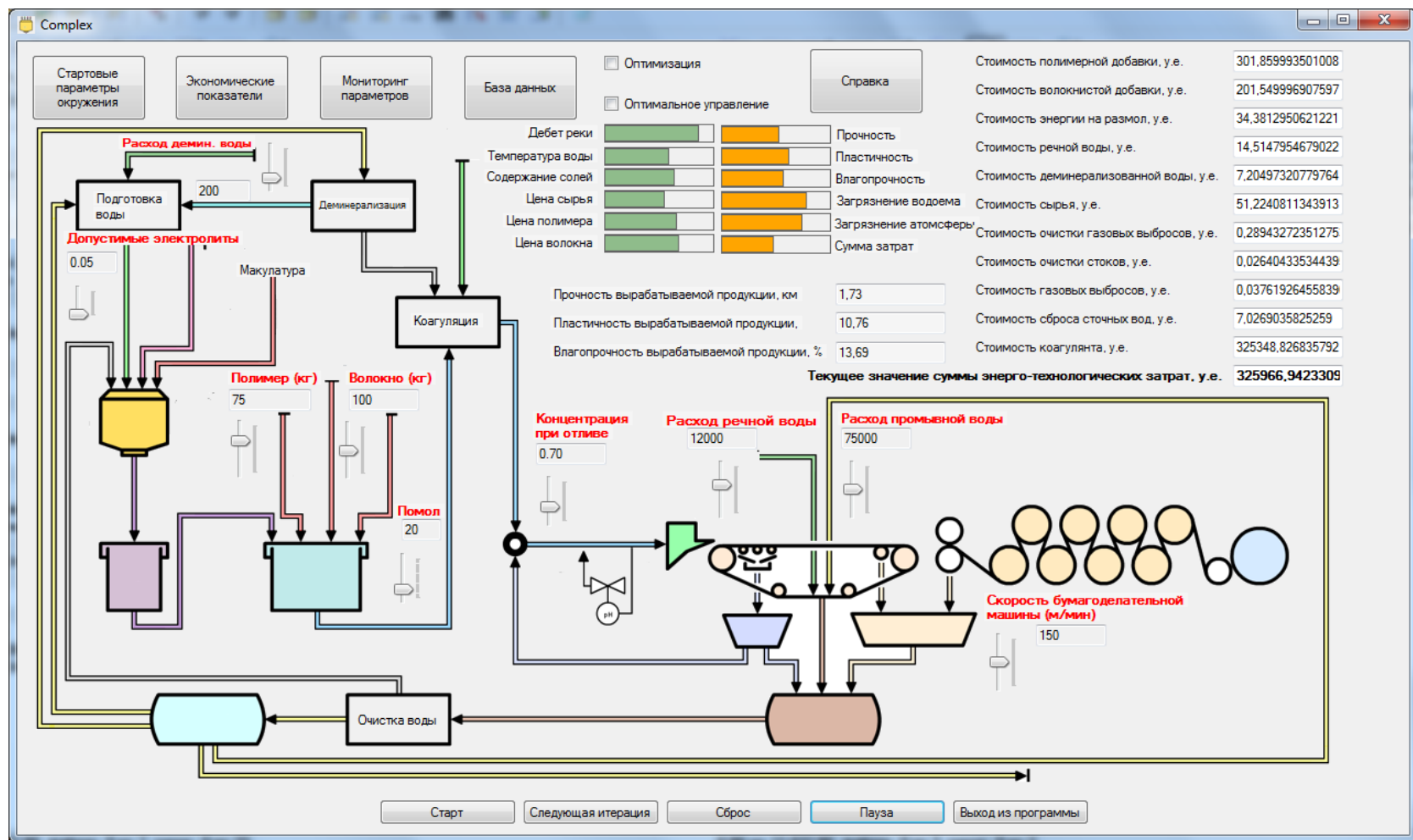


Рисунок 5 - Интерфейс программного средства в виде рабочего места технолога виртуального производственного комплекса

На рис. 6 представлен интерфейс разработанной программы FUZZY и в качестве примера показана формализация требований к качеству салфеточной бумаги из макулатуры, характерного вида продукции для индустрии Республики Беларусь.

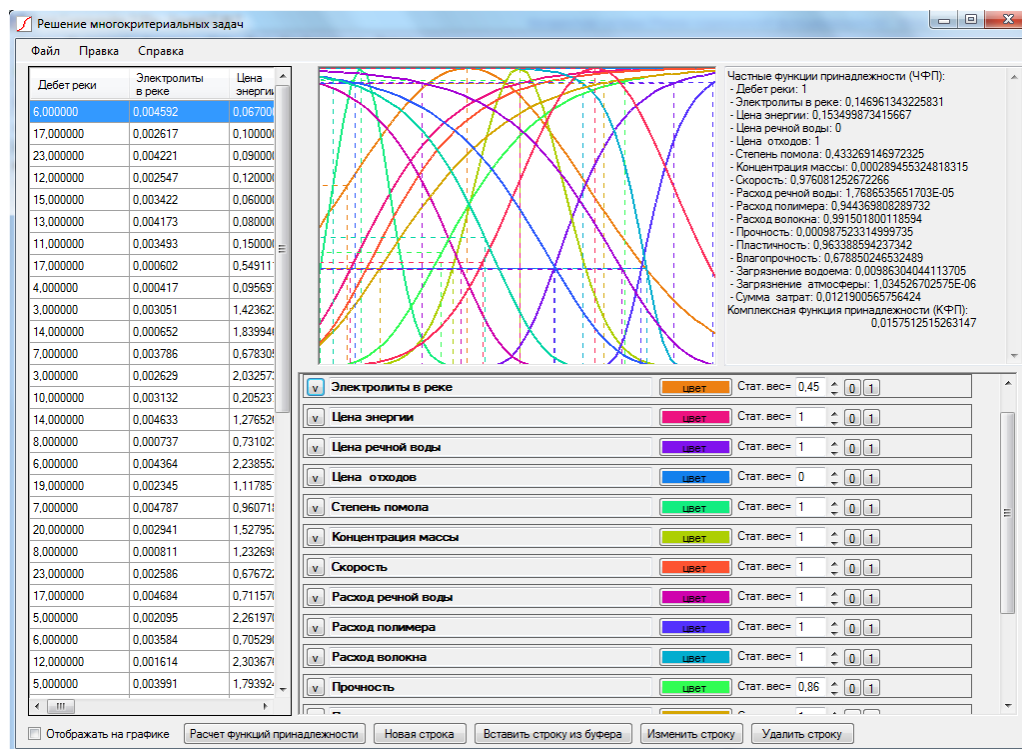


Рисунок 6 - Математико-графический образ требований к качеству бумаги

Гибкость программы позволяет из тысяч вариантов технологических режимов, сформированных программой Virtual_Complex, выявить лучшее сочетание значений управляющих факторов для избранных условий, например, содержания солей в речной воде в периоды половодья и засухи, для летних и зимних температур.

База данных и программное средство Fuzzy не предназначены для немедленного внедрения на любом предприятии и ревизии действующих технологических режимов. Главным достоинством работы мы считаем ее смысловую и методическую составляющие, демонстрирующие возможность адаптации производства к внешнему окружению, а целевое наполнение базы данных в любой отрасли может обозначить новые направления поиска оригинальных решений в удовлетворении потребностей различных категорий населения и обрести уверенность в конкурентной борьбе.

ЛИТЕРАТУРА

1 Колесников, В. Л. Оптимальное управление процессом канифольной проклейки бумаги в массе с использованием коллоидно-

химического регулятора / В. Л. Колесников, В. С. Малыгин // Известия вузов: Лесной журнал. – Вып. 1, 1978, С. 110–113.

2 Колесников, В. Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций / В. Л. Колесников – Мн.: БГТУ, 2004. – 242 с.

3 Колесников, В. Л. Системный анализ производственных процессов в полиграфии / В. Л. Колесников. – Мн.: БГТУ, 2011. – 360 с.

УДК 676.017.2

Я. В. Казаков, доц., д-р техн. наук;
Д. Г. Чухчин, доц., канд. техн. наук;
И. В. Лебедев, асп.; М. А. Архилин, асп.;
К. А. Романенко, магистрант

j.kazakov@narfu.ru (С(А)ФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

**ПРИМЕНЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИЗА
ПОВЕРХНОСТИ ВОЛОКНА ПРИ ХАРАКТЕРИСТИКЕ
БУМАГООБРАЗУЮЩИХ СВОЙСТВ ТЕХНИЧЕСКОЙ
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ**

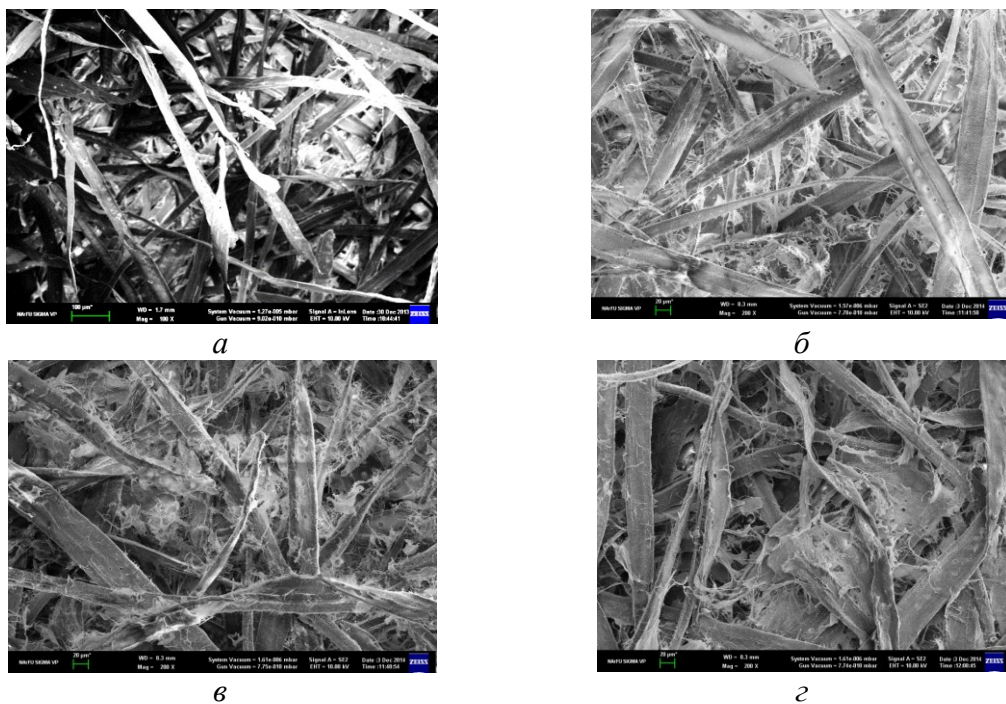
При изучении формирования бумагообразующих свойств волокон в ходе изготовления волокнистого целлюлозного материала ключевым моментом является получение количественной и качественной информации о состоянии поверхности волокон. Поверхность волокон определяет силы взаимодействия волокна с компонентами бумажной массы и оказывает определяющее влияние на процессы формирования волокнистой структуры на сетке БДМ, а также механические свойства и деформационное поведение образцов. Получение новой информации о поверхности волокна является важным шагом при совершенствовании технологии переработки растительного сырья при получении бумаги и картона. В качестве количественного критерия принимается величина удельной поверхности [1], которая увеличивается в процессе удаления лигнина и, в большей степени, при механическом воздействии – размоле. Определение величины удельной поверхности растительных волокон является одним из важных элементов исследований [4].

В эксперименте использовали лабораторные отливки хвойной сульфатной беленой целлюлозы (не содержащей остаточного лигнина), а также небеленой целлюлозы с высоким и низким содержанием лигнина (число Каппа 51,9 и 25,4), изготовленные на листоотливном аппарате BBS-2 (Estanit) типа Rapid-Ketten¹. Из размолотой до 16, 20, 30 и 60-ШР на мельнице Йокро¹ целлюлозы были изготовлены и испытаны стандартные отливки с массой 75 г/м². Для исследования поверхности образцов пробы отбирали в виде влажной отливки, снятой с

сетки листоотливного аппарата, с двух сторон покрытой фильтровальным картоном. Влажные образцы подвергали криофиксации (помещались в сосуд с жидким азотом), и высушивали методом лиофильной сушки на установке Labconco (FreeZone 2,5 L) [2, 3, 4].

Электронные фотографии поверхности образцов выполнены на сканирующем электронном микроскопе ZEISS «SIGMA VP»² (детектор InLens, ускоряющее напряжение 10 кВ). Для улучшения качества снимков образцы покрывали золотопалладиевым слоем толщиной 5 нм с помощью напылительной установки Q150T ES (Quorum)².

В отличие от образцов, высушенных стандартным способом в сушильной камере листоотливного аппарата, при лиофильном высушивании волокна сохраняют объемную структуру и зафиксированы в состоянии, характерном для этапа изготовления бумаги – формирования бумажного полотна из размолотой целлюлозы [2, 3]. Лиофильно высушенный лист имеет рыхлую структуру, на волокнах наблюдаются фрагменты первичной стенки P и микрофибриллы, образовавшиеся за счет расщепления слоя S_1 клеточной стенки, и, благодаря криофиксации, незадействованных в межволоконных связях. На рис. 1 представлены примеры микрофотографий лиофильно высушенных образцов с числом Каппа 25,4 с различной степенью помола.



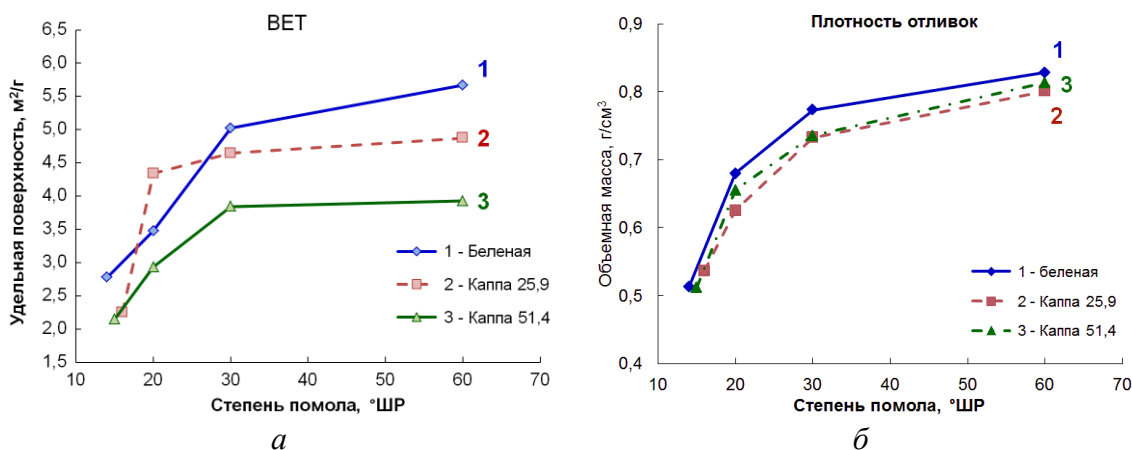
$a - 16^\circ\text{ШР}; б - 20^\circ\text{ШР}; в - 30^\circ\text{ШР}; г - 60^\circ\text{ШР}$

Рисунок 1 - Микрофотографии поверхности образцов хвойной небеленой сульфатной целлюлозы с числом Каппа 25,4 (получены на электронном микроскопе Zeiss SIGMA VP²)

На микрофотографиях четко прослеживается увеличение общей поверхности волокон при размоле. Количественные данные получены

с помощью автоматического анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp [1]. Анализ данных показал, что наилучшие результаты дает расчет удельной площади поверхности по методу Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) [1, 4], а величина удельной поверхности растет в процессе размола, рис. 2 а. Установлено, что содержание лигнина определяет скорость развития поверхности в процессе размола, которая на начальном этапе выше для небеленой целлюлозы с низким содержанием лигнина (25,4 ед.Каппа), за счет разрушения наружных слоев клеточной стенки, ослабленных в процессе делигнификации, на короткие фрагменты, а при глубоком размоле – для беленой целлюлозы за счет продольного отщепления микрофибрилл.

Зависимости изменения поверхности волокон в процессе размола соответствуют изменению величины межволоконных сил связи (по Иванову) и объемной массы отливок (рис. 2 б), которые во многом определяют деформационные и прочностные свойства технической целлюлозы, и подтверждают существование тесной зависимости между величиной поверхности волокон и упругими свойствами материала. Коэффициенты парной корреляции (r) величины поверхности



а – удельная поверхность по БЭТ; б – объемная масса отливок
Рисунок 2 - Изменение свойств образцов сульфатной хвойной небеленой целлюлозы в процессе размола

(по БЭТ) и бумагообразующих свойствами целлюлозы составляют: для межволоконных сил связи (по Иванову) $r = 0,69$; для объемной массы $r = 0,83$; для индекса жесткости при растяжении TSI $r = 0,82$; для начального модуля упругости $r = 0,83$; для модуля упругости в области предразрушения $r = 0,51$; для разрывной длины $r = 0,76$; для деформации разрушения $r = 0,76$; для работы разрушения $r = 0,83$; для жесткости при изгибе $r = -0,07$.

Выводы по работе:

1) Для количественной оценки поверхности целлюлозных волокон целесообразно использование методики с применением криофиксации и лиофилизации влажных отливок, и последующим анализом на анализаторе удельной поверхности и пористости ASAP.

2) Визуально фиксируемое увеличение поверхности при размоле технической целлюлозы подтверждено количественно: от 2 м²/г для целлюлозы после розпуска до 4...6 м²/г после размол до 60°ШР, причем основной рост поверхности наблюдается при размол до 30°ШР. При этом удаление лигнина из целлюлозы способствует более интенсивному развитию поверхности при размолу.

3) По результатам корреляционного анализа установлена связь между состоянием поверхности волокна и бумагообразующими свойствами сульфатной хвойной небеленой целлюлозы ($r = 0,69...0,83$).

¹Работа выполнена в инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» (Северный (Арктический) федеральный университет имени М.В. Ломоносова) при финансовой поддержке Минобрнауки России»

²Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» (САФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки РФ
(Уникальный идентификатор работ RFMEFI59414X0004)

ЛИТЕРАТУРА

1 Технология углеродных адсорбентов. Физико-химический анализ активных углей: учеб. пособие к лабор. практикуму / М.Г. Белецкая, Н.И. Богданович, Н.А. Макаревич; Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова. Архангельск: САФУ, 2015. 96 с.

2 Казаков Я. В., Чухчин Д. Г. Изучение формирования структуры целлюлозных волокнистых материалов с применением криофиксации и лиофилизации // В сб. «Проблемы механики целлюлозно-бумажных материалов»: матер. II Междун. науч.-техн. конф. // Архангельск; Северн. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2013. С. 56–63.

3 Казаков Я. В., Чухчин Д. Г., Лебедев И. В. Визуальный анализ развития поверхности целлюлозных волокон при размолу полуфабрикатов. / В сб. «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья»: матер. VI Всерос. конфер. 22-24 апреля 2014 г. Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2014. С. 27–29.

4 Казаков Я.В., Лебедев И.В., Чухчин Д.Г., Романенко К.А. Количественная характеристика изменения поверхности волокон хвойной целлюлозы в процессе размолу / В сб. «Физикохимия растительных полимеров» Материалы VI междун. конфер. 22-25 июня 2015 г. Сев. (Арктич.) федер. ун-т им. М.В. Ломоносова; Ин-т экол. Проблем Севера УрО РАН. Архангельск, САФУ, 2015. – С. 120–124.

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук
chornaya@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

В. Л. Колесников, проф., д-р техн. наук
v.kolesnikov@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

Н. В. Жолнерович, к-т техн. наук
zholnerovich@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА И ВНЕДРЕНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ БУМАГИ И КАРТОНА С ПОВЫШЕННЫМИ ГИДРОФОБНОСТЬЮ И ПРОЧНОСТЬЮ

Бумага и картон с повышенными гидрофобностью и прочностью относятся к многотоннажным видам продукции. Существующая технология их получения основана на использовании не только разнообразного волокнистого сырья (целлюлозы небеленой и беленой, полученной из хвойных и лиственных пород древесины, макулатуры групп А, Б и В и их смесей, но и химических веществ (гидрофобизирующих, упрочняющих, электролитов, катионных полиэлектролитов и др.).

Для повышения гидрофобности и прочности бумаги и картона, как правило, увеличивают содержание в бумажной массе функциональных химических веществ, частицы которых имеют отрицательный дзета-потенциал. Для повышения их заряда используют положительно заряженные гидроксосоединения алюминия, добавляемых с раствором электролита. Процессы гидрофобизации и упрочнения в бумажной массе протекают, по нашему мнению [1], в режиме гомокоагуляции, при котором образовавшиеся коагуляты (агломераты) являются, во-первых, неоднородными и крупнодисперсными (размер изменяется от 2300 до 7000 нм) и, во-вторых, их дзета-потенциал находится в области критических значений (от -20 до $+20$ мВ). Они формируются не в первой, а второй области электролитной коагуляции, когда соотношение гидрофобизирующее вещество : электролит составляет в среднем 1 : 3,0 при проклейке целлюлозной массы и возрастает до 1 : 4,5 и более при проклейке макулатурной массы. Присутствие в бумажной массе отрицательно заряженных частиц упрочняющего вещества требует дополнительных затрат электролита.

К основным недостаткам существующей технологии получения бумаги и картона с повышенными гидрофобностью и прочностью относится то, что образовавшиеся коагуляты не способны равномерно распределяться и прочно фиксироваться на поверхности волокон; этот негативный процесс заметно усиливается при замене первичных (целлюлозных) волокон на вторичные (макулатурные). В то же время известно [2], что катионные полиэлектролиты способны улучшать прочность бумаги и картона; однако их использование должно учитывать

особенности функционирования химико-технологической системы и состав бумажной массы. При этом они, по нашему мнению [3], способствуют дальнейшему нежелательному агрегированию (укрупнению) присутствующих в бумажной массе коагулятов, что только провоцирует протекание процессов гидрофобизации и упрочнения в режиме гомокоагуляции.

Поскольку процессы гидрофобизации и упрочнения в бумажной массе являются конкурирующими, то существующая технология базируется на «подборе» соотношения используемых функциональных веществ, при которых обеспечивается одновременное повышение гидрофобности и прочности бумаги и картона. Конечным технологическим решением является, как правило, вынужденное повышение содержания гидрофобизирующих и упрочняющих веществ в композиции бумажной массы, что увеличивает материальные затраты на получение высококачественных видов бумаги и картона.

Поэтому разработка ресурсосберегающей технологии получения бумаги и картона с повышенными гидрофобностью и прочностью представляет научный и практический интерес, что обуславливает актуальность настоящей работы.

Предложенное нами концептуальное развитие теории и технологии получения клееных видов бумаги и картона [4, 5] позволило сместить процесс гидрофобизации из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц. Такие частицы в отличие от коагулятов (агломератов), полученных во второй области электролитной коагуляции, получают путем дезагрегирования (пептизации) коагулятов (имеют размер не более 2000 нм), образовавшихся в первой области коагуляции, когда соотношение гидрофобизирующее вещество : электролит не превышает 1 : 0,82 при проклейке целлюлозной массы и 1 : 1,25 при проклейке макулатурной массы. Для дезагрегирования пептизирующихся коагулятов необходимо обеспечить последующее добавление в бумажную массу строго определенного количества электролита (не более 1 : 0,30) или катионного полиэлектролита (не более 1 : 0,01).

Образовавшиеся пептизированные частицы имеют размер не более 220 нм, что максимально приближается к размерам частиц дисперсной фазы, присутствующих в исходных эмульсиях (дисперсиях) функциональных веществ, и дзета-потенциал от +30 до +75 мВ в зависимости от вида пептизатора [3]. Роль последнего могут выполнять гексаакваалюминиевые катионы, вводимые в бумажную массу с раствором электролита (сульфата алюминия), или катионные полиэлектролиты (например, слабоосновные (полиамидполиаминэпихлоргидриновый полимер (ППЭС) и др.) и сильноосновные (полидиметилди-

аллидаммоний хлорид (ПДМДААХ), сополимер акриламида с метилхлоридом диметиламинопропилакриламида (СА МХ ДМАПА) и др.)). Однако в научной литературе до настоящего времени основное внимание уделялось преимущественно упрочняющему, структурообразующему и флокулирующему действию катионных полиэлектролитов и не рассматривалась возможность их участия в процессе пептизации коагулятов.

Нами доказано [1, 3], что мелкодисперсные положительно заряженные пептизированные частицы функциональных веществ способны равномерно распределяться монослоем на отрицательно заряженной поверхности волокон, не препятствуя образованию межволоконных связей, которые, в свою очередь, дополнительно улучшают прочность бумаги и картона.

Электростатическое взаимодействие между волокнами и пептизированными частицами усиливается при повышении дзета-потенциала последних до максимально возможных значений (+75 мВ). Для пептизации коагулятов целесообразно заменить электролит (сульфат алюминия) на катионный полиэлектролит (ППЭС, ПДМДААХ, СА МХ ДМПА и др.). Степень удержания пептизированных частиц, полученных в присутствии электролита, в структуре бумаги и картона повышается от 55–60 до 87–90%, а полученных в присутствии катионного полиэлектролита, – до 96–98%.

О протекании процесса пептизации коагулятов свидетельствуют следующие факты: во-первых, скорость коагуляции уменьшается от максимальных значений ($1,7 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$) до нуля и, во-вторых, средний диаметр пептизированных частиц является минимальным (не более 220 нм). Расчеты, проведенные нами по методике С. С. Воюцкого, показали, что удельная энергия взаимодействия пептизированных частиц ($-U(h_0)$) не превышает 10 мДж/м^2 , что не противоречит современной теории Дерягина–Ландау–Фервея–Овербека (теория ДЛФО).

Разработанная технология гидрофобизации и упрочнения бумаги и картона включает три основные стадии. *На первой стадии* в бумажную массу, содержащую отрицательно заряженные частицы дисперсной фазы гидрофобизирующего и упрочняющего вещества, вводится такое количество электролита с требуемым содержанием в нем положительно заряженных гидроксосоединений алюминия, при котором образовавшиеся коагуломы после агрегирования формируют коагуляты (размером не более 2000 нм), способные к пептизации. *На второй стадии* происходит пептизация коагулятов в присутствии строго определенного количества ионов-пептизаторов; образовавшиеся новые комплексы представляют собой мелкодисперсные и положительно заряженные пептизированные частицы. *На третьей стадии*

происходит гетероадагуляция пептизированных частиц на поверхности волокон. Поэтому протекание процессов гидрофобизации и упрочнения в режиме гетероадагуляции пептизированных частиц сопровождается повышением гидрофобности и прочности бумаги и картона на 20–25 и 18–23% соответственно. Содержание гидрофобизирующих и упрочняющих веществ в бумажной массе по сравнению с существующей технологией уменьшается на 20–40 и 15–20% соответственно, а электролита – сокращается в 1,5–4,0 раза. Расход катионного полиэлектролита не превышает 0,1 кг/т.

Проведенные на ведущих предприятиях целлюлозно-бумажной промышленности (РБ – 4, Украина – 1) расширенные испытания разработанной ресурсосберегающей технологии подтвердили результаты исследования и достигаемые эффекты по экономии используемых химических веществ, что позволило повысить конкурентоспособность производимой продукции и уменьшить ее себестоимость.

Таким образом, смещение процессов гидрофобизации и упрочнения из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции пептизированных частиц позволяет повысить гидрофобность и прочность бумаги картона и значительно уменьшить расходы применяемых химических веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона : монография / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2003.

2 Запольский, А. К. Коагулянты и флокулянты / А. К. Запольский, А. А. Баран. – Л.: Химия, 1987.

3 Черная, Н. В. Особенности проклейки макулатурной массы в нейтральной среде в присутствии сильноосновного катионного полиэлектролита / Н. В. Черная // Материалы. Технологии. Инструменты: междунар. науч.-техн. журн. – Гомель: ИМНС НАН Беларуси, 2006. – Т. 11, № 1. – С. 93–96.

4 Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона : монография / Н. В. Черная. – Минск: БГТУ, 2009.

5 Колесников, В. Л. Бумага и картон из волокнисто-полимерных композиций / В. Л. Колесников. – Минск: БГТУ, 2004.

Э. О. Салминен, проф., канд. техн. наук

А. А. Борозна, доц., канд. техн. наук
3349280@mail.ru (СПбГЛТУ)

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук
chornaya@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

М. В. Симоненков, асп.; И. В. Бачериков, асп.
(СПбГЛТУ)

СОЗДАНИЕ СИСТЕМЫ МОНИТОРИНГА ПЕРЕМЕЩЕНИЯ И ПОШТУЧНОЙ АВТОМАТИЧЕСКОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ КРУГЛЫХ ЛЕСОМАТЕРИАЛОВ В ЦЕПИ ПОСТАВОК

На основании Федерального закона Российской Федерации от 28 декабря 2013 г. №415-ФЗ «О внесении изменений в Лесной кодекс Российской Федерации и Кодекс Российской Федерации об административных правонарушениях» профильными ведомствами были подготовлены изменения в нормативно-правовых актах Российской Федерации, которые вступили в силу 1 февраля 2014 г.

В соответствии с законом 415-ФЗ были внесены изменения в Лесной Кодекс РФ, в котором появились новые главы, касающиеся создания единой государственной автоматизированной информационной системы (ЕГАИС) учета древесины и сделок с ней, введения новых правил учета и маркировки древесины и введения новых требований к транспортировке древесины и учету сделок с ней. ФЗ вводит обязательность учета всей срубленной древесины, наличия документов, подтверждающих законность заготовленной древесины, выполнение всех мероприятий по охране природы и воспроизводству лесов, сопроводительного документа при транспортировке древесины любым видом транспорта, маркировки древесины ценных лесных пород и декларирования сделок с древесиной в ЕГАИС.

Использование комплексов харвестер + форвардер, оснащенных системами интеллектуального управления и глобального позиционирования, на заготовке КЛМ позволяет получать объективную информацию о каждом заготовленном сортименте. Но применение систем глобального позиционирования на лесовозных автопоездах – лишь групповые характеристики перевозимых грузов. Таким образом необходимая индивидуальная информация о сортиментах заменяется групповой уже на этапе вывозки с лесосеки.

Цель данной статьи разработать научные основы для создания такой системы за счет выбора перспективных технологических средств идентификации, приведения требований для их применения в

лесной промышленности, обоснования способа, заложенного в основу системы, описания архитектуры перспективной системы.

Разработка способа и системы мониторинга перемещения круглых лесоматериалов с их поштучной автоматической идентификацией в цепи поставок на внутреннем и международном рынках основана на результатах анализа применимости существующих технических средств идентификации круглых лесоматериалов [1]. Проведен обзор перспективных технических средств идентификации грузов потенциально применимых в лесной промышленности. По результатам обзора за основу способа и системы была выбрана технология радиочастотной идентификации на поверхностно-акустических волнах. Основываясь на текущем уровне техники разработаны способ и описание системы мониторинга перемещения круглых лесоматериалов с их поштучной автоматической идентификацией в цепи поставок.

Выбор технических средств идентификации круглых лесоматериалов. Основываясь на условиях современного лесопромышленного комплекса РФ составлены особые требования, предъявляемые к техническим средствам идентификации (средствам маркировки) круглых лесоматериалов.

- Метки должны содержать уникальный идентификационный код для связи индивидуальных сортиментов и их характеристик в базе данных, для осуществления автоматической идентификации (подтверждения легальности заготовки).
- Необходимо обеспечить возможность нанесения метки на поверхность торцевого среза сортимента, с помощью автоматического устройства, смонтированного на харвестерную головку.
- Необходимо обеспечить возможность дистанционного считывания хранимой в метке информации на выбранных участках цепи поставок сортиментов.
- Дальность считывания должна превышать 1 м в идеале составлять 5 м.
- Надежность считывания информации должна приближаться к 100%.
- Метки должны выдерживать тяжелые рабочие условия, такие как грязь, снег, дождь, вода, механические воздействия, оставаясь нанесенными и читаемыми.
- Метки должны либо быть безвредными для процесса варки целлюлозы, либо легко снимаемыми.

Существует технология радиочастотной идентификации, показавшая себя надежной при использовании в тяжелых производственных условиях, таких как высокие и низкие температуры. Данная тех-

нология основана на применении пассивных радиочастотных идентификационных меток на поверхностных акустических волнах (РИМ-ПАВ).

Конструкция ПАВ метки (рис. 1) состоит из пьезоэлектрической подложки, встречно-штыревого преобразователя (ВШП), системы отражателей и антенны. Электромагнитный сигнал, принятый антенной метки, с помощью ВШП преобразуется в ПАВ. ПАВ распространяется по пьезоэлектрической подложке до системы отражателей, которые находятся на различном расстоянии от ВШП, так что отраженные сигналы возвращаются на ВШП в различные моменты времени. ВШП преобразует акустическую волну в электромагнитную, которая излучается антенной метки.

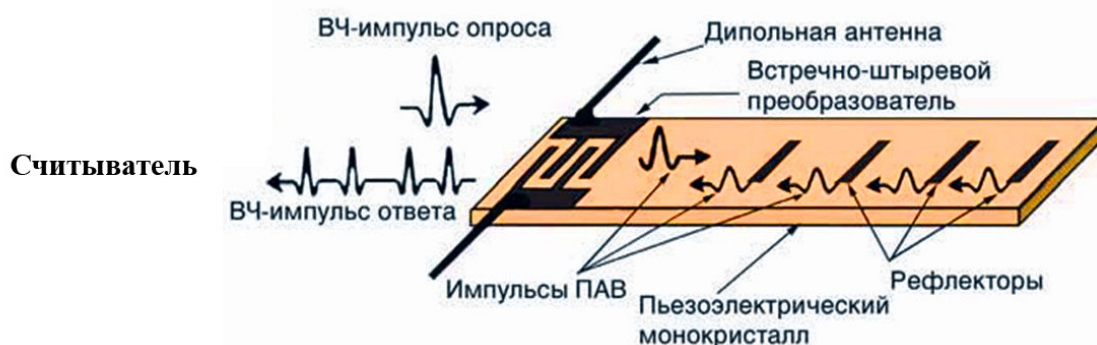


Рисунок 1 - Принцип действия транспондера на ПАВ

ПАВ метки действительно пассивные устройства, которые работают на любом уровне сигнала (даже очень низком) до тех пор, пока ответный сигнал, принимаемый считывателем достаточен, для принятия данных. Минимальный сигнал, требуемый в транспондере для считывания на большом расстоянии, составляет долю микроватта. Из-за этого физического свойства, ПАВ РЧИД считыватели могут часто использовать очень малую мощность передачи.

Научно-практический интерес вызывает разработка способа и системы мониторинга перемещения лесных грузов в цепи поставок способных работать в любых погодных условиях, сметками, размеры которых позволят создать автоматическое устройство маркировки, которое не будет значительно снижать производительность раскряжевки хлыста ВСРМ [2]. При разработке такого способа за основу была взята существующая технология радиочастотной идентификации на ПАВ. Техническая задача автоматического контроля легальности заготовки круглых лесоматериалов в цепи поставок рассматривается как дополнительная.

Способ разработан для лесопользователей, заготавливающих с помощью системы машин харвестер + форвардер, на вывозке исполь-

зующих лесовозные автопоезда с гидроманипуляторами, а на терминалах передвижные краны.

Сущность способа: при раскряжевке хлыстов харвестер с помощью маркировочного оборудования, установленного на захватно-срезающее устройство, автоматически размещает РЧИД ПАВ метку с уникальным и деидентификационным кодом на торец каждого заготовленного КЛМ. На участках цепи поставок: лесные машины с помощью дополнительного оборудования считывают ИК метки, ассоциируют ее с дополнительной информацией, получаемой в момент выполнения операций с промаркированным КЛМ, передают ИК метки и ассоциированную с ним информацию в базу данных, в которой обрабатывают полученную информацию, при необходимости получают информацию о КЛМ из базы данных..

Для реализации способа необходимо создание информационно-коммуникационной технологии (системы мониторинга), необходимой для хранения и передачи данных, для обеспечения эффективного использования собранной информации различными субъектами в цепи поставок. Пример такой технологии представлен на рис. 2.

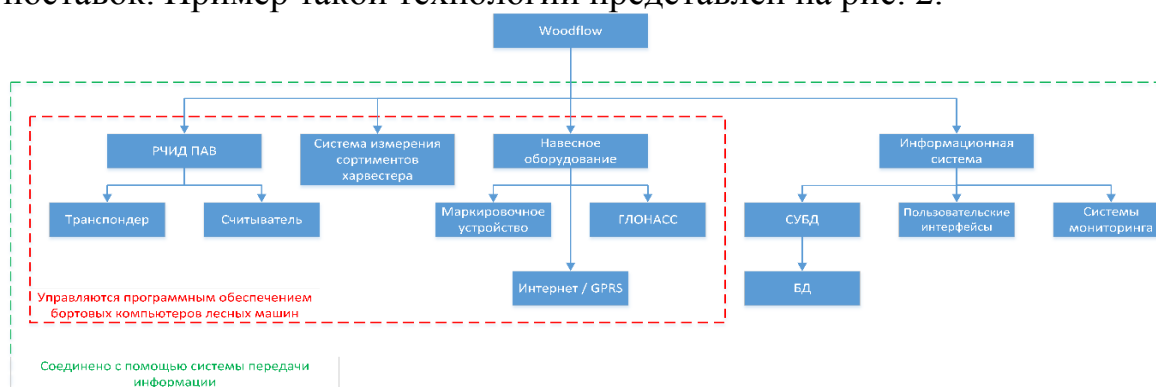


Рисунок 2 - Архитектура ИКТ

Архитектурно ИКТ состоит из: РЧИД ПАВ транспондеров с уникальными ИК для маркировки оригинальных КЛМ, РЧИД СВЧ считывателей для наблюдения за перемещением промаркированных КЛМ, программного обеспечения внешних устройств управления РЧИД ПАВ системой для регистрации ИК меток КЛМ, получения и ассоциирования дополнительной информации с ИК меток КЛМ, передачи информации в БД мониторинга, получения информации из БД мониторинга, источников дополнительной информации для передачи дополнительной информации в ПО внешних устройств управления РЧИД ПАВ системой, системы передачи информации (СПИ), предназначенной для связи пользовательских интерфейсов, баз данных и систем мониторинга с бортовыми компьютерами лесных машин и между собой, баз данных и систем мониторинга для анализа и использо-

вания информации мониторинга, пользовательских интерфейсов для предоставления информации в необходимом формате пользователю. Источниками дополнительной информации являются механические и программные средства ВСРМ, а также модули ГЛОНАСС. Между архитектурными элементами данные передаются с помощью соответствующих интерфейсов.

Использование данного способа позволит повысить эффективность управления транспортно-технологическими схемами перемещения круглых лесоматериалов в цепи поставок, а также повысить объективность контроля и сократить сроки определения легальности заготовки круглых лесоматериалов. Используемая в способе технология ПАВ РЧИД вкупе с ИКТ дадут возможность пользователям не проводить инвентаризацию участков цепи поставок, оперативно принимать решения, полагаясь на достоверную информацию мониторинга.

ЛИТЕРАТУРА

1 Mstislav Simonenkov, Ivan Bacherikov, Ero Salminen, Svetlana Dabezha, Tracking Technologies for Automatic Identification of Individual Timber Products. Forthcoming in Croatian Journal of Forest Engineering.

2 Симоненков М., Салминен Э., Бачериков И. Заявка на патент РФ номер 2015102873 «Способ мониторинга перемещения и автоматического контроля легальности заготовки круглых лесоматериалов в цепи поставок» 2015.

УДК 661.183.2

Н.И. Богданович, проф., д-р техн. наук;

Е.А. Лагунова, ассист.; Л.Н. Кузнецова, доц., канд. техн. наук;

С.А. Цаплина, доц., канд. техн. наук

e.lagunova@narfu.ru (С(А)ФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

ПОРИСТАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ УГЛЕЙ ТЕРМО-ХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ ЧЕРНОГО ЩЕЛОКА С NaOH

Для целлюлозно-бумажной промышленности важным является рациональное использование всех сырьевых ресурсов. Получение новых видов продукции и дополнительной энергии из побочных продуктов производства представляет огромный интерес и может привести к уменьшению затрат на производство, а активные угли могут быть применены для решения экологических проблем отрасли.

Проводимые нами исследования показали, что возможно получать активные угли с высокими сорбционными свойствами из черного щелока и при этом в производство будут возвращены химикаты, используемые при варке целлюлозы. На формирование сорбционных свойств и регенерацию реагентов при пиролизе черного щелока боль-

шое влияние имеют режимные параметры, такие как температура, продолжительность пиролиза, дозировка гидроксида натрия [1]. На основе имеющихся данных границы экспериментального исследования были ограничены верхним пределом дозировок в 300% по отношению к сухим веществам черного щелока. Дозировка 300% является наиболее целесообразной при обработке органических материалов с невысокой начальной зольностью. Черный щелок отличается высоким содержанием зольных элементов, причем в составе золы преобладают соли натрия. Поэтому, опыты показали, что для формирования максимальных сорбционных свойств активного угля расход щелочи можно существенно снизить (до 160 %) по сравнению с аналогичными процессами, осуществляемыми с техническими лигнинами другого происхождения [2, 3].

Были проведены исследования пиролиза черного щелока в режиме химической активации с получением активных углей. Исходный щелок с содержанием сухих веществ 71-72% смешивали с расчетным количеством гидроксида натрия в пересчете на абсолютно сухие вещества. В дальнейшем проводили пиролиз смеси. Полученные угли были исследованы на сорбционную активность по двум основным сорбатам: метиленовой голубой и йод.

Для анализа были выбраны несколько образцов, полученных при разных условиях. В таблице 1 приведены режимные параметры и сорбционные свойства по йоду и метиленовой голубой (МГ) полученных углей. Полученные результаты показали, что образцы отличаются высокими сорбционными свойствами, значительно превышающими таковые для аналогичных углей, выпускаемых промышленностью.

Таблица 1 - Характеристика условий получения и сорбционных свойств углей

№ образца	Доза NaOH	Температура пиролиза, °С	Продолжительность пиролиза, мин	Сорбция йода, %	Сорбция МГ, мг/г
1	0,8	700	30	167,5	667,8
2	0,8	700	50	165,0	621,1
3	1,1	700	50	182,8	789,4
4	0,95	650	57	150,8	683,6

Наилучшими условиями синтеза углей из представленных данных является доза NaOH 1,1 по отношению к сухим веществам черного щелока, температура пиролиза 700°С и продолжительность 50 минут. В этих условиях синтеза угли сорбируют йод 182,8%, а метиленовую голубую 789,4 мг/г, что более чем в 3 раза превышает требования ГОСТа к активным углям подобного класса.

Одним из показателей эффективности активных углей является развитая пористая структура. Поэтому при оценке углеродных адсор-

бентов важные значение имеют такие показатели, как величина удельной поверхности, объем пор и распределение пор по размерам. Такую информацию дает анализ изотерм низкотемпературной адсорбции азота полученных при температуре 77 К и относительном давлении P/P_0 от 0 до 1 на приборе ASAP 2020 MP.

На рисунке 1 представлены изотермы адсорбции образцов. Полученные изотермы относятся к I типу по классификации Брунауэра, характерные для микропористых твердых тел, содержащих в значительном количестве мезопоры.

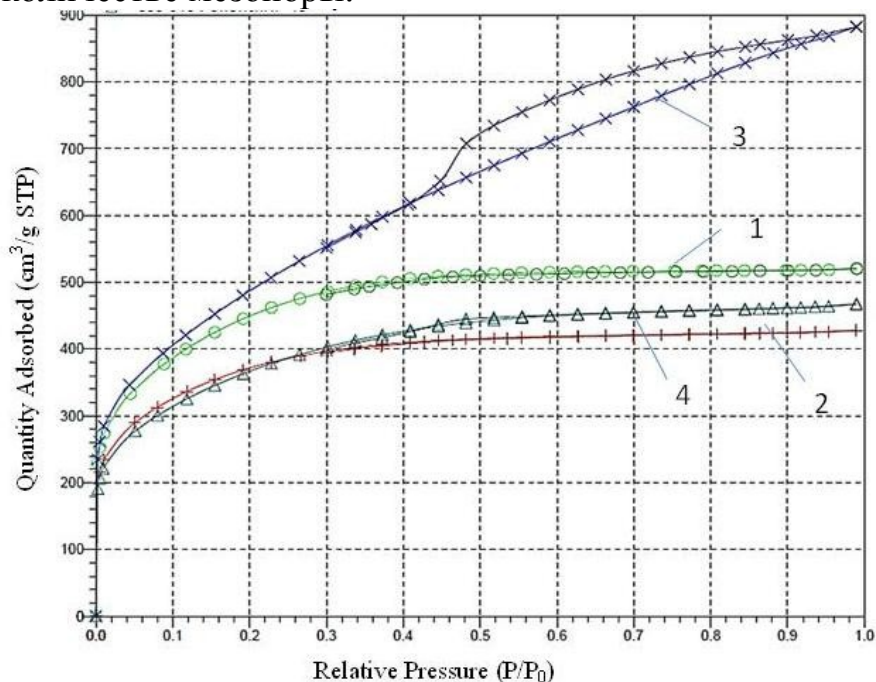


Рисунок 1 - Изотермы низкотемпературной адсорбции азота

Обращает на себя внимание, что образцы № 1, 2 и 4 представлены в основном микропорами, так как после первоначального крутого восхождения изотерма выходит практически на плато. И лишь образец № 3 характеризуется наличием четкого гистерезиса в интервале относительных давлений от 0,45 до 0,95. Кроме того изотерма этого образца не выходит на плато и характеризуется постепенным подъемом во всем интервале относительных давлений.

Таблица 2 - Результаты анализа удельной поверхности и пористости по некоторым общепринятым методам исследуемых образцов

№	Уд. площадь поверхности по BET, м²/г	V_{micro} по методу Н-К, см³/г	Уд. площадь поверхности мезопор по методу ВЖН, м²/г	Общий объем пор/ объем мезопор по BET, см³/г	Ср. размер мезопор по методу Н-К, нм
1	1438	0,62	129	0,81/0,62	1,15
2	1166	0,52	96	0,66/0,52	1,15
3	1710	0,65	774	1,15/0,65	1,16
4	1208	0,50	204	0,72/0,50	1,17

Изотермы адсорбции-десорбции азота использовались для расчета параметров пористой структуры следующими методами: удельная поверхность образцов рассчитывалась по известному методу BET; по десорбционной ветви изотермы определяли объемы мезопор и их распределение по размерам методом Barrett-Joyner-Halenda (BJH), объемы и распределение микропор по размерам в исследованных образцах оценивались методами Horvath-Kawazoe (H-K).

На основании полученных данных можно сделать вывод, что активные угли, полученные из черного щелока методом термохимической активации отличаются высокой удельной поверхностью, достигающей по BET 1710 м²/г (образец № 3). Объем микропор составляет при этом 56...78 % от общего объема пор. Причем размер микропор составляет около 1,15...1,17 нм, что четко характеризует их как супермикропоры. Подобные активные угли, а именно с развитой супермикропористой структурой наиболее пригодны для работы в жидких средах. В частности для очистки воды и сточных вод [4], а также в качестве электродных материалов в производстве суперконденсаторов. Последнее направление наиболее привлекательно для получения активных углей, так как подобные угли отличаются высокой стоимостью.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Богданович, Н. И. Пиролиз технических лигнинов / Н.И. Богданович // Изв. ВУЗов: Лесной журнал, 1998 – № 2. – С. 120–132.
- 2 Лагунова, Е. А. Пиролиз черного щелока с получением активных углей и регенирацией химикатов / Е. А. Лагунова, Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, С. А. Цаплина // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Международной науч.-техн. конф., Минск, 2014. – С. 127-131.
- 3 Богданович, Н. И. Углеродные адсорбенты на основе лигно-целлюлозных материалов / Н. И. Богданович, Ю. А. Саврасова, Н. А. Макаревич, М. Г. Белецкая // Изв. ВУЗов: Лесной журнал, 2012. – №1. – С. 107–112.
- 4 Богданович, Н. И. Использование активных углей из черного щелока в процессах приготовления питьевой воды / Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, Л. В. Артемова // Материалы междунар. экологич. форума стран Баренц-региона, Архангельск, 2001. – С. 165-166.

Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук
М. А. Архилин, асп.; Е. А. Быкова, студ.

Л. Н. Кузнецова, доц., канд. техн. наук
lesochim@narfu.ru (САФУ имени М. В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

ИЗУЧЕНИЕ МАГНИТОВОСПРИИМЧИВЫХ АДсорбЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ОСНОВЕ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА

Отходы лесохимической и деревообрабатывающей промышленности, в частности, гидролизный лигнин, являются потенциальным сырьем для производства различных товарных продуктов. Нами предложено использовать гидролизный лигнин для производства ценного продукта – магнитовосприимчивого адсорбента (МВА).

В мире активно ведётся разработка методов синтеза магнитовосприимчивых адсорбентов. Такой адсорбент может быть легко отделён от обрабатываемой среды приложением магнитного поля, например, магнитной сепарацией. Использование подобных адсорбентов позволяет интенсифицировать процессы адсорбции.

Для получения МВА используются следующие способы: модифицирование готового адсорбента (активный уголь, кофейная гуща, специально подготовленные дрожжи и др.) магнитными наночастицами; термохимическая активация углеродного сырья с солями железа, кобальта или никеля; напыление углеродного слоя на частицы маггемита Fe_2O_3 , восстанавливающегося до магнитных форм железа.

Первый способ получения обладает такими недостатками как высокая стоимость наночастиц и активного угля; МВА на основе растительных отходов (кофейная гуща, дрожжи) имеют трудности с хранением и регенерацией. Второй способ – химическая активация – проводится с использованием дорогих реагентов (комплексные соли железа, нитраты никеля и кобальта), а в качестве сырья выступают искусственные полимеры. Кроме того, это громоздкий процесс с большим количеством стадий. В третьем способе пары этанола при сильном нагревании взаимодействуют с частицами Fe_2O_3 с образованием магнитного ядра и активной углеродной оболочки. К недостаткам такого метода можно отнести использование этанола и низкую адсорбционную ёмкость получаемых адсорбентов.

На кафедре лесохимических производств АЛТИ ранее была показана возможность пиролитического получения МВА на основе растительных отходов термохимической активацией с гидроксидом железа (III) [1].

Целью работы является исследование влияния дозировки гидроксида железа (III) на свойства МВА из гидролизного лигнина.

Задачи исследования: исследовать влияние вышеуказанного режимного параметра на адсорбционные и магнитные свойства получаемых адсорбентов; выявить оптимальное значение дозировки $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при получении МВА в заданных условиях синтеза.

Для получения МВА в качестве исходного сырья использовали гидролизный лигнин из отходов Архангельского гидролизного завода, подсушенный до влажности 9 %.

Готовили водную суспензию лигнина и прибавляли к ней рассчитанное количество раствора $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ для получения образцов с содержанием Fe_2O_3 : 10, 15, 20, 25, 30 и 35% в а. с. образце. Затем 25%-ным раствором аммиака на лигнине осаждали $\text{Fe}(\text{OH})_3$ до $\text{pH} = 8$. Полученную смесь промывали дистиллированной водой и подвергали пиролизу. Пиролиз осадка проводили в трубчатой печи СУОЛ-0.44 в кварцевой трубке диаметром 30 мм и толщиной стенки 2 мм в атмосфере собственных парогазов. Параметры пиролиза: температура – 900°C , продолжительность 30 мин. Парогазы отводились в систему конденсации, где происходило выделение жидких продуктов пиролиза. Неконденсируемые газы отводились в атмосферу.

Исследовались выход МВА, адсорбционная активность по метиленовому голубому, относительная магнитная восприимчивость (ОМВ), изучалась пористая структура адсорбентов.

Выход адсорбента определяли гравиметрически в процентах от массы а.с. образца, подвергнутого пиролизу. Адсорбционную активность определяли согласно методике, представленной в работе [2]. ОМВ определяли на весах Гюи.

Также исследовались параметры пористой структуры МВА с использованием анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020mp (Micromeritics, USA). Суммарный объем пор V , удельную площадь поверхности S и средний размер пор d рассчитывали по методу Брунауэра-Эммета-Теллера (БЭТ), объем мезопор V_{me} рассчитывали по методу Баррета-Джойнера-Халенды (БДХ), объем микропор V_{mi} был рассчитан по методу t -кривых.

Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Результаты исследования свойств полученных МВА

№	$w(\text{Fe}_2\text{O}_3)$, %	B , %	ОМВ	$A(\text{МГ})$, мг/г	V , см ³ /г	S , м ² /г	d , нм	V_{me} , см ³ /г	V_{mi} , см ³ /г
1	15	40,2	1,77	526	0,277	345	3,22	0,151	0,117
2	20	41,2	1,35	411	0,211	328	2,57	0,067	0,137
3	25	43,0	1,87	476	0,247	334	2,97	0,118	0,117
4	30	43,9	4,02	606	0,229	309	2,95	0,105	0,110
5	35	44,2	6,36	631	0,246	302	3,27	0,132	0,100

На основании полученных данных были построены следующие зависимости (рис. 1–3).

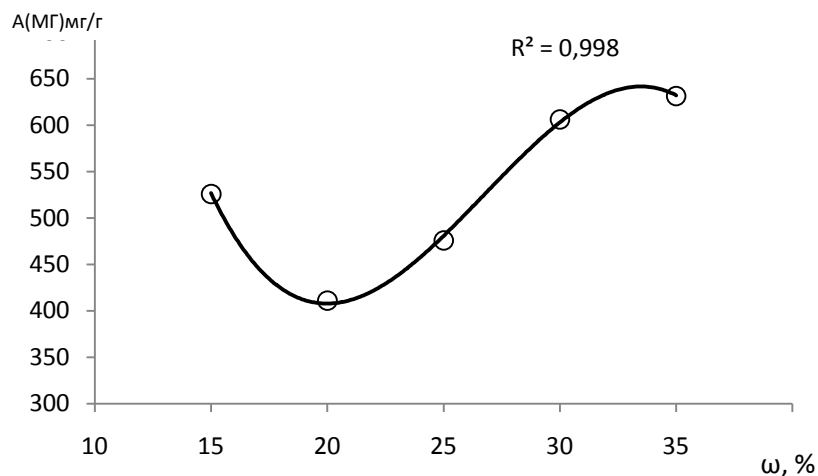


Рисунок 1 – Зависимость адсорбционной активности по МГ от дозировки оксида железа (III)

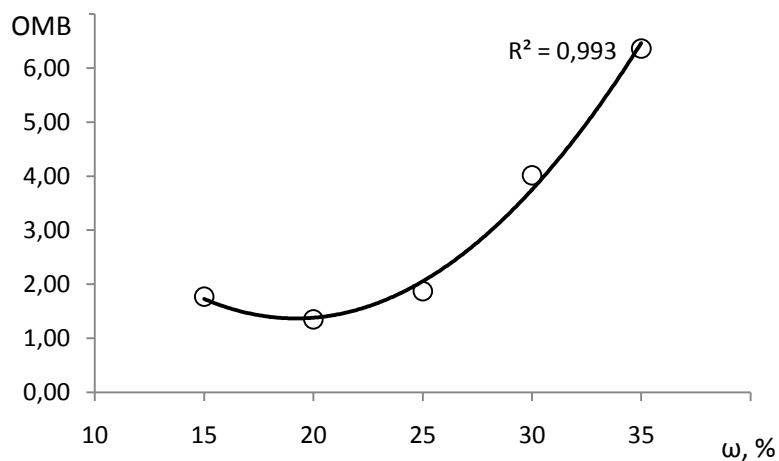


Рисунок 2 – Зависимость ОМВ от дозировки оксида железа (III)

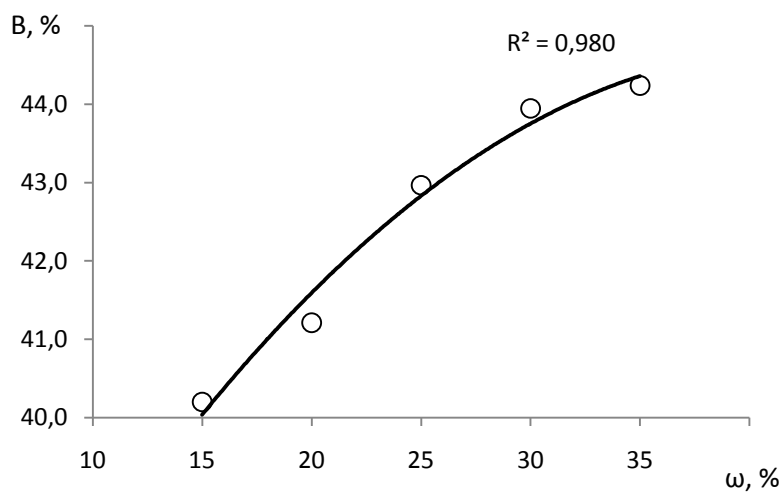


Рисунок 3 – Зависимость выхода МВА от дозировки оксида железа (III)

Анализируя графические зависимости, приходим к выводу, что в целом дозировка Fe_2O_3 положительно влияет на все 3 характеристики исследуемых адсорбентов, причём для адсорбции МГ и ОМВ наблюдается минимум в области 20 % оксида железа (III). Параметры пористой структуры изменяются криволинейно. Объём пор сорбентов колеблется в интервале $0,21 \dots 0,28 \text{ см}^3/\text{г}$, удельная поверхность – в интервале $302 \dots 345 \text{ м}^2/\text{г}$.

Из всего вышеизложенного можно сделать следующие выводы:

- полученные адсорбенты обладают высокими адсорбционными свойствами и высокой магнитной восприимчивостью;
- с увеличением содержания Fe_2O_3 в исходном образце наблюдаются более высокие значения адсорбционных и магнитных свойств, что позволит получать в дальнейшем МВА с высокими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1 Шевченко, Р. С. Формирование сорбционных и магнитных свойств ферромагнитных адсорбентов при пиролизе отходов переработки древесины в присутствии гидроксида железа (III) [Текст] / Р. С. Шевченко, Л. Н. Кузнецова, Г. В. Добеле // Изв. ВУЗов: Лесн. журнал, 1999. – № 2-3 – С.142–150.

2 Белецкая, М. Г. Синтез углеродных адсорбентов методом термохимической активации гидролизного лигнина с использованием гидроксида натрия: дисс. ... канд. техн. наук: 05.21.03. - Архангельск: САФУ имени М. В. Ломоносова, 2014 . – 153 с.

УДК 676.024.6

О. Н. Федорова, асп. overlord-87-olya@mail.ru

В. И. Шуркина, асп. Welta0007@mail.ru

Ю. Д. Алашкевич проф., д-р техн. наук mapt@sibgtu.ru
(СибГТУ, г. Красноярск)

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА РАЗМОЛА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

Существует множество способов интенсификации процесса размола волокнистой суспензии в дисковых мельницах. Одним из таких направлений является модификация рабочих органов размалывающих машин – ножевой гарнитуры.

Размол волокнистых материалов обычно связан с большим расходом электрической энергии, что ведет к значительному удорожа-

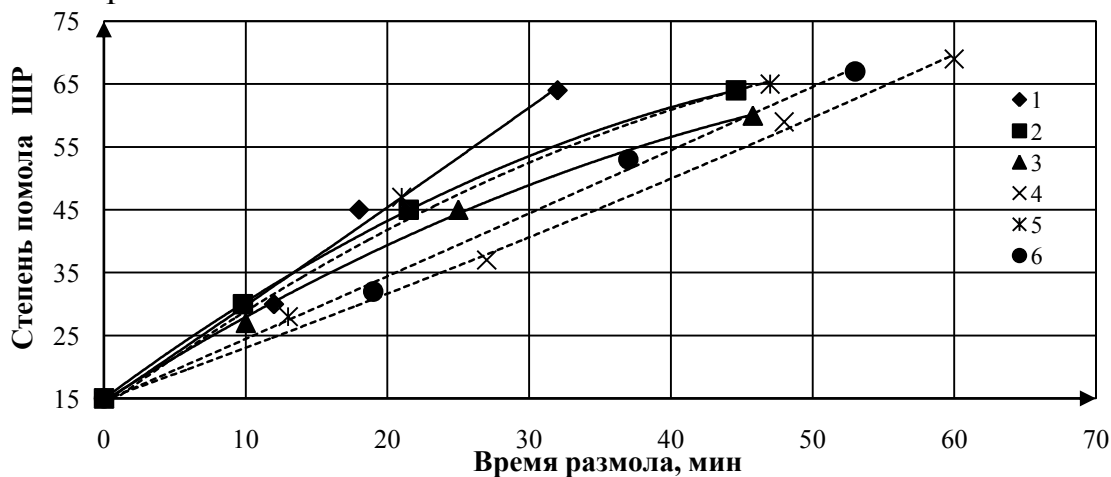
нию этого процесса. Поэтому представляет большой интерес осуществление мероприятий к сокращению продолжительности этого процесса и снижению расхода электроэнергии на размол.

Для решения поставленной задачи была разработана и изготовлена гарнитура с криволинейной формой ножей, спроектированной на кафедре МАПТ СибГТУ, на гарнитуру получен патент [1].

Для экспериментальных подтверждений теоретических исследований был проведен ряд экспериментов. В качестве размалываемого материала использовали сульфатную хвойную беленную целлюлозу полуфабрикат ОАО «Братский ЛПК». Размол производился с помощью полупромышленной дисковой мельницы, с использованием гарнитуры криволинейной (серповидной) формой ножей. Размолу подвергалась сульфатная хвойная беленая целлюлоза при следующих параметрах: концентрация массы 1, 2, 3 % при частоте вращения ротора 1500 об/мин, межножевой зазор 0,1; 0,3 и 0,5 мм.

Интенсивность прироста степени помола волокнистых полуфабрикатов позволяет судить о производительности размольной установки при определенном качестве помола и удельных затратах электроэнергии на размол [2].

Экспериментальные исследования проводились путем сравнения размола волокнистой массы с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей и гарнитурой традиционной восьми секторной с прямыми ножами.



Гарнитура с криволинейной формой ножей: 1 – концентрация массы 1 %;
 2 – концентрация массы 2 %; 3 – концентрация массы 3 %.
 Гарнитура с прямолинейной формой ножей: 4 – концентрация массы 1 %;
 5 – концентрация массы 2 %; 6 – концентрация массы 3 %

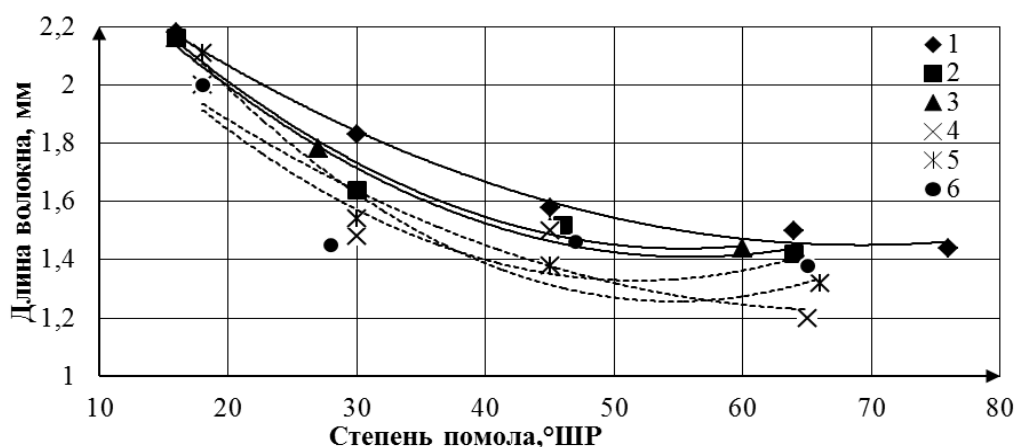
Рисунок 1 – Зависимость прироста степени помола по °ШР от времени размола

На рисунке 1 представлен график зависимости прироста степени помола от времени обработки волокнистой массы с учетом геометрических особенностей размалывающих гарнитур. Как видно из рисунка, качественные зависимости прироста степени помола носят идентичный характер. Количественные же зависимости отличаются друг от друга. Для гарнитуры с криволинейными ножами наблюдается более интенсивный прирост степени помола. Это можно объяснить тем, что технологические параметры данной гарнитуры, в частности, секундная режущая длина и поверхность размола, выше, чем у гарнитуры с прямыми ножами. С учетом геометрии криволинейных ножей кроме повышения основных технологических параметров, при вращении диска ротора относительно диска статора, за счет постоянно меняющихся количественных значений углов скрещивания ножей, гарнитура с криволинейными ножами имеет более высокую производительность, чем гарнитура с прямолинейной формой ножей.

Также из рисунка видно, что время на размол волокнистой массы сократилось примерно на 40% по сравнению с гарнитурой с прямолинейными ножами.

Для более объективной оценки качества помола в эксперименте определялась средняя длина волокна при размоле.

Длина волокна является важным качественным показателем для некоторых свойств готовой бумаги. Установлено, что особое влияние длина волокна оказывает на сопротивление бумаги раздиранию и разрыву.



Гарнитура с криволинейной формой ножей: 1 – концентрация массы 1 %;
2 – концентрация массы 2 %; 3 – концентрация массы 3 %.
Гарнитура с прямолинейной формой ножей: 4 – концентрация массы 1 %;
5 – концентрация массы 2 %; 6 – концентрация массы 3 %

Рисунок 2 – Зависимость средней длины волокна от степени помола по °ШР

Для сравнительного исследования влияния рисунка ножевой размалывающей гарнитуры на качество обрабатываемого волокнисто-

го материала использовали гарнитуру с криволинейной (серповидной) формой ножей и гарнитуру с прямолинейными ножами. Как видно из графика представленного на рисунке 2 не зависимо от концентрации волокнистой суспензии и вида ножевой гарнитуры носит идентичный качественный характер, и представляют собой параболические кривые. Так же из рисунка видно, что с увеличением степени помола длина волокна снижается, следует полагать, что процесс размола в начальный период протекает медленно, с медленным нарастанием степени помола массы. Далее он заметно ускоряется, а при высокой степени помола массы опять замедляется. Длительное пребывание массы при размоле с нарастанием степени помола, делают волокна относительно слабыми, которые легче рубятся чем фибрируются, это не противоречит данным представленным в специальной литературе [3].

На основании теоретических и экспериментальных исследований процесса размола на полупромышленной дисковой мельнице, установлено влияние конструктивных особенностей ножевой размалывающей гарнитуры на продолжительность процесса размола и качество разработки волокнистого полуфабриката, характеризуемое бумагообразующими свойствами волокнистой массы, определили следующее:

1. Использование гарнитуры с криволинейной формой ножей позволяет получить хорошо разработанную длинноволокнистую массу и при этом сократить время размола, по сравнению с гарнитурой с прямолинейными ножами, примерно на 40 %. Это можно объяснить тем, что происходит более интенсивный прирост степени помола по °ШР, что в свою очередь позволяет повысить производительность размольной установки.

2. Положительным фактором при использовании гарнитуры с криволинейной формой ножей является более интенсивный прирост степени помола волокнистых полуфабрикатов, объясняется возможностью регулировать среднюю длину волокна в пользу его фибрилляции.

3. Можно предположить, что при использовании гарнитуры с криволинейной (серповидной) формой ножей, можно получить определенный экономический эффект за счет повышения производительности размольной установки при размоле волокнистых полуфабрикатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановление лесов Сибири»

№ государственной регистрации НИР: 114042140006.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ю.Д. Алашкевич, В.И. Ковалев, А.А. Набиева / Патент на изобретение № 2314381 Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы МПК D21D1/30 (2006.01)B02C7/12 (2006.01) .

2 Шуркина, В. И. Отдельные бумагообразующие свойства волокнистой массы при ее размоле в дисковой мельнице с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей [Текст] / В. И. Шуркина, Ю. Д. Алашкевич, И. А. Воронин // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья: материалы VI Всероссийской конференции. 22-24 апреля 2014 г./ под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул – 2014. – С. 394–395.

3 Фляте, Д. М. Свойства бумаги: Учебное пособие [Текст] / Д. М. Фляте. – СПб. : Издательство «Лань», 2012. – 384 с.

УДК 634*861

С. И. Третьяков, проф., канд. техн. наук

Е. Н. Коптелова, доц., канд. техн. наук

Н. А. Кутакова, проф., канд. техн. наук

Л. В. Герасимова, доц., канд. хим. наук

А. А. Кунавин, магистрант

e.koptelova@narfu.ru (САФУ имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск)

БАЛАНС ЩЕЛОЧИ В ТЕХНОЛОГИИ ДУБИЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ПРИ ЭКСТРАКЦИИ ЛУБА БЕРЕЗОВОЙ КОРЫ

В состав луба березовой коры входят дубильные вещества, вещества фенольной структуры, полисахариды, играющие роль БАВ. Извлечение дубильных веществ проводят экстракцией водно-спиртовым раствором щелочи [1]. В связи с использованием экстракта и рафината представляет интерес замена NaOH на КОН. При интенсификации экстракции с использованием СВЧ-поля продолжительность обработки сокращается в несколько раз [2].

Проведен планированный эксперимент по СВЧ-экстракции луба березы с варьированием трех переменных: концентрации этилового спирта, расхода гидроксида калия от массы сырья и жидкостного модуля (табл. 1). Расход КОН составлял в среднем 15 % от массы сырья. При реализации плана в опытах наблюдался выход экстрактивных веществ (ЭВ) от 10 до 27 %.

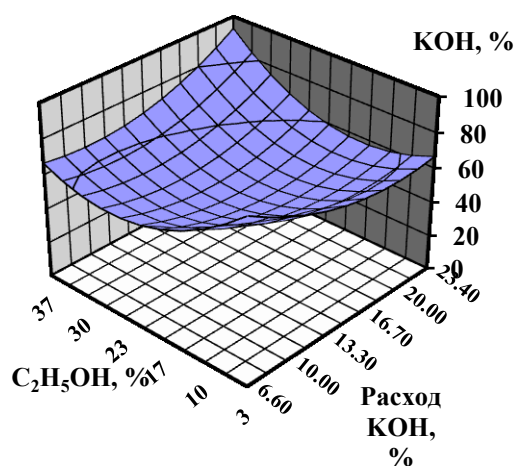
Для составления баланса определено содержание щелочи в экстрактах и твердых остатках. По экспериментальным данным получено адекватное уравнение регрессии по содержанию щелочи в экстракте:

$$Y_2 = 41,21 + 3,68 x_3 + 4,74 x_1 x_2 + 7,27 x_1^2 + 4,17 x_2^2.$$

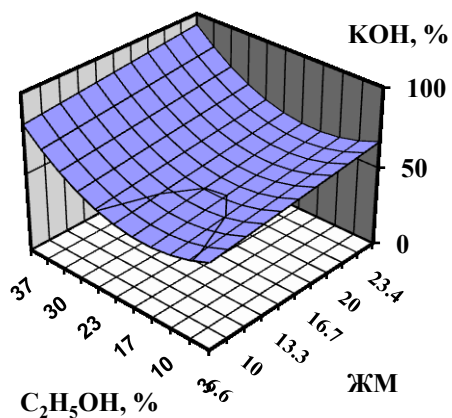
По полученному уравнению регрессии построены поверхности отклика, представленные на рисунке 1.

Таблица 1 – Условия планированного эксперимента

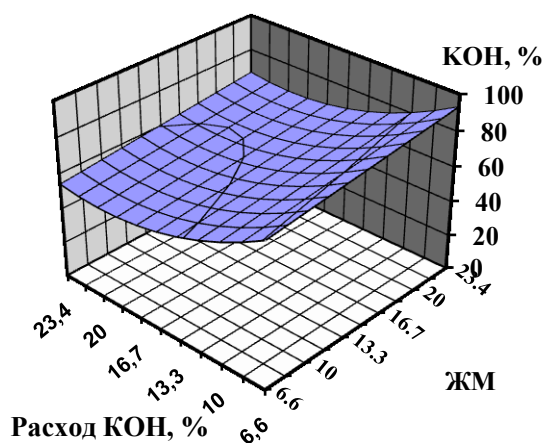
Характеристики плана	Переменные факторы		
	Концентрация этилового спирта, % (x_1)	Расход КОН, % (x_2)	Жидкостной модуль, мл/г (x_3)
Основной уровень, X_i^0	20	15	15
Шаг варьирования, λ_i^0	10	5	5
Верхний уровень, X_i^+ (+1)	30	20	20
Нижний уровень, X_i^- (-1)	10	10	10
Звездные точки: + α (1,68)	36,8	23,4	23,4
- α (1,68)	3,2	6,6	6,6



ЖМ = 15



Расход КОН = 15 %



Концентрация этанола = 20 %

Рисунок 1 – Поверхности отклика по содержанию щелочи в экстракте при условии фиксирования одного из параметров

Исходя из полученных графиков, можно сделать вывод о том, что модуль обработки слабо влияет на содержание щелочи в экстракте. И при высокой, и при низкой концентрации спирта процент щелочи в экстракте увеличивается. На конечное содержание щелочи в экстракте, в основном, влияет расход КОН; в уравнении это нашло отражение в усиленном квадратичном эффекте. Оптимальными условиями для достижения низкой концентрации щелочи в экстракте являются: концентрация спирта 17 %, расход щелочи 15 %, жидкостной модуль – 15.

Уравнение регрессии по содержанию щелочи в твердом остатке:

$$Y_3 = 9,85 + 0,56 x_1 - 3,37 x_2 + 0,11 x_1 x_2 - 0,78 x_1 x_3 + 1,72 x_2^2 + 0,58 x_3^2.$$

Анализ уравнения показал, что наиболее выражено влияние расхода КОН, причем отрицательное. Поверхности отклика по содержанию щелочи в твердом остатке, построенные по уравнению регрессии, представлены на рисунке 2.

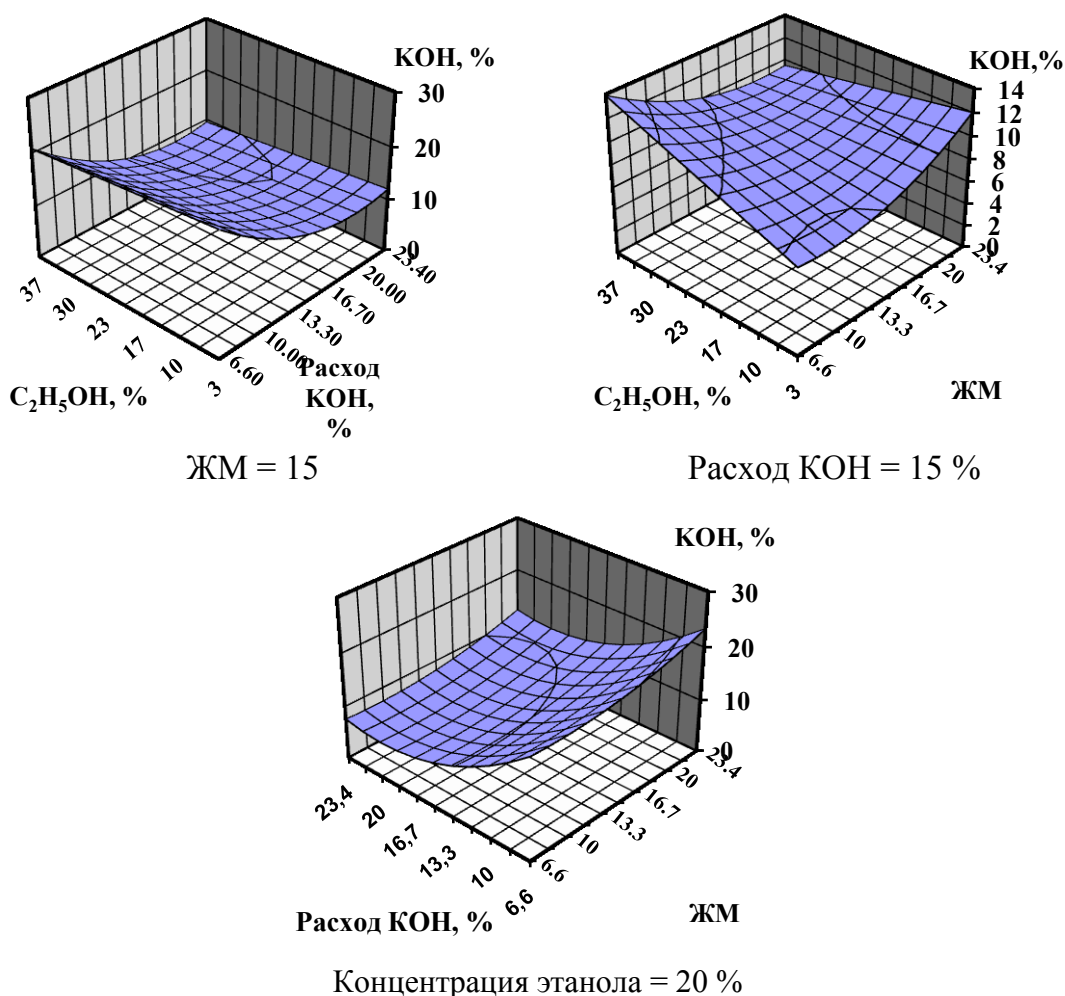


Рисунок 2 – Поверхности отклика по содержанию щелочи в твердом остатке при условии фиксирования одного из параметров

Анализируя полученные поверхности, можно отметить, что при увеличении жидкостного модуля содержание щелочи в твердом остатке повышается незначительно. Повышение концентрации этилового спирта при наименьшем гидромодуле приводит к увеличению содержания щелочи в отработанном материале, однако, влияние концентрации спирта при изменении расхода КОН практически нивелируется.

При проверке уравнений на адекватность рассчитанные значения критерия Фишера меньше табличных для уровня значимости 0,05 (95%), т. е. эмпирические уравнения достаточно верно описывают опытные данные.

Для достижения низкой концентрации КОН в твердом остатке оптимальными условиями являются: концентрация спирта 10%, расход щелочи 20%, жидкостной модуль – 10.

Содержание свободной щелочи в экстрактах по опытам из центра плана составляет 37,8...44,4%, в то время как в твердом остатке – лишь от 9,3 до 10,5%. В сумме остается в среднем 51,2% от количества использованной КОН; следовательно, около половины щелочи расходуется. При этом средний выход ЭВ равен 19,5 %.

С учетом достижения максимального выхода ЭВ и распределения щелочи между экстрактом и твердым остатком, по данным уравнениям регрессии и полученным графикам поверхностей отклика можно сделать вывод о том, что оптимальными параметрами для СВЧ-экстракции луба березы являются: концентрация этилового спирта – 10%, расход КОН – 20%, гидромодуль – 15.

ЛИТЕРАТУРА

1 Захарова, А.И. Выделение экстрактивных веществ из луба березовой коры березы при воздействии СВЧ-поля / А.И. Захарова, С.И. Третьяков, Н.А. Кутакова, Е.Н. Выделение экстрактивных веществ из луба березовой коры березы при воздействии СВЧ-поля // Лесной журнал. – 2015. – № 4. – С. 148–155.

2 Пат. 2501805 РФ, С1 С07J53/00. Способ получения бетулина из бересты / Коптелова Е.Н., Богданович Н.И., Кутакова Н.А., Третьяков С.И. Опубл.: 20.12.2013. – Бюл. № 35.

МИНИМИЗАЦИЯ ХВОЙНОГО ВОЛОКНА В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ ДЛЯ ГОФРИРОВАНИЯ

Основная особенность бумаги для гофрирования (флютинга) – высокая структурная жесткость материала, выраженная такими показателями как сопротивление сжатию, жесткость и деформация при растяжении. При этом бумага должна быть «технологичной», т.е. обладать определенным комплексом потребительских свойств, характеризующих ее способность к переработке и к процессу гофрирования, а именно сохранять эластичность до и после гофрирования, иметь незначительные колебания влажности и толщины в поперечном направлении и по длине полотна [1, 2, 3].

В данной работе рассмотрены пути изменения композиционного состава бумаги для гофрирования с целью снижения или полного исключения хвойного волокна.

Выполнено лабораторное моделирование образцов массой $1 \text{ м}^2 125 \text{ г}$ с содержанием в композиции хвойной целлюлозы высокого выхода (ЦВВ) и лиственной полуцеллюлозы (ПЦ) с добавками бытовой смешанной низкосортной макулатуры. Степень помола полуфабрикатов при этом составляла 18, 24 и 30°ШР соответственно.

Сопоставление уровня характеристик лабораторных образцов флютинга традиционной композиции (ПЦ : ЦВВ = 80 : 20) и при изменении композиционного состава в сторону снижения содержания хвойного полуфабриката (ПЦ : ЦВВ = 90 : 10) представлено на рисунке 1.

Результаты лабораторных испытаний показали, что уменьшение в композиции доли хвойной ЦВВ, как армирующего элемента, обеспечивающего структурную прочность флютинга, приводит к закономерному снижению характеристик прочности и деформативности (P – сопротивление продавливанию, L – разрывная длина, σ_p – разрушающее напряжение, ε_p – деформация разрушения, E_1 – модуль упругости, A_p – работа разрушения, FT – трещиностойкость). В тоже время, увеличение содержания полуцеллюлозы, напротив, приводит к повышению уровня характеристик, отражающих сопротивление сжатию – SCT, CST и CMT.

Далее проведена оценка возможности замены в композиции бумаги для гофрирования части первичных волокон на вторичные.

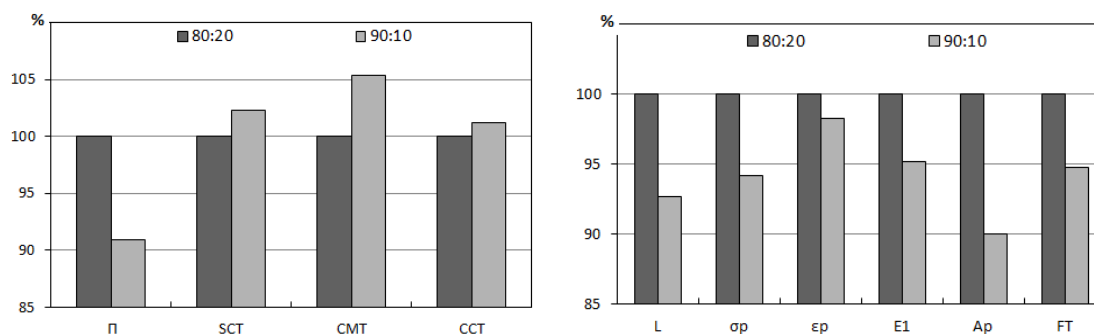


Рисунок 1 – Влияние композиции флютинга из первичных волокон на уровень значений физико-механических характеристик

С этой целью получены образцы флютинга с последовательным замещением в композиции либо хвойного, либо лиственного волокна на соответствующее количество макулатурного. При этом максимальное содержание вторичного волокна, с учетом потенциальных возможностей сбора и использования бытовой макулатуры, не превышало 20 %. Результаты эксперимента представлены в таблице 1 и на рисунке 2.

Таблица 1 - Влияние доли низкосортной макулатуры на стандартные физико-механические характеристики лабораторных образцов флютинга

Композиция, %			П, кПа	SCT, кН/м	CMT, Н	CCT, кН/м
ПЦ	ЦВВ	низкосортная макулатура				
80	20	—	419	3,97	207	1,81
80	—	20	393	4,40	234	2,26
60	20	20	403	4,08	207	1,79
80	10	10	368	3,90	205	1,84
70	20	10	389	3,45	171	1,55
90	10	—	381	4,06	218	1,83
90	—	10	365	4,25	240	2,05

Применительно к стандартным характеристикам качества бумаги для гофрирования добавка в композицию макулатуры оказывает разнонаправленное влияние на уровень их значений. Сопротивление продавливанию, как показатель прочности, снижается (на 4...12%) вне зависимости от вида замещаемого полуфабриката (ПЦ или ЦВВ) и от доли вводимого вторичного волокна.

Уровень всех показателей сопротивления сжатию при замещении 10 % волокон хвойной ЦВВ на низкосортную макулатуру практически не изменяется, а при полном замещении – возрастает на 11...25%. В свою очередь, замещение 10% лиственной ПЦ на соответствующее количество макулатуры вызывает достаточно резкое снижение характеристик SCT, CMT и CCT. Дальнейшее увеличение доли вторичного волокна в композиции за счет замены 20% лиственного

полуфабриката практически восстанавливает исходный уровень показателей.

Указанные особенности изменения характеристик флютинга, по-видимому, обусловлены суммарным вкладом композиционного состава макулатуры с позиций присутствия в ней как листовенного, так и хвойного волокна.

Например, снижение доли листовенной ПЦ в композиции на 10% (с 80 до 70%) не компенсируется введением вторичного листовенного волокна в составе добавляемой макулатуры. Однако, дальнейшее снижение доли ПЦ, а, следовательно, увеличение макулатуры до 20% в композиции, приводит к восстановлению способности материала к сопротивлению сжатию.

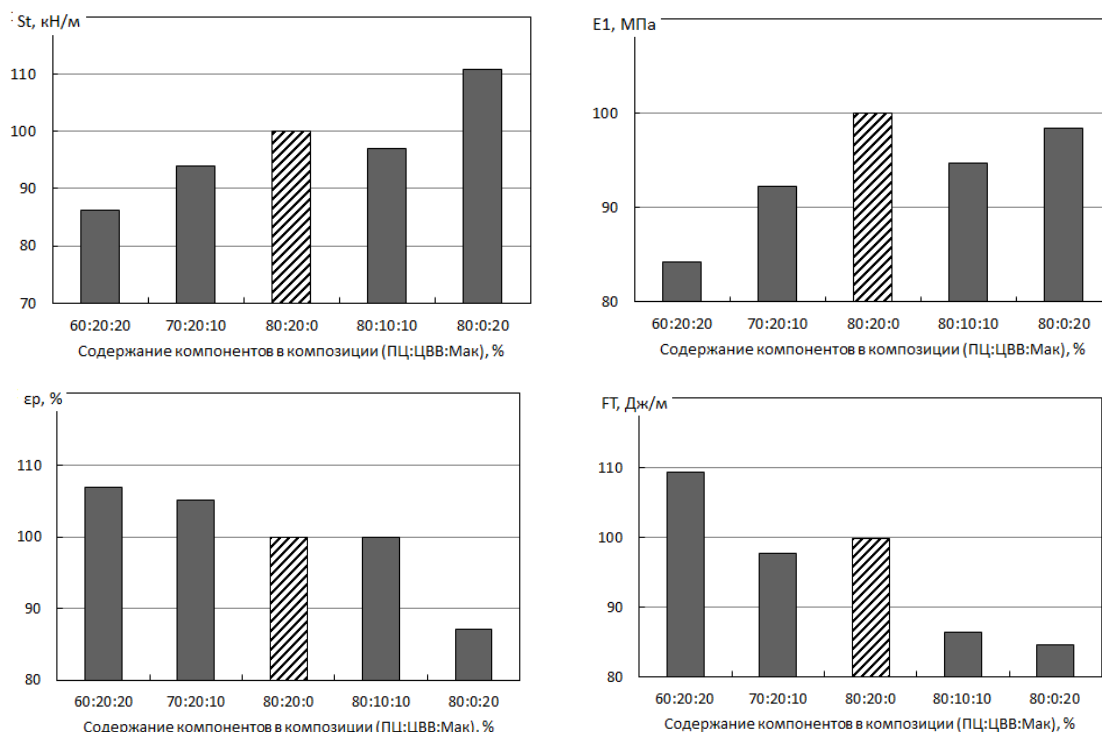


Рисунок 2 – Влияние доли низкосортной макулатуры в композиции на характеристики прочности, деформативности и трещиностойкости лабораторных образцов флютинга

Вместе с тем, постепенное замещение хвойного волокна на макулатурное приводит к повышению суммарного абсолютного количества листовенного волокна в композиции, и, как следствие, к существенному приросту характеристик сопротивления сжатию.

Кроме того, как показывают данные таблицы 1, композиция флютинга, состоящая из 90% ПЦ и 10% низкосортной макулатуры обеспечивает еще более высокие (на 7...16%) значения характеристик сопротивления сжатию. При этом сопротивление продавливанию при

замещении 10% хвойной ЦВВ в композиции на макулатуру снижается незначительно. Данные рисунка 2 демонстрируют, что жесткость при растяжении и начальный модуль упругости образцов в целом изменяются аналогично характеристикам СМТ, ССТ и SCT.

Отдельно следует отметить влияние добавки макулатуры в композицию первичного флютинга на способность структуры к деформированию и ее трещиностойкость. При рассмотрении всего исследованного диапазона изменения композиции флютинга, с точки зрения присутствия в ней хвойного волокна (первичного и вторичного), установлена достаточно четкая тенденция к последовательному снижению устойчивости структуры образцов к деформированию и трещиностойкости. Это обусловлено снижением общей доли хвойных волокон в композиции флютинга, как армирующих элементов.

Таким образом, подтверждена возможность минимизации вплоть до полного исключения из производства флютинга хвойной ЦВВ, поскольку прочность не является определяющим потребительским свойством флютинга и при необходимости может регулироваться за счет дополнительной разработки волокон.

ЛИТЕРАТУРА

1 Дулькин Д. А., Спиридонов В. А., Комаров В. И., Блинова Л. А. Свойства целлюлозных волокон и их влияние на физико-механические характеристики бумаги и картона / под ред. В.И. Комарова. – Архангельск: Северный (Арктический) федеральный университет, 2011. – 176 с.

2 Яблочкин, Н. И. Макулатура в технологии картона. / Н. И. Яблочкин, В. И. Комаров, И. Н. Ковернинский – Архангельск: Изд-во АГТУ, 2004. – 252 с.

3 Дмитриева, М.Н. Повышение технологичности переработки макулатурного флютинга при введении в композицию первичного волокна. [Текст] / М.Н. Дмитриева, Е.В. Дьякова, Д.А. Дулькин. – Целлюлоза. Бумага. Картон. – 2012. – № 9. – с.58 – 62.

А. Ю. Вититнев, асп. sanekvititnev@yandex.ru

Н. Г. Чистова, проф., д-р. техн. наук chistova_n_g@mail.ru

Ю. Д. Алашкевич, проф., д-р. техн. наук mapt@sibgtu.ru
(СибГТУ, г. Красноярск)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ РИСУНКА ГАРНИТУРЫ НОЖЕВЫХ РАЗМАЛЫВАЮЩИХ МАШИН

В настоящее время процесс получения древесной массы в производстве древесноволокнистых плит (ДВП) осуществляется мокрым способом в быстроходных ножевых дисковых мельницах, дефибраторах, рафинаторах, рафинерах. Подготовка древесноволокнистых полуфабрикатов важный технологический этап в производстве ДВП, требующий приобретения дорогостоящих размольных гарнитур, имеющих небольшой срок эксплуатации. Оборудование, эксплуатируемое на сегодняшний день для получения древесноволокнистых полуфабрикатов физически и морально, в большинстве своем, устарело. Рисунок размольной гарнитуры на протяжении уже 60-70 лет однотипен и как показал аналитически-экспериментальный анализ [1, 2, 3], не совсем эффективен. Анализ также показал, что в настоящее время качественные характеристики древесноволокнистых полуфабрикатов и физико-механические свойства ДВП получаемых из них, зачастую не соответствуют требованиям ГОСТ 4598-86 [3]. Ввиду сложной финансово-экономической ситуации в стране на сегодняшний день, процесс обновления парка дорогостоящих размольных агрегатов в производстве ДВП довольно проблематичен.

На основании вышесказанного, необходимы исследования, позволяющие разрабатывать и совершенствовать размольные рабочие органы, используемые в существующих размольных машинах, с целью получения высококачественных древесноволокнистых полуфабрикатов и готовых плитных материалов, не нарушая технологический процесс производства ДВП.

В работе была проанализирована существующая геометрия (рисунок) размольной гарнитуры, используемая в настоящее время в размольном оборудовании на предприятиях по производству ДВП.

Оценка эффективности проводилась согласно разработанным методикам [4], используемым в производстве ЦБП, для оценки эффективности работы размольной гарнитуры при подготовке целлюлозной массы. Основными технологическими параметрами, характеризующими эффективность работы размольной гарнитуры, являются:

– количество точек пересечения (t) режущих кромок ножей ротора с ножами статора, участвующие в образовании секундной режу-

щей длины (L_s) размольной гарнитуры, характеризующее количество одновременно движущихся точек пересечения ножей ротора с ножами статора в пределах одного сектора гарнитуры;

- секундная режущая длина (L_s) ножевой гарнитуры, позволяющая оценить общую длину пересечения режущих кромок ножей ротора с ножами статора за одну секунду и характеризующая количество одновременно обрабатываемых волокон, т.е. производительность мельницы [4];

- циклическая элементарная длина ($L_{\omega.эл.}$), характеризующая среднюю длину волокна, «отрезаемую» за один оборот ротора, в процессе контакта всех его ножей с ножами статора [4], и позволяющая определять эффективность процесса размола в сторону укорочения волокна или получения волокна длинноволокнистой фракции с наличием фибриллирования.

Разработанные и вышеописанные методики для оценки эффективности работы размольной гарнитуры в производстве ЦБП при подготовке целлюлозной массы [4], идентичны и приемлемы для достоверной оценки эффективности работы размольной гарнитуры используемой в производстве ДВП при подготовке древесноволокнистой массы.

Существующая геометрия ножевых сегментов размольной гарнитуры была просчитана и обработана в программе «Расчет технологических параметров ножевой гарнитуры в Matlab» при использовании современного пакета программ Matlab [4], с учетом всех нагрузок и конструктивных параметров гарнитуры.

Анализ расчетных параметров характеризующих эффективность работы размольной гарнитуры и качественных показателей древесноволокнистых полуфабрикатов, получаемых на них, показал, что существующая размольная гарнитура не позволяет получать древесноволокнистый полуфабрикат высокого качества, что соответственно сказывается на качестве готовых плит [3]. На основании полученных данных об эффективности работы размольных гарнитур в производстве ДВП, в работе была разработана геометрия (рисунок) сегментов принципиально новой размольной гарнитуры и выполнена оценка ее эффективности по вышеуказанной методике [4] для получения высококачественного древесноволокнистого полуфабриката в производстве ДВП.

На рис.1. представлен общий вид существующих размольных гарнитур используемых в производстве ДВП, а также общий вид предлагаемой гарнитуры.

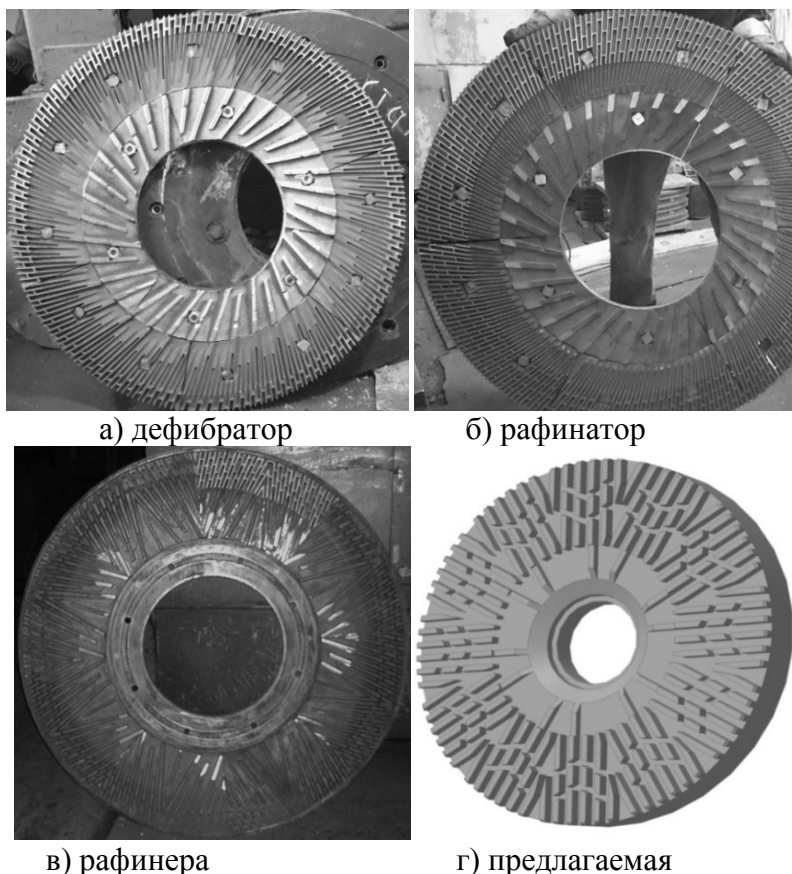


Рисунок 1 - Размольная гарнитура с различной геометрией, используемая в производстве ДВП

Расчетные данные основных показателей размольных гарнитур характеризующих их эффективность приведены в таблице 1.

Таблица 1 - Основные расчетные показатели размольных гарнитур в производстве ДВП

Размольная гарнитура	Показатель		
	кол-во точ. пер., t , шт.	сек. реж. дл., L_s , м/с	цикл. эл. дл., $L_{\omega.эл}$, м
Дефибратор	55	30740,2	5,73
Рафинатор	165	91072,1	5,61
Рафинер	142	137290,2	7,81
Предлагаемая гарнитура	19–22	70046,3–73001,5	17,57–19,34

Таким образом, теоретические разработки, расчеты технологических параметров геометрии гарнитуры в программе при использовании пакета программ Matlab, таких как, секундная режущая длина (L_s , мм/с) ножевой гарнитуры, количество точек пересечения (t) режущих кромок ножей ротора с ножами статора, циклическая элементарная длина ($L_{\omega.эл}$) ножевой гарнитуры подтвердили эффективность предлагаемой геометрии (рисунка) размольной гарнитуры, которую

можно внедрять и использовать на существующем устаревшем оборудовании, не нарушая технологический процесс производства ДВП. Гарнитура, состоящая из двенадцати сегментов, закрепленных радиально на размольном диске, может изготавливаться как методом фрезерования, так и методом точного литья. Предлагаемый принципиально новый рисунок сегментов размольной гарнитуры позволит получать древесноволокнистый полуфабрикат высокого качества длинноволокнистой фракции с наличием фибриллирования, увеличить срок эксплуатации гарнитуры, снизить себестоимость изготовления гарнитуры, снизить трудовые затраты по сравнению с существующим рисунком.

ЛИТЕРАТУРА

1 Чистова, Н. Г. Переработка древесных отходов в технологическом процессе получения древесноволокнистых плит: дис. докт. техн. наук / Н. Г. Чистова. – Красноярск, 2010. – 415 с.

2. Зырянов, М. А. Получение полуфабрикатов в одну ступень размола для производства древесноволокнистых плит мокрым способом: дис. канд. техн. наук / М. А. Зырянов. – Красноярск, 2012. 171 с.

3 Вититнев, А. Ю. Совершенствование рабочих органов размольных установок для получения древесноволокнистых материалов / А. Ю. Вититнев, В. А. Якимов, Н. Г. Чистова, Ю. Д. Алашкевич // В мире научных открытий, 2015 – № 8.2. – С. 833–847.

4 Набиева, А. А. Оценка влияния и совершенствования основных технологических параметров ножевых размалывающих машин: дис. канд. техн. наук. / А. А. Набиева. – Красноярск, 2004. – 182 с.

УДК 544.77.032.16:664

А. Р. Ивлева, асп.; З.А. Канарская, доц., канд. техн. наук;

А.В. Канарский, проф., д-р техн. наук
alb46@mail.ru (КНИТУ, г. Казань, РФ)

А. В. Вураско, проф., д-р техн. наук, vurasko2010@yandex.ru;

Е. И. Близнякова, асп. (УГЛТУ, г. Екатеринбург, РФ)

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, ПОЛУЧЕННОЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ОРГАНОСОЛЬВЕНТНЫМ СПОСОБОМ ИЗ ОДНОЛЕТНИХ РАСТЕНИЙ, НА ЕЕ АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

Современная структура питания населения России характеризуется недостатком потребления пищевых волокон (ПВ), витаминов и минеральных веществ. Адекватный рацион питания должен включать

разнообразные пищевые волокна и биологически активные вещества. Особенно важна роль в питании человека ПВ – полимерных веществ растительного происхождения (целлюлоза, гемицеллюлоза, пектиновые вещества, камеди и лигнин), не перевариваемых организмом человека и предназначенных для нормализации функций желудочно-кишечного тракта. ПВ не несут в себе незаменимых пищевых веществ, однако их потребление необходимо для поддержания здоровья организма. ПВ уменьшают риск развития сердечно - сосудистых заболеваний, сахарного диабета, способствуют выведению из организма тяжелых металлов, радионуклидов, положительно влияют на функционирование прямой кишки, снижая риск развития ожирения. Разработка и реализация технологий получения ПВ и поиски путей их восполнения в пище являются составной частью комплексного решения проблемы сбалансированного питания [1].

Объектами настоящего исследования были техническая целлюлоза из однолетних крупяных и злаковых культур (солома и шелуха риса, гречихи, овса) и пищевая клетчатка марки «Уницель» (Польша) полученная из пшеничной соломы.

Цель исследований – определение адсорбционных свойств по отношению к воде и маслу технической целлюлозы выделенной из однолетних растений.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

1. Выделение целлюлозы окислительно - органосольвентным способом из шелухи и соломы риса, гречихи и овса определение ее химического состава;
2. Определение адсорбционных свойств органосольвентной целлюлозы из шелухи и соломы риса, гречихи и овса по отношению к воде и маслу.
3. Определение адсорбционных свойств по отношению к воде и маслу импортных пищевых волокон [2].

Получение технической целлюлозы проводили в термостатированной колбе, снабженной обратным холодильником, перемешивающим устройством и термометром, при следующих условиях [3]: расход равновесной перуксусной кислоты – 0,4...0,8 г/г абсолютно сухого сырья; подъем температуры до 90°C – 30 мин; варка при температуре 90°C – 90 мин; гидромодуль 1:10.

В таблицах 1 и 2 представлены химический состав растительно-го сырья и полученной целлюлозы.

Таблица 1 – Химический состав растительного сырья

Показатели, %	Солома			Шелуха		
	рис	овес	гречиха	рис	овес	гречиха
Целлюлоза по методике Кюршнера-Хоффера, [4]	43,6	47,0	38,8	38,6	44,3	29,4
Пентозаны, [4]	11,6	24,0	9,8	1,2	7,2	19,8
Лигнин ГОСТ 11960	22,3	18,0	20,0	31,3	27,1	34,7
Вещества растворимые: - в спиртобензольной смеси ГОСТ 6841	5,1	2,3	4,7	2,0	0,5	1,6
- в воде, [4]	3,7	4,0	20,4	11,0	14,7	7,4
Минеральные вещества, ГОСТ 18461	13,7	3,0	5,8	16,9	6,2	5,0

Таблица 2 – Химический состав целлюлозы растительного сырья

Показатели, %	Целлюлоза из соломы			Целлюлоза из шелухи		
	рис	овес	гречиха	рис	овес	гречиха
Массовая доля α -целлюлозы, ГОСТ 6840	83,5	77,7	70,3	79,3	70,0	65,9
Массовая доля лигнина, ГОСТ 11960	2,5	2,1	3,8	3,0	2,7	2,3
Массовая доля минеральных веществ, [4]	0,05	0,07	0,03	0,05	0,05	0,02
Белизна, %	89,6	93,0	81,0	90	92	82,5

Окислительно-органо-растворительный способ делигнификации растительного сырья является экологически малоопасными, позволяет получать техническую целлюлозу с высоким выходом и белизной без давления и применения хлорсодержащих реагентов. Высокий выход технической целлюлозы сохраняется за счет интенсификации делигнификации, избирательности перуксусной кислоты по отношению к лигнину и целлюлозе.

Результаты исследований влияния сырьевого источника окислительно-органо-растворительной целлюлозы на адсорбционные свойства по отношению к воде и маслу представлены в таблице 3. Анализ представленных данных показывает, что адсорбция по отношению к воде и маслу у целлюлозы из соломы риса, гречихи и овса выше, чем у целлюлозы из шелухи этих же культур. Это объясняется тем, что в целлюлозе из соломы любой культуры имеется большее количество аморфных областей по сравнению с шелухой, что способствует более легкому проникновению и удержанию жидкостей.

Таблица 3 - Адсорбционные свойства целлюлозы из однолетних растений

Сырье для получения целлюлозы	Водопоглотительная способность [2, 1]	Жиропоглотительная способность [2, 1]
Шелуха гречихи	6,16	2,96
Солома гречихи	16,81	9,45
Шелуха риса	14,02	16,11
Солома риса	21,36	17,15
Шелуха овса	16,12	15,03
Солома овса	19,89	16,84
*Клетчатка пищевых волокон из соломы «Уницель»		
WF 90	7,08	2,24
WF 200	12,91	5,24
WF 500	19,43	6,43
Примечание: * - Содержание лигнина, % в марках WF: 90 – 0,16; 200 – 0,17; 500 – 0,19		

Адсорбционные свойства окислительно - органосольвентной целлюлозы взаимосвязаны и с содержанием α -целлюлозы. Наибольшее содержание α -целлюлозы в целлюлозе из соломы риса, соответственно, и у этой целлюлозы и наибольшая адсорбция по отношению к воде и маслу. Содержание лигнина в указанном количестве практически не влияет на адсорбционные свойства. Высокая белизна технической целлюлозы позволит применять ее для любых (слабоокрашенных) видов пищевой продукции.

Адсорбционные свойства клетчатки пищевых волокон из соломы марки «Уницель» показали несколько ниже значения, чем у органо – сольвентной целлюлозы из шелухи и соломы риса и овса. Следует отметить, что низкое содержание лигнина в клетчатке пищевых волокон из соломы марки «Уницель» существенно не влияет на адсорбцию по отношению к воде и маслу.

Выводы:

Адсорбционные свойства целлюлозы однолетних растений по отношению к воде и жирам увеличиваются с увеличением содержания α -целлюлозы;

Адсорбционные свойства технической целлюлозы из соломы выше, чем из шелухи, что обусловлено более высоким содержанием аморфных областей;

Окислительно-органосольвентная техническая целлюлоза из соломы и шелухи риса и овса по своим адсорбционным свойствам превосходит адсорбционные свойства клетчатки марки «Уницель».

ЛИТЕРАТУРА

1 Ивлева, А. Р. Взаимосвязь морфологических и адсорбционных свойств целлюлозы однолетних растений. / А. Р. Ивлева,

А. В. Канарский, Я. В. Казаков, Е. О. Окулова // Вестник Казанского технологического университета. – 2015. – Т. 18, №. 6 – С. 151–153.

2 Hui Zhang. Physico-chemical Properties and Antioxidant Activities of Dietary Fiber Derived from Defatted Rice Bran. // Advance Journal of Food Science and Technology. – 2011. – № 3 – Р. 339–347 (2011).

3 Вураско, А. В. Целлюлоза из однолетних растений. Окислительно-органосольвентные варки. / А. В. Вураско, Б. Н. Дриккер. Издательство LAP LAMBERT Academic Publishing, Германия, 2014. – 130 с.

4 Оболенская, А. В. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. / А. В. Оболенская, З. П. Ельницкая, А. А. Леонович. М., 1991. – 320 с.

УДК 676.03 : 676.2

А. С. Смолин, проф., д-р техн. наук smolin@gturp.spb.ru;

Е. С. Николаев, асп. egor.n@mail.ru

(СПбГТУРП, г. Санкт-Петербург)

КОМПЛЕКСНЫЕ КРИТЕРИИ ДЛЯ КОНТРОЛЯ И АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ РАВНОМЕРНОСТИ МАКРОСТРУКТУРЫ БУМАГИ

Макроструктура бумажного листа является важнейшей характеристикой, определяющей многие эксплуатационные свойства бумаги и картона. Неравномерность макроструктуры бумаги негативно влияет на показатели безобрывной проводки (*runnability*), печатные и прочностные свойства бумаги, так как неоднородность макроструктуры бумаги – это не только неоднородность распределения её структурных элементов, но и неоднородность её физических свойств. Решение проблемы получения бумаги с неоднородной структурой актуально с точки зрения экономии. Прочность образцов бумаги с однородной структурой выше, чем у бумаги, имеющей неоднородную структуру. Улучшение однородности структуры бумаги позволит изготавливать бумагу с меньшей массой m^2 при сохранении прочностных характеристик, что приведет к экономии сырья, а как следствие этого, к удешевлению готовой продукции.

Основным процессом, влияющим на неравномерность макроструктуры бумаги, является флокуляция волокон в гидросуспензиях. Уровень флокуляции определяется видом волокнистого материала и характером волокон. Длина волокна, диаметр, фракционный состав, грубость, жесткость, гибкость волокна во влажном состоянии (*WFF*), поверхностные свойства, поверхностный заряд, форма волокна - это характеристики волокнистого материала, влияющие на флокуляцию волокон. Наряду с вышеуказанными факторами, относящимися к

свойствам волокнистого материала, следует отметить, что на тенденцию волокон к флокуляции существенное влияние оказывают производственные параметры, такие, как концентрация волокон, вязкость суспензий, температура, концентрация и вид химических добавок, pH среды, уровень турбулентности волокнистой суспензии, время обезвоживания, скорость подачи волокнистой массы на сетку БДМ, соотношения скорости массы и сетки БДМ. В связи с этим, флокуляция – весьма сложный процесс, который может быть описан посредством комплексных критериев, суммирующих факторы, способствующих и препятствующих флокуляции.

В системах автоматического управления производством бумаги и картона отсутствует контур по регулированию макроструктуры бумажного листа, несмотря на то, что существует ряд приборов по оперативной (online) оценке однородности макроструктуры. Это связано, прежде всего, с тем, что очень велико количество факторов и параметров, влияющих на равномерность макроструктуры листа, причем это влияние может быть разнонаправлено. Различные факторы и параметры могут быть объединены в комплексные критерии, суммирующие воздействия различных параметров и могут быть использованы, как управляющие величины для автоматического регулирования равномерности макроструктуры бумажного полотна.

Комплексные критерии структурообразования и флокуляции:

Линейный заряд

$$\text{Линейный заряд} = \frac{|\zeta|}{L}, \text{ (мВ/мм)} \quad (1)$$

где $|\zeta|$ – абсолютное значение дзета-потенциала, мВ; L – средневзвешенная длина волокна, мм [1].

Линейный заряд, то есть величина электрокинетического потенциала, отнесённая к длине волокна. Физический смысл этого критерия – величина заряда, приходящаяся на единицу длины волокна. Результаты показали, что образцы с большим линейным зарядом имели меньшую склонность флокулироваться.

Потенциал формования

$$FP = L \times \delta, \text{ кг} \quad (2)$$

где FP – потенциал формования = массе одного волокна в кг; L – средневзвешенная длина волокна, м; δ – показатель крупности/грубости волокна, кг/м [2].

Краудинг-фактор N

Исходя из концепции краудинг-фактора: если две волокнистые суспензии, приготовленные из различных полуфабрикатов, имеют одинаковый краудинг критерий N , то данные суспензии имеют одина-

ковую склонность к флокуляции. Физический смысл числа краудинг N – это количество волокон в объёме сферы с диаметром равным длине волокна.

$$N_{crowd} = \frac{5C_m L^2}{\delta}, \quad (3)$$

где C_m – массовая концентрация, %; L – средневзвешенная длина волокна, м; δ – показатель грубости волокна, кг/м [3].

Полученные результаты:

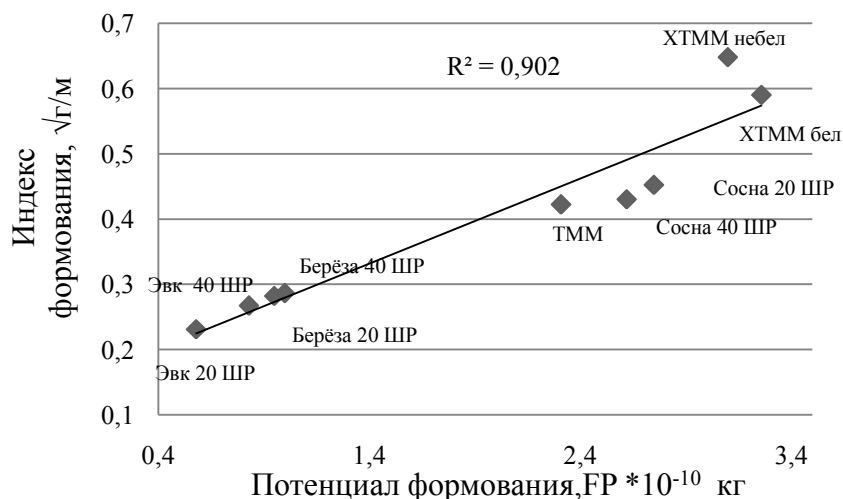


Рисунок 1 – График зависимости измеряемого индекса формования (β formation tester) от расчётного критерия потенциал формования FP

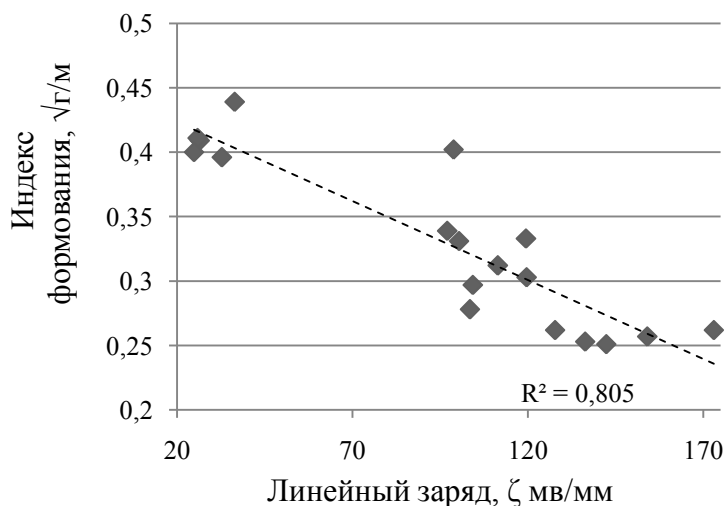


Рисунок 2 – График зависимости измеряемого индекса формования (β formation tester) от комплексного критерия линейный заряд.

(В данной серии экспериментов отливки с массой 60 г/м^2 изготавливались из волокон сосны, березы и эвкалипта со степенями помола 20, 30, 50, 60, 70 и 80°ШР)

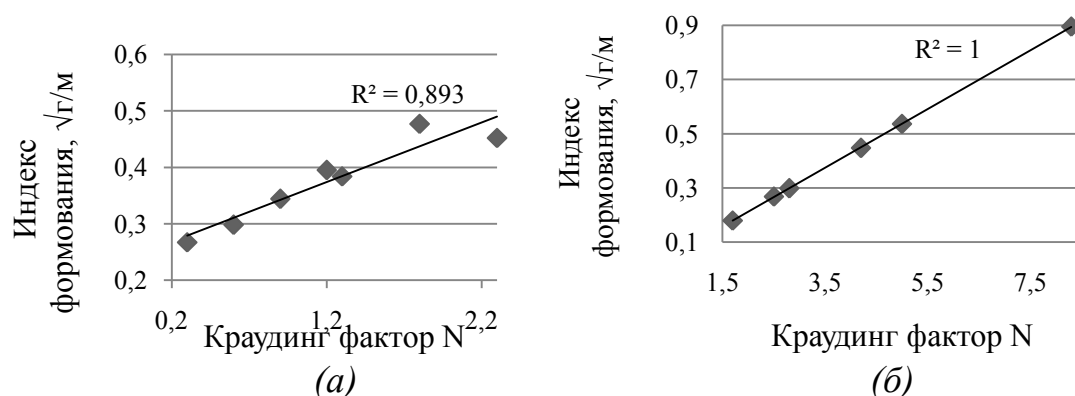


Рисунок 3 – График зависимости измеряемого индекса формования (β formation tester) от комплексного критерия

(В серии экспериментов 3 (а) отливки с массой 60 г/м^2 изготавливались из смеси волокон сосны 20°ШР и эвкалипта 40°ШР . В серии экспериментов 3 (б) отливки с массой 60 г/м^2 и 100 г/м^2 изготавливались из волокон сосны 40°ШР при различных концентрациях отлива. Концентрации отлива при $m^2=60 \text{ г/м}^2 = 0,179, 0,268$ и $0,536 \text{ г/л}$; для $m^2=100 \text{ г/м}^2$ концентрации $= 0,298, 0,477$ и $0,895 \text{ г/л}$)

Выводы

Результаты показывают, что наиболее сильной корреляцией с макроструктурой бумаги (формованием) обладают: критерий FR – потенциал формования – степень корреляции $0,9$ и критерий краудинг фактор N – степень корреляции – $0,89$ и 1 . Данные комплексные критерии могут быть использованы, как управляющие величины для автоматического регулирования равномерности макроструктуры бумажного полотна. Критерий линейный заряд показал более слабую корреляцию с макроструктурой бумажного листа ($0,8$), что объясняется низкой концентрацией отлива на листоотливном аппарате ($0,0179\%$), высокая степень разбавления водой нивелирует эффект химических реагентов на значения дзета-потенциала. Критерий линейный заряд может быть полезен и показать более сильную корреляцию при отливе при концентрациях применимых в производстве бумаги ($0,1\text{--}1\%$).

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Смолин, А. С. Межволоконные связи и макроструктура бумаги и картона /А. С. Смолин// Диссертация на соискание учёной степени доктора технических наук, 1999. – С. 10–26.
- 2 Kiviranta, A. J. Fiber and forming-related mechanisms affecting formation / A. J. Kiviranta// TAPPI proceedings, Papermakers Conference, 1996. – P. 239–245.
- 3 Kerekes, R. J. Effect of fiber length and coarseness on pulp flocculation /R. J. Kerekes, C. J. Schell// Tappi journal, Vol. 78, № 2, 1995. – P. 133–139.

Т. В. Соловьева, проф., д-р техн. наук
П. И. Письменский, кан. техн. наук
Н. А. Сычева, Т. П. Шкирандо
ppismenskii@gmail.com (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ В КОМПОЗИЦИИ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ ДЛЯ ГАЗЕТНОЙ БУМАГИ

Газетная бумага является самым массовым видом бумажной продукции. В настоящее время мировые объемы ее производства составляют более 70% от всех видов бумаги для печати [1–3]. Технология развивается по двум основным направлениям – снижение массы m^2 бумаги до 40–42 г и повышение качества до уровня требований к многоцветной печати [3]. При этом сырьем для получения газетной бумаги является термомеханическая масса (ТММ) – наиболее эффективный волокнистый полуфабрикат, вырабатываемый, как правило, из древесины ели [3], которая позволяет выпускать бумагу высокого качества. Однако широкое использование древесины ели в этом направлении привело к возникновению дефицита елового древесного сырья, которое становится все более дорогостоящим.

Решением названной проблемы может стать использование в качестве сырья для получения ТММ древесины лиственных пород, а именно березы, которая в больших объемах произрастает в Республике Беларусь. Береза, в основном, используется при получении лущеного шпона в фанерном производстве и является сравнительно недорогой. Кроме того, древесина березы имеет светлую окраску, однородную структуру, высокую влаго- и паропроницаемость. Выше сказанное предопределяет интерес для ее использования в качестве заменителя части древесины ели при получении ТММ [2]. Однако, в связи с отличиями в анатомическом строении от древесины ели (меньшие размеры волокон и более высокая плотность) и в химическом составе (повышенное содержание гемицеллюлоз, а именно пентозанов) ее использование в композиции ТММ для газетной бумаги не получило промышленного применения.

На кафедре химической переработки древесины БГТУ были проведены исследования по установлению возможности получения ТММ с использованием древесины березы в производстве газетной бумаги.

При этом ТММ получали, моделируя условия, имитирующие RTS-метод. Щепу пропаривали в автоклаве при температуре 160°C, пропаренную щепу размалывали при 2000 мин⁻¹ на дисковой мельни-

це НДМ, входящей в состав специального лабораторного комплекса размолота (ЛКР, производства Украины) и оснащенного счетчиком потребления электроэнергии. Из полученной размолотой массы изготавливали образцы газетной бумаги массой 1 м^2 45 г на лабораторном листоотливном аппарате Rapid-Ketten.

В качестве исходных образцов для исследования использовали композиции с различным соотношением щепы из древесины ели и березы, которую вводили в количестве от 10 до 90%. В аналогичных условиях получали также образцы сравнения только из древесины ели и березы.

В древесине березы, в отличие от древесины ели, содержится большее количество гемицеллюлоз (27 и 14,8%, соответственно), которые существенно ускоряют размол древесины, и анатомические элементы листовых пород по своим размерным характеристикам значительно уступают основным элементам хвойной древесины, то следовало ожидать прироста степени помола массы с увеличением доли древесины березы в ее композиции. Это предположение подтвердилось при изучении влияния содержания древесины березы в композиции с елью при получении ТММ.

На рисунке 1 представлены данные, иллюстрирующие влияние содержания древесины березы в композиции с елью на степень помола и средневзвешенную длину волокна.

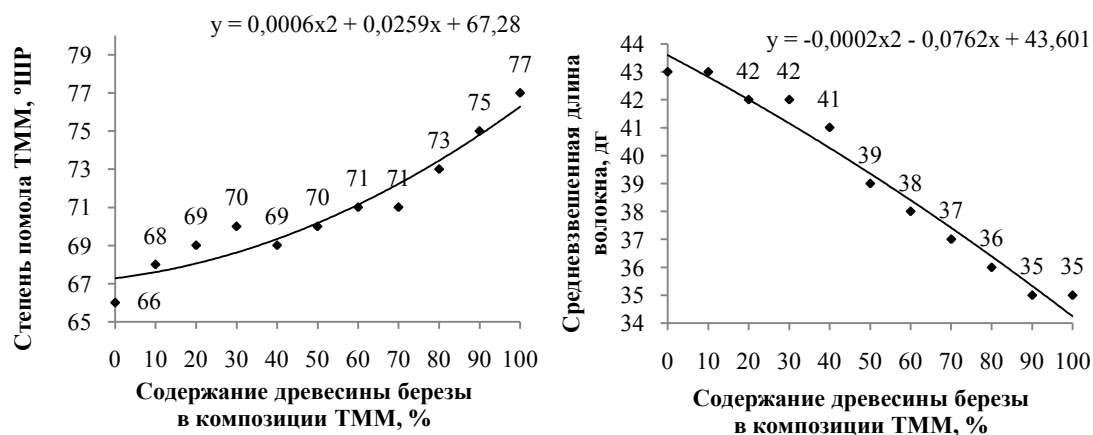


Рисунок 1 - Влияние содержания древесины березы в композиции с древесиной ели на степень помола и средневзвешенную длину волокон термомеханической массы

Как видно из рисунка 2, древесина березы закономерно снижает прочность получаемой из древесной массы бумаги. Вместе с тем, согласно ГОСТ 6445 разрывная длина газетной бумаги марок А, Б, В, О, должна составлять величину от 3300 до 2800 м. Судя по полученным данным (рис. 2), такие значения достигаются при замене в компози-

ции ТММ довольно большого количества древесины ели на древесину березы – 50%.

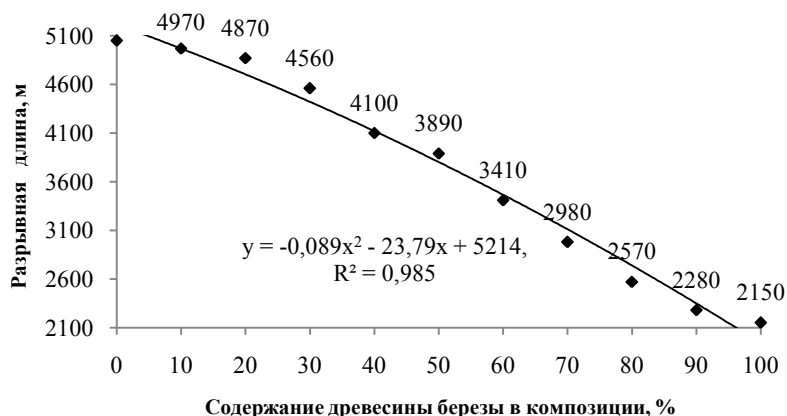


Рисунок 2 - Влияние содержания древесины березы в композиции с елью на разрывную длину газетной бумаги

Снижение показателя разрывной длины образцов бумаги мы объясняем увеличением содержания мелковолокнистой фракции, о чем свидетельствуют данные по снижению показателя средневзвешенной длины волокна (рис. 1).

На рисунке 3 представлены данные о фракционном составе композиций ТММ, содержащих от 20 до 80% древесины осины с широкой градацией.

Гистограммы на рисунке 3 показывают, что при увеличении части древесины ели, замененной на древесину осины в композиции ТММ в диапазоне от 20 до 80%, происходит значительное увеличение доли мелковолокнистой фракции V в ТММ – с 12,5% до 27,6%, а доля крупно- и средневолокнистых фракции I, II и III уменьшается на 7%, 4% и 7%, соответственно.

Исследование печатных свойств газетной бумаги, показало, что замена части древесины ели на березу в композиции ТММ положительно отражается на печатных свойствах газетной бумаги. Эти исследования тем более важны, так как на газетную бумагу текст и рисунки наносят способом плоской офсетной печати, причем на высокоскоростных ротационных печатных машинах. В этих условиях требования к качеству запечатывания бумаги особенно высоки.

Анализ печатных свойств был проведен по таким показателям, как оптическая плотность, контраст печати, величина растискивания оттиска, воспроизведение шрифтов и координаты цветности бумаги. Результаты испытаний представлены в таблице.

**Таблица – Печатные свойства газетной бумаги,
полученной в лабораторный условиях**

Наименование показателя	Газетная бумага полученная из:			
	ТММ из древесины ели	ТММ из композиции 90% древесины ели и 10% березы	ТММ из композиции 80% древесины ели и 20% березы	ТММ из композиции 70% древесины ели и 30% березы
Оптическая плотность, Б	1,517	1,520	1,550	1,565
Контраст печати $K_{ш}$	0,327	0,331	0,333	0,334
Величина растискивания 50% р. т., %	+11,35	+9,28	+9,15	+9,11
Воспроизведение шрифтов, п.: Arial/Times/Script	3/4/5	3/3/4	3/3/4	3/3/4
Координаты цветности бумаги в системе XYZ: x	0,346	0,346	0,345	0,345
y	0,354	0,358	0,359	0,360
z	0,297	0,303	0,302	0,305

Анализ показателей качества ТММ (рис. 1), разрывной длины газетной бумаги (рис. 2), а также печатных свойств бумаги показали, что замена до 30% древесины ели на древесину березы в композиции ТММ не приводит к ухудшению ее показателей качества. При этом такая замена привела к повышению печатных свойств образцов газетной бумаги – к повышению яркости печатного изображения (по данным оптической плотности) и его четкости (увеличение контрастности и снижение величины растискивания). Значения воспроизведения шрифтов Times и Script также повысились на 1 пункт.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3: Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев [и др.]. СПб.: Политехника, 2004. – 316 с.
- 2 Козубов, Г. М. Диагностические признаки древесины и целлюлозных волокон / Г. М. Козубов; под ред. Г. М. Козубова, Н. П. Золотовой-Спановской. – Петрозаводск: Карельский ф-л АН СССР, 1976. – 152 с.
- 3 Уголев, Б. Н. Древесиноведение коммерческих пород / Б. Н. Уголев, Я. Н. Станко. – М.: МГУ Леса, 1997. – 94 с.

А. И. Бадогина, асп. allenza@yandex.ru

С. И. Третьяков, проф., канд. техн. наук sitretyakov@mail.ru

Н. А. Кутакова, проф., канд. техн. наук n.kutakova@narfu.ru

Е. Н. Коптелова, доц., кандидат техн. наук elen-koptelova@yandex.ru

А. А. Кунавин, магистрант; А. Л. Матухин, магистрант
(С(А)ФУ им. М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

СОВМЕЩЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА БЕРЕСТЫ И ЛУБА

Древесина березы применяется на различных производствах – фанерном и целлюлозно-бумажном. Березовая кора является крупнотоннажным отходом переработки березы, составляющим до 15–17 % от объема заготавливаемой древесины. В работах [1, 2] рассмотрены вопросы выделения и изучения различных классов экстрактивных веществ (ЭВ) и индивидуальных соединений коры березы.

Березовая кора состоит из двух частей – внешней (бересты) и внутренней (луба), которые значительно отличаются по химическому составу. Наиболее богата ЭВ внешняя кора, которую можно извлекать с помощью растворителя в количестве до 40 % относительно веса бересты [2].

Луб березовой коры содержит меньше ЭВ (до 16 %) и их состав представлен полифенолами (ПФ), который отличается от состава веществ, экстрагируемых из бересты. Известны способы выделения ценных веществ из коры березы, которые включают ее разделение на бересту и луб, с последующей переработкой экстракционными методами [3].

Нами были проведены исследования по совмещенной переработке луба и бересты путем СВЧ-экстракции. Метод СВЧ-экстракции позволяет интенсивно извлекать ЭВ, при этом продолжительность экстрагирования сокращается в 10–15 раз по сравнению с методом настаивания [4]. При проведении экстракции использовали кору березы, полученную при окорке фанерного кряжа. Частичное отделение луба от бересты проводили вручную. Далее измельчали луб с остатками бересты на дробилке истирающего действия, при этом изменяли степень размола за счет использования сит с отверстиями диаметром 1, 2, 3, 4, 5 мм.

Основной фракцией при измельчении и сортировании сырья является фракция менее 1 мм (34,1 %), далее 1–2 мм (27,2%), 2–3 мм (14,5%), 3–5 мм (21,5%), больше 5 мм (2,7%). Основная (рабочая) фракция на основе ситового анализа составила до 3 мм (75,8% от общей массы) – для бересты, размолотой на дробилке истирающего действия.

Для извлечения бетулина методом СВЧ-экстракции отбирали 6 г используемого сырья (луб с берестой) различных фракций (2, 3, 4, 5 мм) и помещали в колбы для экстракции. Затем добавляли 86%-й спирт (жидкостной модуль – 20). Продолжительность экстракции 10 мин, затем экстракты отфильтровывали под вакуумом, после высушивания получали бетулин в виде белого порошка.

Далее остатки коры трех фракций экстрагировали спиртово-щелочными растворами в условиях, приведенных в работе [4]; продукт – ЭВ. Данные по выходу бетулина и ЭВ приведены на рисунке 1.

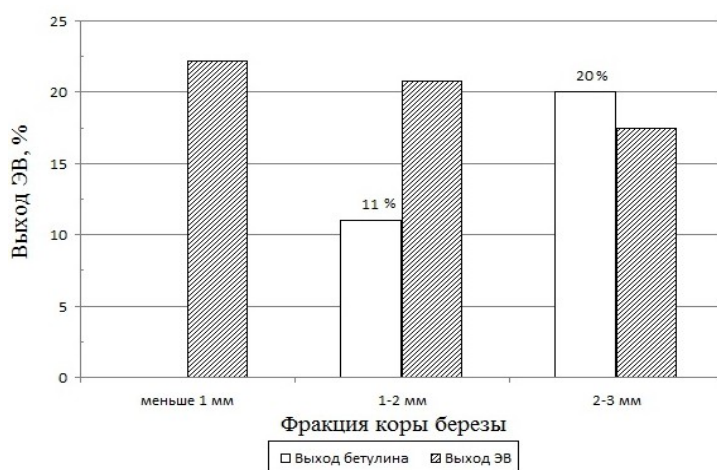


Рисунок 1 - Диаграмма выхода бетулина и ЭВ в зависимости от используемой фракции коры

По диаграмме размер частиц коры влияет на выход ЭВ: чем мельче фракция, тем больше выход ЭВ. Диапазон изменения выхода – от 17,4 до 22,2%. Среднее значение выхода составляет 20,2%.

Также проводились исследования кинетики СВЧ-экстракции луба коры березы. Пробу экстрактов отбирали каждые две минуты. Для сохранения гидромодуля в экстракт добавляли аналогичный объем 10%-го этилового спирта. Пробы упаривали в фарфоровых чашках на водяной бане, рассчитывали концентрацию. По полученным данным были построены графики зависимости концентрации ЭВ в зависимости от продолжительности (рисунок 2). Максимальную концентрацию ЭВ обеспечивает минимальная фракция коры. Также получена зависимость выхода ПФ от продолжительности, аналогичная вышеприведенной зависимости концентрации ЭВ. Исходя из полученных результатов, концентрация и степень извлечения ЭВ из фракции коры менее 1 мм выше, чем из более крупных фракций. Отсюда следует, что для лучшего извлечения ЭВ необходим отбор фракции не более 1 мм. Также можно заметить, что продолжительность экстракции 8 минут более чем достаточна для извлечения полифенолов из каждой фракции.

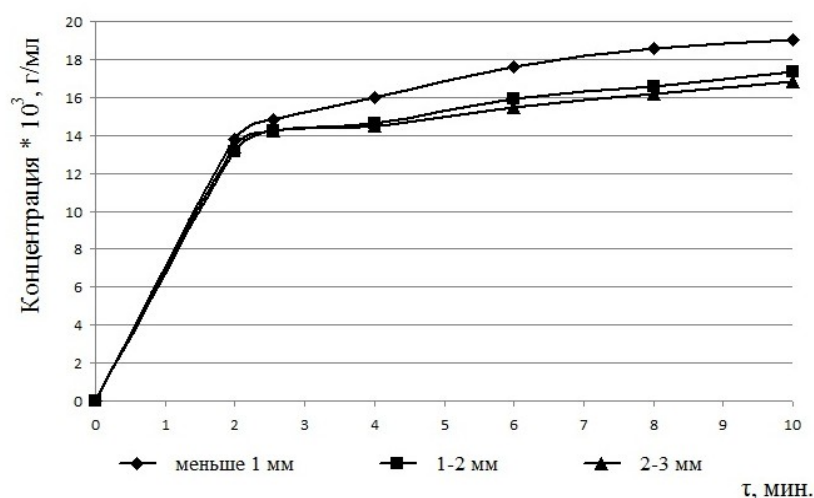


Рисунок 2 - График зависимости концентрации ЭВ от времени для различных фракций коры

Выводы:

1. Метод СВЧ-экстракции позволяет интенсифицировать процесс выделения ЭВ. Продолжительность экстрагирования сокращается в 10-15 раз по сравнению с методом настаивания.
2. При изучении кинетики экстракции коры березы установлена оптимальная продолжительность СВЧ-экстракции – 8 минут.
3. Наибольший выход ЭВ обеспечивает мелкая фракция коры, а бетулина – фракция 2-3 мм.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кислицын, А.Н. Экстрактивные вещества бересты: выделение, состав, свойства, применение (обзор) // Химия древесины, 1994. №3. – С. 3–28.
- 2 Похило Н.Д., Уварова Н.И. Изопреноиды различных видов рода *Betula* // Химия природных соединений. 1988. №3. С. 325–341.
- 3 Патент США. Birch bark processing and the isolation of natural products from birch bark / Edwardson C.F., Kolomitsyn I.V., Krasutsky P.A., Carlson R.M., Nesterenko V.V. №WO0110885; 15.02.2001.
- 4 Захарова А.И., Третьяков С.И., Кутакова Н.А., Коптелова Е.Н. Выделение экстрактивных веществ из луба коры березы при воздействии СВЧ-поля // ИВУЗ «Лесной журнал», 2015. – № 4. – С. 148–154.

А. А. Шутова, магистрант

Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук

А. И. Моргунов, магистрант

anuy6055@yandex.ru (Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

ТЕРМОХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДРЕВЕСИНЫ С КОН

В Архангельской области ежегодно образуется 3,8 млн м³ отходов лесопильных производств и порядка 500 тысяч приходится на кору. Большую их часть сжигают, с получением тепловой энергии. Мы предложили использовать кору ели для получения экономически выгодного ресурса – активного угля.

Активный уголь (АУ) – пористое вещество, получаемое в процессе пиролиза из различных углеродосодержащих материалов органического происхождения путем различных видов активации. Исходным сырьем могут служить: древесный уголь, материалы типа каменного угля, скорлупа различных орехов и фруктовых косточек и другие материалы.

АУ используется в очистке воздушных сред, сточных вод, применяется при изготовлении суперконденсаторов и аккумуляторных батарей высокой мощности.

Цель работы - использование и переработка вторичного сырья от отходов производства древесины с получением АУ.

Кору отбирали на одном из лесоперерабатывающих предприятий Архангельска.

В качестве плана был выбран центральный композиционный ротатбельный униформ-план второго порядка для трех переменных (таблица 1).

Нами было наработано 20 образцов АУ по следующей схеме:

1) Исходный материал подвергают термической обработке ($T_{п/п}$) без доступа воздуха, в результате которой из него удаляются пары. Структура образовавшегося угля–сырца – крупнопористая, он не содержит микропор и не может быть непосредственно использован как промышленный адсорбент.

2) Термохимическая активация ($T_{ТХА}$) в присутствии КОН. В результате активации часть органического материала выгорает, а остаток превращается в уголь, отличающийся развитой пористой структурой и поэтому обладает высокой адсорбционной активностью.

3) Выщелачивание – это процесс отмывки угля от содопродуктов, образующихся при термохимической активации. Установлено,

что наиболее полное извлечение содопродуктов достигается при 3х-кратном получасовом кипячении угля (каждый раз со свежей порцией дистиллированной воды). Кипячение проводят на электрической плитке в конической колбе с обратным холодильником для предотвращения испарения влаги.

4) Сушка в шкафу при 105 °С.

5) Измельчение проводили на шаровой мельнице 10 мин со скоростью 400 об/мин. Далее просеивали на сите с диаметром 0,1 мм.

6) Изучение адсорбционных свойств. Оценку активных углей проводили, сравнивая результаты измерений с помощью различных адсорбатов (из жидкой фазы – МГ, йод, из газовой фазы – вода, гексан).

По экспериментальным данным были получены уравнения регрессии. Все уравнения оказались адекватными экспериментальными данными, так как критерий Фишера оказался меньше табличного, и по полученным уравнениям были построены поверхности отклика, показывающие характер зависимости выходных параметров от режимных факторов.

Адсорбционная активность по йоду (A_{I_2}) характеризует развитие микропористой структуры угля. Увеличение температур предпиролиза и пиролиза оказывает положительное влияние на адсорбционную активность по йоду. Аналогичное влияние оказывает дозировка щелочи (рисунок 1).

Осветляющая способность по метиленовому голубому (МГ) характеризует способность активных углей сорбировать из водных растворов крупные молекулы органических веществ. Принято считать, что подобные молекулы сорбируются на поверхности супермикро- и мезопор, а значит, по результатам анализа мы получаем информацию об их содержании в исследуемых углях. Повышение температур предпиролиза и пиролиза положительно влияет на осветляющую способность по метиленовому голубому. Дозировка щелочи оказывает положительный характер на данный выходной параметр (рисунок 2).

Адсорбционные свойства по парам воды позволяют судить о гидрофильности углей. Как видно из рисунка 3, на поверхности отклика наблюдается четкий минимум значений адсорбции водяного пара. Причем этот минимум находится практически в центре плана.

Адсорбционные свойства по гексану позволяют судить о гидрофобности. Наблюдается зависимость, как и по воде. Следовательно, минимальная температура и минимальная дозировка положительно влияют на адсорбцию и по воде и по гексану (рисунок 4).

Таблица 1 - Уровни и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования, λ	Уровни факторов				
		-1,682 (- α)	-1	0	1	1,682 (+ α)
X ₁ , Температура предпирилиза, °C	60	300	340	400	460	500
X ₂ ,Температура термохимической активации, °C	60	550	590	650	710	750
X ₃ , Дозировка КОН, г/г	0,3	1,00	1,20	1,50	1,80	2,00

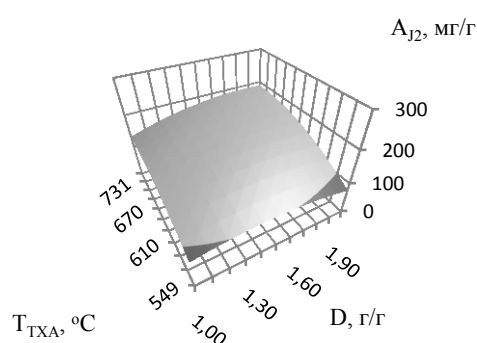
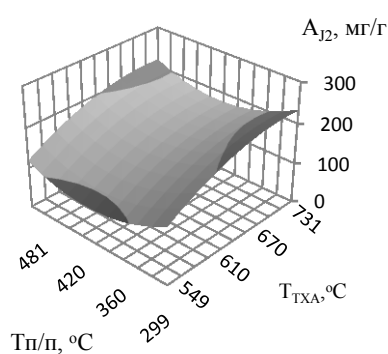


Рисунок 1 – Адсорбционная активность по йоду

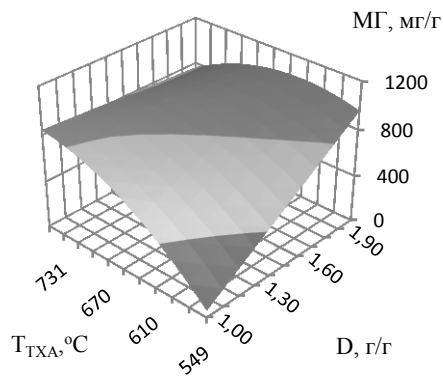
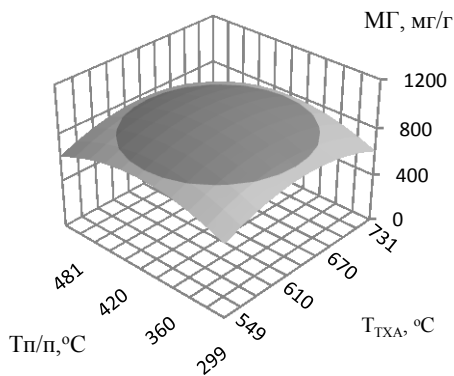


Рисунок 2 - Осветляющая способность по метиленовому голубому

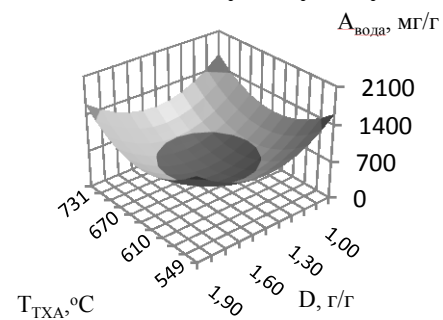
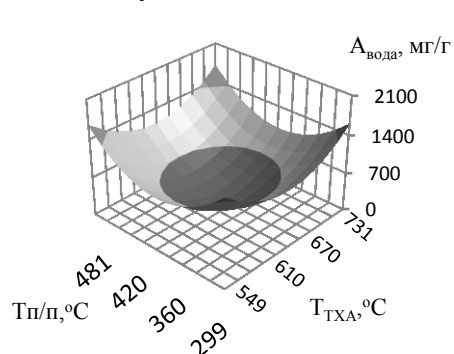


Рисунок 3 - Адсорбционные свойства по парам воды

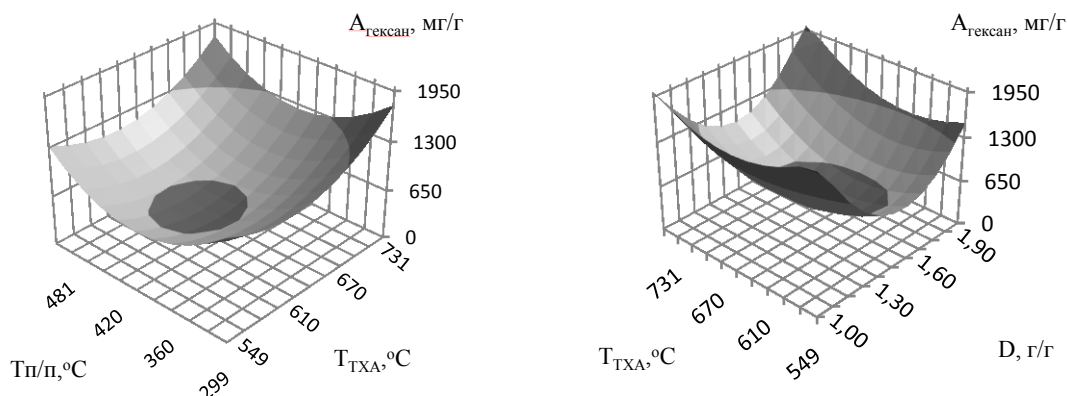


Рисунок 4 - Адсорбционные свойства по гексану

Проанализировав полученные данные, можно сделать следующие выводы:

1. С увеличением температур предпиролиза и термохимической активации адсорбционные свойства АУ улучшаются;
2. Увеличение дозировки положительно сказывается на формировании адсорбционных свойств;
3. Оптимальные условия получения АУ из коры ели: $T_{п/п} = 460^{\circ}\text{C}$, $T_{ТХА} = 650^{\circ}\text{C}$, $D = 1,90$ г/г.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Планирование эксперимента в примерах и расчетах: учеб. пособие / Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, С. И. Третьяков, В. И. Жабин. – Архангельск: САФУ, 2010. – 126 с.
- 2 Технология углеродных адсорбентов. Физико-химический анализ активных углей: учебное пособие к лабораторному практикуму / М. Г. Белецкая, Н. И. Богданович, Н. А. Макаревич. – Архангельск: САФУ, 2015. – 96 с.

УДК 676.024.6

В. И. Шуркина, асп. Welta0007@mail.ru
 Ю. Д. Алашкевич, проф., д-р техн. наук mapt@sibgtu.ru
 Р. А. Марченко, ст. преп. r.a.marchenko@mail.ru
 (СибГТУ, г. Красноярск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГОТОВЫХ ОТЛИВОК ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ГАРНИТУРЫ С КРИВОЛИНЕЙНОЙ ФОРМОЙ НОЖЕЙ

Размалывающая гарнитура - основной рабочий орган мельницы, осуществляющий непосредственное воздействие на волокна в процессе их обработки [1].

На кафедре МАПТ СибГТУ была разработана гарнитура с криволинейной формой ножей [2]. Данная гарнитура решает задачи по-

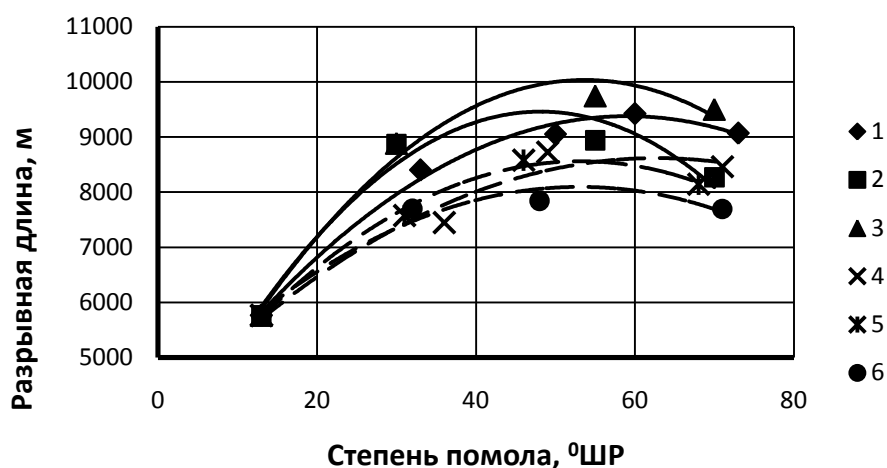
вышения качества обработки волокнистого полуфабриката, повышения производительности и снижения энергозатрат.

Представляет интерес исследование влияния данного рисунка гарнитуры на качество размолла сульфатной беленой хвойной целлюлозы с определением отдельных физико-механических свойств готовых отливок при следующих параметрах размолла: концентрация массы 1, 2, 3%; число оборотов 2000 об/мин; межножевой зазор 0,1 мм.

Для проведения сравнительного анализа используются результаты экспериментальных данных полученных на гарнитуре с криволинейными ножами и гарнитурой с прямолинейной формой ножей [3].

Сопротивление бумаги разрыву в большей степени зависит от сил сцепления между волокнами и прочности самих волокон.

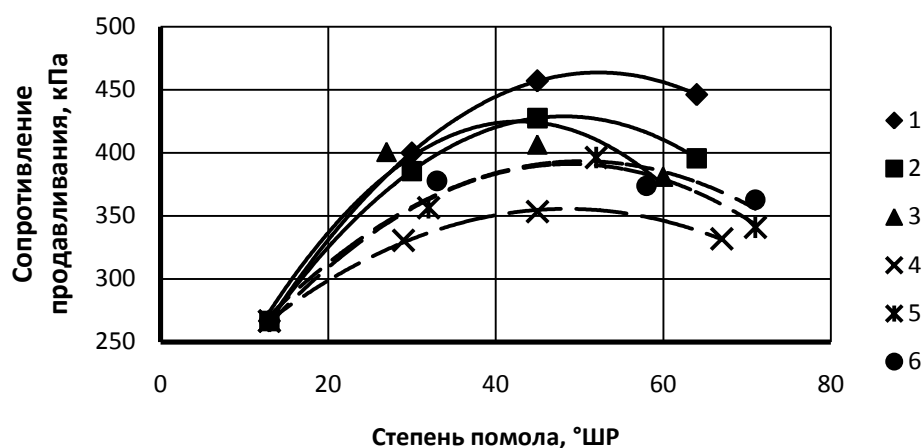
Из рисунка 1 видно, что лучшие показатели разрывной длины наблюдаются при использовании гарнитуры с криволинейными ножами. Отсюда можно сделать вывод, что механическая прочность готовых отливок, в частности разрывная длина, при использовании массы размолотой с применением гарнитуры с криволинейными ножами выше, чем с применением гарнитуры с прямолинейной формой ножей.



Гарнитура с криволинейной формой ножей: 1 – концентрация массы 1%;
2 – концентрация массы 2%, 3 – концентрация массы 3%;
Гарнитура с прямолинейной формой ножей: 4 – концентрация массы 1%,
5 – концентрация массы 2%, 6 – концентрация массы 3%

Рисунок 1– Зависимость разрывной длины от степени помола по °ШР

Из рисунка 2 видно, что характер изменения сопротивления продавливанию от степени помола для обеих гарнитур идентичный. Но количественные значения на много выше для отливок, полученных на гарнитуре с криволинейной формой ножей.



Гарнитура с криволинейной формой ножей: 1 – концентрация массы 1%;
 2 – концентрация массы 2 %, 3 – концентрация массы 3%;
 Гарнитура с прямолинейной формой ножей: 4 – концентрация массы 1%;
 5 – концентрация массы 2%, 6 – концентрация массы 3%.

Рисунок 2 – Зависимость сопротивления продавливанию от степени помола по °ШР

При анализе влияния геометрической формы ножей размалывающей гарнитуры такие физико-механические свойства готовых отливок, как разрывная длина и сопротивления продавливанию, полученные с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей, превышают аналогичные свойства, полученные с использованием гарнитуры с прямолинейной формой ножей. По схеме и характеру воздействия на волокно идет разработка его в продольном направлении в большей степени присутствует фибрилляция волокон. На наш взгляд это происходит за счет повышения технологических параметров, таких как секундная режущая длина и площадь поверхности размола, на гарнитуру с криволинейной формой ножей.

Использование гарнитуры с криволинейной формой ножей позволяет получить хорошо разработанную длинноволокнистую массу, в которой содержится значительно меньше мелкой фракции, следовательно, меньше мелкого волокна попадает в бассейн реки.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о целесообразности использования гарнитуры с криволинейными ножами для получения более высоких качественных показателей готовых изделий.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановление лесов Сибири»

№ государственной регистрации НИР: 114042140006.

ЛИТЕРАТУРА

1 Федорова, О. Н. Отдельные бумагообразующие свойства целлюлозы, при размоле ее с использованием гарнитур различных геометрических параметров/ О. Н. Федорова, В. И. Шуркина, Ю. Д. Алашкевич// Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Всероссийская научно-практическая конференция. Сборник статей студентов и молодых ученых, Красноярск: СибГТУ, 2014 – Т. 2. – С. 27–30.

2 Пат. 2307883. Российская Федерация, МПК⁵¹ D21D1/30, B02C 7/12. Размалывающая гарнитура [Текст]/ Алашкевич Ю. Д., Ковалев В. И., Харин В. Ф., Мухачев А. П. ; заявитель и патентообладатель: Сибир. госуд. технолог. ун-т № 2006110647/12; заявл. 03.04.2006; опубл. 10.10.2007.

3 Пат. № 2227826. Россия. МПК⁷ D 21 D 1/30. В 02 С 7/12. Размалывающая гарнитура для дисковой мельницы / Ю. Д. Алашкевич, В. И. Ковалев, К. Х. Саргсян, А. А. Набиева, В. Н. Щербаков. – № 2003122252. Заявл. 16.07.2003; Опубл. 27.04.2004. Бюл. №12. – 8 с.

УДК 541.128

А. Ю. Сидоренко, мл. науч. сотр.

Е. В. Логвинович, стажер мл. науч. сотр.

Д. Б. Утенкова, мл. науч. сотр.

Г. М. Сеньков, вед. науч. сотр., канд. техн. наук
mixa@ichnm.basnet.by

(Институт химии новых материалов НАН Беларуси, г. Минск)

ИЗОМЕРИЗАЦИЯ α -ПИНЕНА В ПРИСУТСТВИИ ОТЕЧЕСТВЕННЫХ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

Введение. Основными продуктами каталитической изомеризации α -пинена являются камфен и дипентен, которые используются при получении камфары и душистых веществ. Известно, что высокой селективностью по камфену обладают катализаторы на основе природных алюмосиликатов слоистого строения [1, 2]. Модификация алюмосиликатов минеральными кислотами позволяет увеличить их каталитическую активность и выход продуктов реакции [2]. Целью работы являлось установление влияния химического состава и условий кислотной обработки отечественных природных алюмосиликатов на их активность и селективность в реакции изомеризации α -пинена и его эпоксида. Объекты исследования: глина месторождения Лукомль-1 (Л-1, содержит иллит и каолинит), а также сапонит и глауконит.

Экспериментальная часть. Химический состав образцов определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа, удельную поверх-

ность измеряли на анализаторе NOVA 2200 (США). Модификацию алюмосиликата Л-1 проводили путем его обработки 50,0 мл/г 10,0% HCl в течение 3,0 ч при температурах 30–100°C. Затем образцы промывали дистиллированной водой, сушили при 105°C и прокаливали при 150°C.

Изомеризацию α -пинена, который содержал 2,3 мас. % камфена и 0,3 мас. % дипентена, проводили при температуре 140°C в присутствии 3,0 мас. % исходного и 0,5 мас. % модифицированного алюмосиликатов, а эпоксида α -пинена – при 70°C в присутствии 3,0 мас. % катализатора. Анализ продуктов реакции осуществляли методом газожидкостной хроматографии.

Обсуждение результатов. В составе Л-1 основным оксидом металла является Al_2O_3 ($\text{Si}/\text{Al} = 2,8$). В сапоните и глауконите преобладает FeO, соотношение Si/Al для этих алюмосиликатов равно 2,5 и 5,0 соответственно. Высокое содержание железа в сапоните объясняется наличием примеси гематита, а в глауконите – изоморфным замещением в его структуре ионов Al^{3+} и Si^{4+} на $\text{Fe}^{2+/3+}$. Наибольшей удельной поверхностью обладает Л-1 (табл. 1).

Таблица 1 - Химический состав и удельная поверхность необработанных алюмосиликатов

Алюмосиликат	Содержание оксидов, мас. %								$S_{\text{уд.}}$, $\text{м}^2/\text{г}$
	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	
Л-1	19,5	54,7	10,6	0,7	2,9	4,7	5,8	1,2	46,0
Сапонит	18,1	44,7	25,3	0,2	2,4	3,1	1,0	5,2	28,0
Глауконит	11,6	58,4	20,8	-	3,6	4,6	0,50	0,5	29,0

Конверсия α -пинена 50,0% на глине Л-1 наблюдается за 1,5 ч, на сапоните – за 4,0 ч, а на глауконите – только за 9,0 ч. При этом селективность реакции изомеризации α -пинена по камфену в присутствии Л-1 и сапонита практически одинаковая (49,0–51,0%), тогда как на глауконите – на 10% меньше (табл. 2).

Таблица 2 - Продукты реакции изомеризации α -пинена (конверсия 50,0%) в присутствии необработанных алюмосиликатов

Алюмосиликат	Время реакции, ч	Селективность, %		Содержание терпенов, мас. %	
		по камфену	по дипентену	бицикл. и трициклен	моноциклические
Л-1	1,5	51,0	31,5	28,4	20,5
Сапонит	4,0	49,0	28,5	28,6	20,6
Глауконит	9,5	39,5	37,0	22,5	26,3

В реакционной смеси, полученной на Л-1 и сапоните, преобладают бициклические терпеновые углеводороды (камфен, фенхены) и

трициклен. В присутствии глауконитового катализатора предпочтительно образуется смесь моноциклических терпенов: дипентена, α - и γ -терпиненов, терпинолена, *n*-цимола (табл. 2). При этом соотношение Si/Al для глауконита в 2,0 раза больше, чем для глины и сапонита (табл. 1). Отметим, что в присутствии промышленного алюмосиликатного катализатора АС-36 с отношением Si/Al равным 7,0 селективность по камфену составляла 40,0% [1].

В процессе модификации Л-1 соляной кислотой происходит частичное удаление из его состава всех оксидов металлов, причем степень их «вымывания» увеличивается с ростом температуры обработки (табл. 3). Наибольшую устойчивость к действию кислоты проявляет Al_2O_3 , количество FeO и MgO значительно уменьшается, а CaO удаляется практически полностью. Удельная поверхность исходного алюмосиликата Л-1 составляет 46,0 м²/г и увеличивается до 107,0 м²/г в результате его обработки при 100°C (табл. 3).

Таблица 3 - Химический состав и удельная поверхность Л-1

Л-1	Химический состав, мас. %								$S_{\text{уд}}$, м ² /г
	Al_2O_3	SiO_2	FeO	Na_2O	MgO	K_2O	CaO	TiO_2	
Исходный	19,5	54,7	10,6	0,7	2,9	4,7	5,8	1,2	46,0
Обработанный при температуре, °C									
30	20,6	60,5	9,8	0,7	1,7	4,7	0,7	1,3	50,0
50	19,3	65,1	7,0	0,7	1,3	4,7	0,6	1,3	52,0
70	19,2	67,5	5,4	0,6	1,0	4,6	0,5	1,2	63,0
90	17,7	70,6	4,6	0,5	0,6	4,4	0,4	1,2	76,0
100	15,6	75,8	2,3	0,3	0,8	3,7	0,3	1,2	107,0

Конверсия α -пинена в присутствии кислотномодифицированных образцов Л-1 значительно увеличивается по сравнению с исходным алюмосиликатом. Максимальная степень превращения α -пинена (96,6%) и наибольшее количество камфена (52,7 мас. %) и дипентена (17,8 мас. %) наблюдается в присутствии Л-1, обработанного 50,0 мл/г 10,0% HCl при 90°C (табл. 4). Увеличение каталитической активности модифицированного Л-1 происходит вследствие замещения его обменных катионов на H^+ и возрастания удельной поверхности. Несмотря на то, что значение $S_{\text{уд}}$ для Л-1, обработанного при 100°C, максимальное (107,0 м²/г), конверсия α -пинена в его присутствии меньше, чем на образцах, модифицированных при 30–90°C. Это можно объяснить удалением из его кристаллической структуры значительного количества катионов алюминия, магния и железа, что приводит к уменьшению его кислотности и, как следствие, каталитической активности.

Таблица 4 - Конверсия α -пинена и количество продуктов реакции за 2,0 ч реакции в присутствии 0,5 мас. % Л-1

Л-1	Конверсия α -пинена	Содержание, мас. %	
		Камфен	Дипентен
Исходный	2,6	3,7	1,1
Обработанный			
при температуре, °С			
30	79,6	44,8	16,7
50	82,3	45,8	16,7
70	94,9	52,3	17,6
90	96,6	52,7	17,8
100	68,9	39,3	15,1

Ранее было показано, что α -пинен изомеризуется на Бренстедовских к.ц. природного алюмосиликата [1]. Известно, что реакция изомеризации эпоксида α -пинена на к.ц. Бренстеда протекает с образованием преимущественно карвеола, а на центрах Льюиса – камфоленового альдегида (рис. 1) [3]. Эту реакцию использовали в качестве тестовой на Льюисовскую кислотность алюмосиликатов.

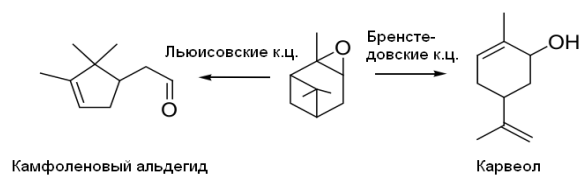


Рисунок 1 - Схема изомеризации эпоксида α -пинена

Наибольший выход камфоленового альдегида (50,0 мас. %) наблюдается в присутствии глауконита, следовательно, он обладает наибольшей Льюисовской кислотностью (табл. 3).

Таблица 2 - Продукты реакции изомеризации эпоксида α -пинена (конверсия 99%)

Алюмосиликат	Время реакции, ч	Содержание продуктов, мас. %	
		Камфоленовый альдегид	Карвеол
Л-1	0,5	36,3	23,4
Сапонит	4,0	39,3	21,1
Глауконит	5,0	50,0	13,4

Выводы. Изомеризация α -пинена в присутствии природных алюмосиликатов слоистого строения с Si/Al равным 2,5–2,8 (Л-1, сапонит) протекает с образованием преимущественно бициклических продуктов, а при Si/Al = 5,0 (глауконит) в продуктах реакции преобладают моноциклические терпены. Кислотная модификация Л-1 приводит к увеличению его каталитической активности в реакции изомеризации α -пинена. Наибольшая конверсия α -пинена наблюдается в присутствии алюмосиликата, модифицированного 50,0 мл/г 10,0%

HCl при 90°C. Изомеризация эпоксида α -пинена на исследованных алюмосиликатах протекает с образованием преимущественно камфенового альдегида, что свидетельствует о наличии на их поверхности кислотных центров Льюиса.

ЛИТЕРАТУРА

1 Agabekov V.E., Sen'kov G.M., Sidorenko A.Yu., Nguyen Dinh Tuyen, Vu Anh Tuan //Catalysis in Industry – 2011. – Vol. 3. No. 4. P. 319–330.

2 Sidorenko A. Yu., Sen'kov G.M., Agabekov V.E. // Catalysis in Industry. – 2014. – Vol. 6, №. 2. – P. 94–104.

3 Stekrova M., Kumar N., Aho A [et al.] // Applied Cat. – 2014. – Vol. 470. –P. 162–167.

УДК 661.183.2

К. А. Романенко, магистрант;

Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук;

А. М. Уханова, магистрант; А. А. Шутова, магистрант

kristinaromanencko@yandex.ru (Северный (Арктический) Федеральный университет имени М.В. Ломоносова, г. Архангельск, РФ)

УГЛЕРОДНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ТЕРМОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИЕЙ ГИДРОЛИЗНОГО ЛИГНИНА БОБРУЙСКОГО ГИДРОЛИЗНОГО ЗАВОДА

За последние годы в связи с ростом промышленных мощностей чрезвычайно обострилась проблема утилизации отходов. В особенности это коснулось таких многотоннажных отраслей, как лесоперерабатывающая, лесохимическая и гидролизная промышленности. Что касается последней, то основной отход производства, а именно гидролизный лигнин в промышленных масштабах накопился во многих странах постсоветского пространства. Около 40% его использовалось в качестве топлива при получении технологического пара, остальное вывозилось в отвалы.

Прогнозные оценки его запасов в отвалах составляют миллионы тонн[1]. Несмотря на множество предложенных решений по переработке гидролизного лигнина в продукты, нужные народному хозяйству, все они не нашли широкого промышленного применения. Наиболее распространенным на данный момент методом утилизации лигнина является его сжигание в топках котельных, что нельзя считать рациональным.

Альтернативой сжиганию является осуществление процесса квалифицированной его переработки в режиме пиролиза с получени-

ем активных углей (АУ) – ценных адсорбентов. Как известно, области применения активных углей все больше расширяются.

В настоящее время для синтеза активного угля наблюдается тенденция использования методов термохимической активации сырья, поскольку эти методы позволяют получать адсорбенты с заданными адсорбционными свойствами и параметрами пористой структуры.

При термохимической обработке растительной ткани масса лигнина уменьшается в несколько раз, а его химическая активность возрастает [2].

Определяющими факторами при синтезе АУ с использованием методов термохимической активации являются выбор и дозировка активирующего агента, а также температура процесса. Учитывая актуальность утилизации вторичных ресурсов химической переработки древесины, весьма своевременным является изучение возможности получения активных углей из гидролизного лигнина с использованием гидроксида калия в качестве активирующего агента.

Цель настоящей работы – изучение свойств углеродных адсорбентов, полученных термохимической активацией Бобруйского гидролизного лигнина с гидроксидом калия.

Для достижения поставленной цели нами было наработано 20 образцов АУ из гидролизного лигнина, полученного на Бобруйском гидролизном заводе. Синтез адсорбентов осуществлялся в 2 стадии: карбонизация гидролизного лигнина и последующая активация угля-сырца.

Таким образом, был реализован центральный композиционный ротатабельный униформ - план второго порядка для трех переменных, варьирующихся на 5 уровнях [3]. В качестве меняющихся параметров были температуры предпиролиза ($T_{п/п}$) и термохимической активации ($T_{тха}$), а также дозировка активирующего агента. Значения и интервалы варьирования факторов представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Значения и интервалы варьирования факторов

Переменные факторы	Характеристики плана					
	Шаг варьирования, λ	Уровни факторов				
		-1,682 ($-\alpha$)	-1	0	1	1,682 ($+\alpha$)
Температура предпиролиза, °C	30	350	370	400	430	450
Температура пиролиза, °C	45	600	630	675	720	750
Расход КОН, г/г	0,24	1,00	1,16	1,40	1,64	1,80

Полученный уголь в дальнейшем подвергался выщелачиванию, и была исследована его сорбционная активность по четырем основным сорбатам: метиленовой голубой, йод, по парам воды и гексана.

По полученным экспериментальным данным построены поверхности отклика, показывающие влияние параметров двухстадийной термохимической обработки гидролизного лигнина на адсорбционные свойства АУ.

Адсорбционная активность по йоду (A_{J_2} , рис. 1) характеризует преимущественно развитие микропористой структуры активного угля.

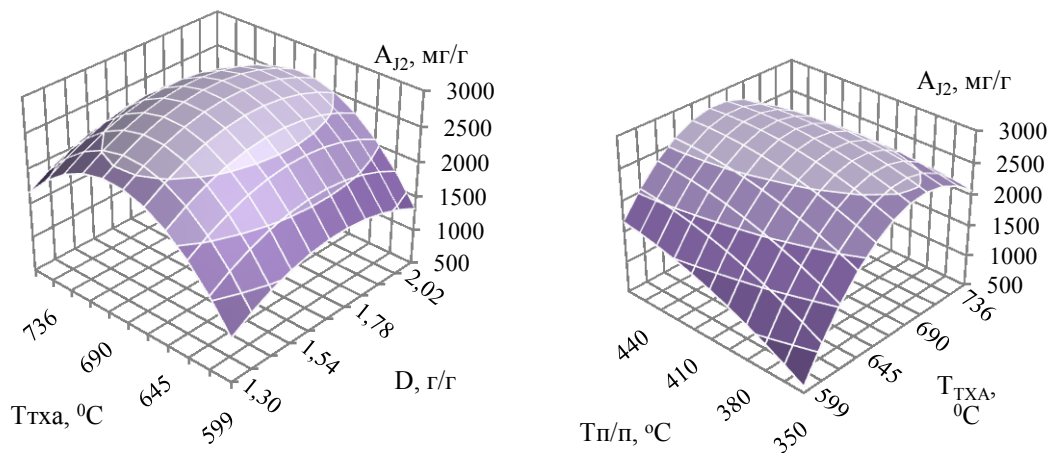


Рисунок 1 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на адсорбционные свойства АУ по йоду

Как видно из представленных графических зависимостей повышение температуры термохимической обработки лигнина оказывает положительное влияние на адсорбционную активность АУ по йоду.

При повышении температуры предпиролиза влияние температуры термохимической обработки на адсорбционную активность АУ по йоду усиливается.

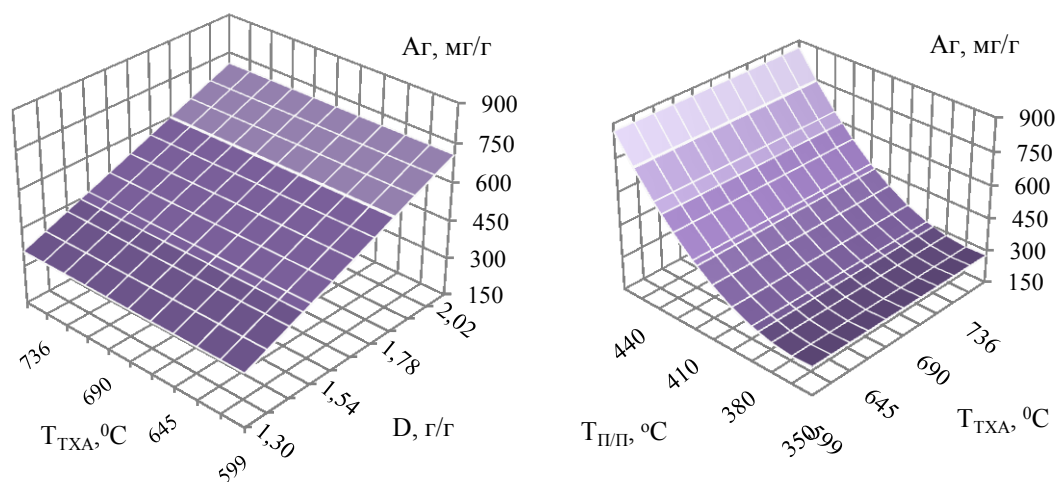


Рисунок 2 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на адсорбционные свойства АУ по гексану

На адсорбцию по гексану (рис. 2) влияет как температура пиролиза, так и дозировка щелочи, с повышением которых адсорбция возрастает.

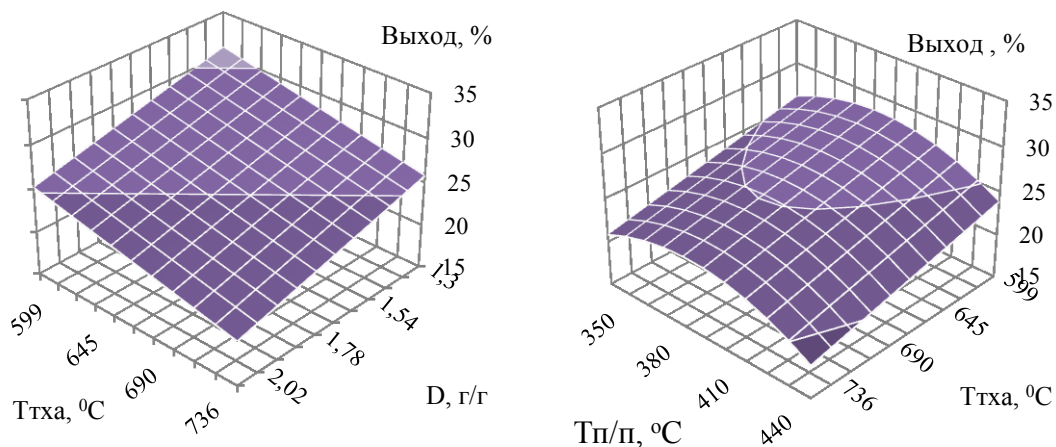


Рисунок 3 - Влияние температуры термохимической обработки гидролизного лигнина и расхода КОН на выход АУ

Поверхность отклика показывает, что наибольший выход наблюдается при температуре предпиролиза, являющейся центром плана, то есть около 400 °C. Увеличение дозировки щелочи положительного влияния на выход адсорбента не оказывает.

В результате эксперимента было установлено, что характер изменения адсорбционных свойств образцов АУ, представленных в виде поверхностей отклика, указывает на одинаковый характер зависимостей от условий термохимической обработки гидролизного лигнина (рис. 1–3). При повышении температуры термохимической обработки гидролизного лигнина, а также увеличении расхода активирующего агента адсорбционные свойства АУ улучшаются.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Белецкая, М. Г. Формирование адсорбционных свойств нанопористых материалов методом термохимической активации / М. Г. Белецкая, Н. И. Богданович // Химия растительного сырья, 2013. – № 3. С. 77–82.
- 2 Романенко, К. А. Влияние термохимической активации гидролизного лигнина с гидроксидом калия на свойства углеродных адсорбентов / К. А. Романенко, М. Г. Белецкая, Н. И. Богданович, А. В. Канарский – Казань: Издательство КНИТУ, 2015.
- 3 Богданович, Н. И. Планирование эксперимента в примерах и расчетах / Н. И. Богданович, Л. Н. Кузнецова, С. И. Третьяков, В. И. Жабин. – Архангельск, 2010.

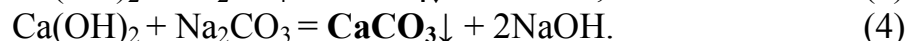
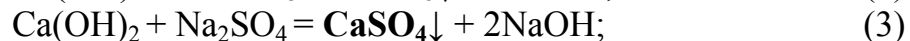
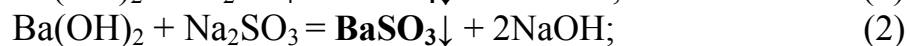
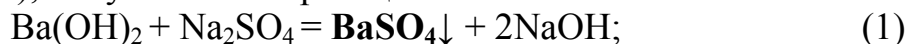
ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ В ТЕХНОЛОГИИ БУМАГИ ДЛЯ ПЕЧАТИ

В настоящее время широко используются в производстве печатных видов бумаги природные наполнители, такие, как сульфат бария (барит), карбонат кальция (мел), каолин и другие [1], что обусловлено двумя причинами: во-первых, возможностью частичной замены первичного (целлюлозного) волокнистого сырья, во-вторых, приданием бумаге необходимых печатных свойств. Частицы природных наполнителей являются крупнодисперсными и неоднородными, что способствует проведению процесса наполнения в режиме гомокоагуляции, когда происходит неравномерное распределение и недостаточно прочная фиксация частиц наполнителей на поверхности волокон, и, как следствие, снижение механической прочности бумажного листа.

Решением указанных проблем может служить замена природного наполнителя на синтетический, который впервые предложено нами получать путем химического взаимодействия двух соединений, что позволит, по нашему мнению, сместить процесс наполнения из традиционного режима гомокоагуляции в более эффективный режим гетероадагуляции, сопровождающийся равномерным распределением и прочной фиксацией мелкодисперсных частиц наполнителей на поверхности волокон и, как следствие, максимальным сохранением первоначальной прочности бумаги [2]. Изучение особенностей процесса наполнения бумажной массы высокодисперсными наполнителями вместо природных представляет научный и практический интерес.

Цель работы – изучение особенностей процесса наполнения бумажной массы высокодисперсными наполнителями.

В исследованиях использовали четыре высокодисперсных соединения (ВДС), полученных по реакциям



Исследование гранулометрического состава полученных соединений показало, что полученные ВДС (ВДС 1 – BaSO_4 , ВДС 2 – BaSO_3 , ВДС 3 – CaSO_4 , ВДС 4 – CaCO_3) являются высокодисперсными. Размеры частиц составляют: для BaSO_4 (ВДС 1) – 0,52–0,60 мкм; BaSO_3 (ВДС 2) – 1,05–1,27 мкм; CaSO_4 (ВДС 3) – 0,62–2,60 мкм;

CaCO_3 (ВДС 4) – 1,83–2,25 мкм, что значительно меньше, чем у природных наполнителей, размер частиц которых находится в диапазоне 2,5–30,0 мкм.

Процесс составления композиции бумажной массы из целлюлозных волокон с использованием ВДС основан на последовательном введении необходимых компонентов по реакциям (1)–(4) в волокнистую суспензию. Первый компонент вводится на стадии роспуска (процесс диспергирования), а второй – на стадии размола (процессы внешнего и внутреннего фибриллирования). Наполненная бумажная масса имеет щелочную среду вследствие образования гидроксида натрия согласно реакциям (1)–(4). Влияние вида ВДС на разрывную длину, белизну и степень его удержания в структуре бумаги представлено на рисунке.

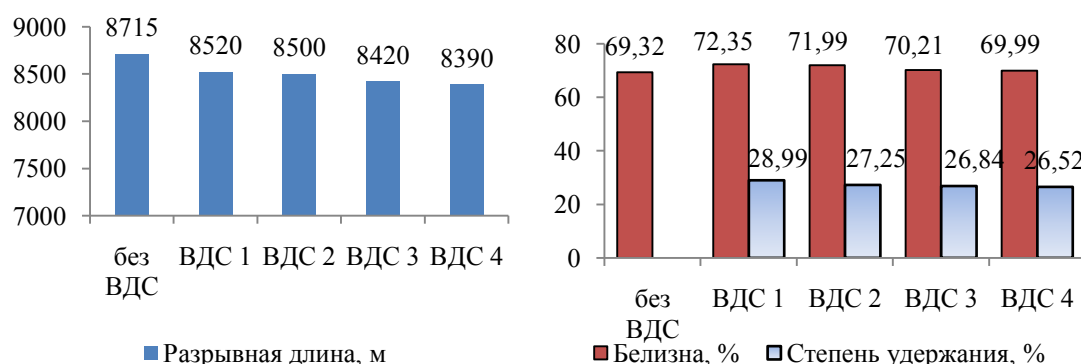


Рисунок – Влияние вида ВДС на разрывную длину, белизну и степень его удержания в структуре бумаги

Из представленных диаграмм видно, что введение ВДС в волокнистую суспензию способствует снижению разрывной длины с 8715 до 8390 м, увеличению белизны от 69,3 до 72,4%. Однако степень удержания ВДС в структуре бумаги не превышает 30%. Поэтому для ее увеличения предлагается использовать вспомогательные химические вещества, к числу которых относится полиэтиленимин (ПЭИ). В качестве проклеивающего вещества использовали синтетическое проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД). В таблице представлены свойства бумаги в зависимости от последовательности введения химических веществ в волокнистую суспензию.

Как видно из таблицы, в композиции бумаги для печати можно использовать высокодисперсные соединения BaSO_4 , BaSO_3 , CaSO_4 , CaCO_3 , полученные путем химического взаимодействия гидроксида бария и кальция с сульфатом, сульфитом и карбонатом натрия соответственно. Полученные образцы бумаги для печати обладают высокими физико-механическими (разрывная длина – выше 7500 м), оптическими (белизна – выше 70%) и гидрофобными (впитываемость при одностороннем смачивании – ниже 20 г/м²) свойствами.

Таблица – Показатели качества бумаги в зависимости от последовательности введения химических веществ в волокнистую суспензию

Последовательность введения химических веществ в волокнистую суспензию	Показатели качества бумаги					
	Разрывная длина, м	Белизна, %	Степень проклейки по штриховому методу, мм	Впитываемость при одностороннем смачивании, г/м ²	Содержание взвешенных веществ в подсе- точной воде, мг/л	Степень удержания ВДС в структуре бумаги, %
ВДС 1 + АКД + ПЭИ	8480	70,6	1,8	17,1	14,43	99,71
ВДС 2 + АКД + ПЭИ	7540	71,8	1,8	77,7	21,57	95,22
ВДС 3 + АКД + ПЭИ	7930	68,7	1,2	18,8	24,14	93,06
ВДС 4 + АКД + ПЭИ	8050	73,0	1,2	28,1	16,43	94,59
АКД + ПЭИ + ВДС 1	8330	70,6	2,4	12,4	30,43	82,82
АКД + ПЭИ + ВДС 2	8000	71,0	2,4	14,1	20,14	85,46
АКД + ПЭИ + ВДС 3	8260	71,3	2,4	18,5	30,86	84,45
АКД + ПЭИ + ВДС 4	8165	72,3	2,4	15,3	26,43	82,62

Таким образом, бумага, полученная с использованием новых высокодисперсных соединений, применяемых в качестве наполнителей, удовлетворяет требованиям ГОСТ. Изменяя последовательность введения химических веществ в волокнистую суспензию, можно получить как бумагу со степенью удержания наполнителя до 99% «ВДС + АКД + ПЭИ», так и сильноклееную бумагу «АКД + ПЭИ + ВДС» с показателями впитываемости при одностороннем смачивании – 12,44 г/м² и степени проклейки по штриховому методу – 2,4 мм.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Черная, Н. В. Теория и технология клееных видов бумаги и картона (Монография) / Н. В. Черная. – Мн. : БГТУ, 2009. – 394 с.
- 2 Щербакова Т. О., Черная Н. В. Особенности получения синтетических высокодисперсных соединений и их применения для наполнения бумаги // Материалы. Технологии. Инструменты. – 2014. – Т. 19, № 4. – С. 67–70.

Н. В. Жолнерович, доц., канд. техн. наук

И. В. Николайчик, мл. науч. сотр.

Н. В. Черная, проф., д-р техн. наук

zholnerovich@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПРИ ПРОКЛЕЙКЕ БУМАЖНОЙ МАССЫ В КИСЛОЙ И НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ

Современной тенденций бумажного производства является увеличение использования вторичного волокнистого сырья в композиции бумаги и картона. Однако возрастающая кратность циклов переработки макулатуры и вызванное этим снижение ее бумагообразующих свойств является основной причиной получения продукции с пониженными и нестабильными физико-механическими свойствами. Это обуславливает увеличение применения вспомогательных химических веществ в композиции бумажной продукции, эффективное применение которых способствует интенсификации технологического процесса и улучшению качества выпускаемой продукции.

Широкий спектр существующих импортных продуктов для этих целей, представленных на современном рынке, характеризуются высокой стоимостью и требуют специальных подходов при их приготовлении и дозировании в основной технологический поток [1]. Это ограничивает их применение в производстве технических видов бумаги из макулатурного сырья. Перспективным направлением, по нашему мнению, является разработка и использование отечественных модифицированных продуктов на основе карбамидоформальдегидных олигомеров (КФО). Модифицированные КФО характеризуются стабильностью при хранении, бесцветностью, полной растворимостью в воде, невысокая стоимость.

В качестве модификатора использовали лактам ϵ -аминокапроновой кислоты (ϵ -капролактam), обладающий высокой реакционной способностью, водорастворимостью, являющийся неканцерогенным и нетоксичным веществом.

Получение модифицированной карбамидоформальдегидной смолы включало четыре стадии: образование метилольных производных карбамида; поликонденсация метилольных производных карбамида; доконденсация смолы; модификация смолы. Синтез КФО, модифицированного ϵ -капролактамом, осуществлялся при постоянном мольном соотношении карбамида к формальдегиду 1 : 2. Количественное соотношение карбамида к ϵ -капролактаму составляло 1 : 0,5. Полученный

продукт имел вязкость по ВЗ-4 21 с при концентрации $57 \pm 1\%$ и слабощелочной среде (рН 8,1), коэффициент рефракции составлял 1,4455, содержание свободного формальдегида – 0,43%. Модификация КФО способствовала повышению устойчивости и рабочего раствора олигомера и способности смолы к разведению [2].

Для изучения влияния модифицированного КФО на свойства макулатурных видов бумаги были получены образцы массой 80 г/м^2 , отличающиеся условиями проклейки бумажной массы. Эффективность применения модифицированных КФО оценивалась при проклейке бумажной массы в кислой и в нейтральной среде.

Сравнительной оценке подвергались образцы бумаги, содержащие в композиции:

- проклеивающее вещество на основе живичной канифоли, модифицированной малеиновым ангидридом (ЖМ) в количестве 1,5% от а.с.в., КФО и сернокислый алюминий в количестве 4,5% от а.с.в. Содержание 1%-ного олигомера в данной композиции водно-волокнуистой суспензии варьировалось от 0 до 2% от а.с.в. с шагом 0,5%. Дозирование химикатов осуществлялось в следующей последовательности: проклеивающее вещество на основе живичной канифоли → КФО → сернокислый алюминий;

- катионный крахмал Hi-Cat C 323A в количестве 0,8% от а.с.в., проклеивающее вещество на основе димеров алкилкетенов (АКД) (Hydrores 225YP) в количестве 0,16% от а.с.в. и КФО. Дозирование 1%-ного рабочего раствора исследуемого олигомера осуществлялось после последовательного дозирования катионного крахмала и проклеивающего компонента. Содержание исследуемого олигомера в композиции водно-волокнуистой суспензии варьировали от 0 до 2% от а.с.в. с шагом 0,5%.

Показатели качества полученных образцов бумаги с обоими композициями представлены в таблице. С увеличением содержания КФО в композиции бумажной массы от 0 до 1 % от а. с. в. в условиях проклейки в кислой среде наблюдается снижение впитываемости при одностороннем смачивании образцов бумаги до $13,2 \text{ г/м}^2$ при одновременном повышении разрушающего усилия во влажном состоянии до. Следует отметить, что эффективность упрочняющего действия модифицированных КФО более высокая в сочетании с химикатами для нейтральной проклейки. Об этом свидетельствуют полученные результаты изменения разрушающего усилия в сухом состоянии, разрывной длины и поглощении энергии при разрыве. При использовании КФО в сочетании с крахмалом и АКД в композиции бумаги разрывная длина достигает значений 6430 м, в сочетании с ЖМ и серно-

кислым алюминием – 5768 м. При увеличении расхода КФО при проклейке в нейтральной среде от 0 до 1,5% от а.с.в. наблюдается увеличение разрушающего усилия в сухом состоянии от 68,0 до 78,4 Н и поглощения энергии при разрыве от 49,2 до 64,8 Дж/м² образцов бумаги.

Таблица – Гидрофобные и физико-механические показатели качества образцов бумаги

Расход КФО, % от а.с.в.	Впитываемость, г/м ²	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрушающее усилие во влажном состоянии, Н	Разрывная длина, м	Поглощение энергии при разрыве, Дж/м ²
<i>Катионный крахмал + АКД + КФО</i>					
0	20,6	68,0	6,3	6240	49,2
0,5	18,0	73,3	5,0	6210	47,3
1,0	18,6	73,5	4,8	6240	58,6
1,5	19,0	78,4	7,5	6430	64,8
2,0	20,0	73,4	7,2	5870	54,0
<i>ЖМ + КФО + сернокислый алюминий</i>					
0	16,0	58,9	15,5	5484	32,9
0,5	14,0	66,9	16,5	5688	58,5
1,0	13,2	65,3	16,3	5768	54,3
1,5	13,9	63,3	17,8	5591	47,9
2,0	15,9	60,7	13,6	5286	41,9

Таким образом, выполнена оценка эффективности применения модифицированных КФО в композиции макулатурных видов бумаги. Установлено, что эффективность упрочняющего действия исследуемых КФО выше при проклейке в нейтральной среде с использованием димеров алкилкетенов в сочетании с катионным крахмалом. Однако, осуществление проклейки бумаги в кислой среде позволяет достигать высоких показателей прочности во влажном состоянии. Это свидетельствует о возможности применения нового модифицированного продукта на основе карбамидоформальдегидных олигомеров как в кислой, так и в нейтральной средах.

ЛИТЕРАТУРА

1 Николайчик, И. В. Применение новых азотсодержащих смол в производстве технических видов бумаги/ И. В. Николайчик, Н. В. Жолнерович, Н. В. Черная // Труды БГТУ. № 4 (160), Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2013. – С. 179–181.

2 Жолнерович, Н. В. Влияние состава карбамидоформальдегидных олигомеров на свойства технических видов бумаги / Н. В. Жолнерович, И. В. Николайчик, Н. В. Черная // Труды БГТУ. № 4 (168), Химия, технология орган. в-в и биотехнология. – 2014. – С. 137–139.

А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;

Е. Д. Скаковский, доц., канд. хим. наук irgroup@ifoch.bas-net.by;

Н. Г. Козлов, доц., д-р хим. наук loc@ifoch.bas-net.by

(Институт физико-органической химии НАН Беларуси, г. Минск)

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси

Н. Д. Горщарик, инж. tnsipp@belstu.by (БГТУ, г. Минск);

И. А. Латышевич, инженер-химик irka-ideal@rambler.ru

М. М. Огородникова, науч. сотр. irgroup@ifoch.bas-net.by

(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА

ТЕРПЕНОИДНОМАЛЕИНОВЫХ АДДУКТОВ

Терпеноидномалеиновые аддукты (ТДМА), получаемые взаимодействием терпеноидов с малеиновым ангидридом (МА), а также продукты на их основе (сложные эфиры, имиды и соли тяжелых металлов) могут применяться в электротехнической, лакокрасочной, резинотехнической, целлюлозно-бумажной и других отраслях промышленности [1].

ТДМА являются сложными многокомпонентными смесями, состав которых определяется видом сырья и условиями их получения. Использование газожидкостной хроматографии (ГЖХ) применительно к ТДМА до настоящего времени ограничивалось только идентификацией отдельных метиловых эфиров терпеномалеиновых (ТМА), метиловых эфиров канифолетерпеномалеиновых (КТМА) и метиловых эфиров канифольномалеиновых аддуктов (КМА). Содержащиеся, дополнительно в КТМА и ТМА диаддукты не позволили сделать идентификацию химического состава аддуктов ввиду их большой молекулярной массы.

Разработанная ранее технология получения КТМА [2] из терпентина может быть использована на любом из канифольно-терпентинных заводов стран ЕАЭС. Однако синтез на их основе вторичных продуктов требует необходимых знаний в области химического состава аддуктов.

Поэтому целью настоящего исследования является анализ методами ИК- и ЯМР-спектроскопии группового состава ТДМА, КТМА, КМА и ТМА.

ИК-спектроскопический анализ использовали для определения функциональных групп как в исходных терпеноидных смолах, так и в продуктах их взаимодействия с МА. Идентификацию и анализ ИК-спектров осуществляли с использованием методик, приведенных в литературе [3]. Для определения функциональных групп в исходных тер-

пеноидных смолах и продуктах их взаимодействия с кислородсодержащими соединениями (малеопимаровой кислотой (МПК)) и ТМА применяли ИК-спектроскопический анализ. ИК-спектры исследуемых образцов регистрировали при помощи спектрофотометра FTIR «Protege 460» с Фурье-преобразованием в области частот 450–4000 см⁻¹. Исследуемые материалы анализировали в виде твердых таблеток–запрессовок в бромиде калия.

В ИК спектрах, полученных КМА, ТМА, КТМА_{30/70-70/30} (при получении КТМА состав скипидарного раствора живицы варьировался в интервале от 30/70 (где 30 мас.% - содержание КТМА, а 70 мас.% - содержание скипидарного раствора живицы) до 70/30 мас.% (где 70 мас.% - содержание КТМА, а 30 мас.% - содержание скипидарного раствора живицы), а расчетное количество вводимого МА для связывания всех смоляных кислот (СК) с сопряженными двойными связями и терпеновых углеводов изменялось от 57,7 до 38,3 мас. %), присутствуют характеристические полосы поглощения С=О связи циклической ангидридной группы с максимумами при 1780 и 1860 см⁻¹, а также полоса поглощения С=О карбоксильной группы при 1690 см⁻¹, которая имеется также в ИК- спектрах исходных сосновой живичной канифоли и терпентинов. Можно предположить, что в ряду КТМА_{30/70-70/30} интенсивность поглощения С=О связи кислот (1690 см⁻¹) увеличивается из-за увеличения содержания СК в исходном терпентине. При этом интенсивность полос поглощения С=О ангидридной группы (максимум 1780 и 1860 см⁻¹) практически не меняется, что дополнительно подтверждает образование, как аддуктов СК (МПК), так и аддуктов монотерпеновых углеводов.

Для качественного и количественного определения состава компонентов сосновой живицы, канифоли, скипидара, КТМА, КМА и ТМА использован метод ЯМР-спектроскопии. Запись спектров ¹H и ¹³C ЯМР проводилась на спектрометре AVANCE-500 (Германия) (500 МГц для ядер ¹H и 126 МГц – для ¹³C в 5-миллиметровых стандартных ампулах) [4]. Готовили гомогенные растворы терпеноидных продуктов (50 мг) в 0,5 мл дейтерированного хлороформа (CDCl₃). В таблице 1 приведены составы ТМА, КТМА и КМА, определенные методом ЯМР. Как видно из данных, представленных в таблице 1, следует, что с увеличением глубины модифицирования терпентина состава от 30/70 до 70/30 мас.% МА наблюдаются значительные изменения составов полученных КТМА. Так, содержание МПК возрастает соответственно с 24,3 до 51,9 мас. %. Содержание ТМА понижается с 70 до 30 мас.%. Наблюдается увеличение общего содержания смоляных кислот с 5,7 до 18,1 мас.%. В том числе содержание дегид-

роабиетиновой кислоты увеличивается с 2,0 до 3,7 мас.%, изопимаровой - с 1,2 до 6,2 мас.% и пимаровой кислоты - с 1,4 до 7,4 мас.%. При этом содержание СК неуставленного состава составляет 0,8-1,1 мас.%.

Таблица 1 – Состав канифолетерпеномалеиновых аддуктов, определенный методом ЯМР

Образец	Состав, мас. %						
	малео-пи-маровая кислота	аддукты терпено-вых угле-водородов с малеино-вым ан-гидридом	общее содер-жание смоля-ных кислот	Смоляные кислоты			
				дегидроа-биетино-вая кислота	изопима-ровая кислота	пимаро-вая кислота	смоляные кислоты неуста-новлен-ного со-става
ТМА	-	97,0	-	-	-	-	-
КТМА _{30/70}	24,3	70,0	5,7	2,0	1,2	1,4	1,1
КТМА _{40/60}	33,6	60,0	6,4	2,4	1,4	1,6	1,0
КТМА _{50/50}	40,4	50,0	9,6	3,5	2,2	3,0	0,9
КТМА _{60/40}	45,6	40,0	14,4	2,9	4,7	5,8	1,0
КТМА _{70/30}	51,9	30,0	18,1	3,7	6,2	7,4	0,8
КМА	80,0	-	20,0	-	-	-	-

Варьирование содержания СК в КТМА определено составом используемого терпентина (от 30/70 до 70/30 мас.%).

Данные изменения содержания компонентов терпентина в процессе его модификации МА были определены методом ЯМР-спектроскопии.

На рисунке 1 продемонстрирована кинетика изменения содержания группового состава КТМА в процессе модифицирования терпентина (состава 60/40 мас.%) МА без отгонки остатков скипидара и МА. Как видно из данных рисунке 1, с увеличением глубины модифицирования терпентина МА наблюдается снижение содержания последнего с 30 до 1 мас.% в течение 9-10 ч.

Терпеновые углеводороды скипидара реагируют с МА с образованием аддуктов, при этом их максимальное содержание составляет 34-37 мас.% (за 7-8 ч). К концу процесса образования КТМА их содержание составляет 38 мас.%. Содержание терпеновых углеводородов скипидара снижается с 28 до 8-9 мас.%. Общее содержание СК за время модифицирования терпентина снижается с 40 до 11 мас.%. Снижение содержания СК терпентина обусловлено тем, что содержащиеся в терпентине СК с сопряженными двойными связями (левопимаровая, палюстровая, неоабиетиновая, абиетиновая) полностью реагируют с МА с образованием МПК в течение 4-6 ч. При этом содержание СК с сопряженными двойными связями за это время (4-6 ч)

снижается с 29 до 0 мас.%. Содержание СК (дегидроабетиновой, изопимаровой, пимаровой кислот и СК неустоановленного строения) практически остается постоянным и составляет к концу процесса 10-11 мас.%.

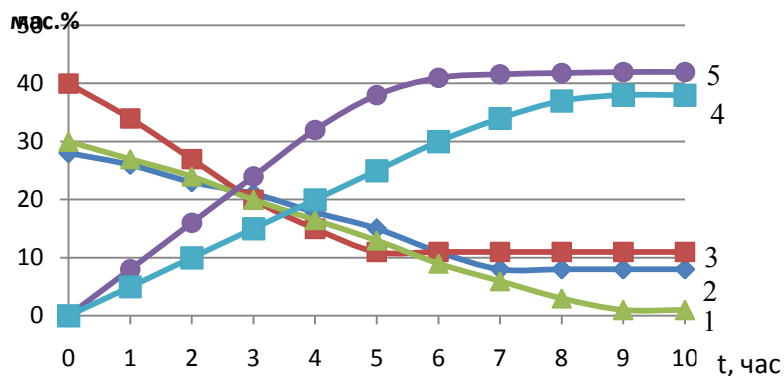


Рисунок 1 – Кинетика изменения содержания компонентов терпентина_{60/40} в процессе его модификации МА, мас. %: 1 – малеиновый ангидрид; 2 – скипидар; 3 – смоляные кислоты; 4- аддукты терпеновых углеводов; 5– малеопимаровая кислота

В процессе модифицирования терпентина наблюдается резкое увеличение за 4-6 ч содержания МПК, которое составляет 32-41 мас.%. К концу процесса образования КТМА содержание МПК составляет 42 мас.%.

Таким образом, оптимальная продолжительность модифицирования терпентина (состава 60/40 мас.%) МА составляет 8-10 ч (рисунок 1). Как видно из проведенных исследований, КТМА представляют собой многокомпонентные системы, содержащие в различных количествах малеопимаровую кислоту, ТМА и смоляные кислоты, не вступившие в реакцию с МА. Варьируя состав терпентина и количество вводимого МА можно получать КТМА с различным содержанием компонентов. Так, при варьировании состава терпентина от 30/70 до 70/30 мас.% и вводимого в реакцию Дильса-Альдера МА от 57,7 до 38,3 мас.% наблюдается увеличение содержания МПК от 24,3 до 51,9 мас.%, СК, не реагирующих с МА – с 5,7 до 18,1 мас.% и снижение содержания ТМА с 70 до 30 мас.%,. Показана возможность эффективного использования методов ЯМР- и ИК-спектроскопий для изучения состава ТДМА. Данные теоретического расчета состава КТМА коррелирует с данными, полученными при использовании метода ЯМР.

ЛИТЕРАТУРА

1 Терпеноидномалеиновые аддукты и их производные: получение, свойства и применение. / А. Ю. Ключев, Е. Д. Скаковский, Н. Г Козлов., А. Н. Проневич, Н. Р Прокопчук., Б. Г. Ударов // Сбор-

ник научных трудов. – Минск: Института физико-органической химии НАН Беларуси. – 2008. – Вып. 2. – С. 374 – 419.

2 Способ получения канифолетерпеномалеиновой смолы: пат. 672 Респ. Беларусь, МПК С 09 F 1/04. – № 100-4799504; заявл. 05.08.93; опубл. 30.06.95 // Афіцыйны бюл. – 1995. – № 2. – С. 70.

3 Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / пер. с англ. – М.: Мир, 1965. – 186 с.

4 Применение ЯМР-спектроскопии для анализа терпеноидномалеиновых аддуктов / Е. Д Скаковский. [и др.] // XIX Междунар. науч.-технич. конф. «Реактив-2006». Хим. реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии: тез. докл. – Уфа, 2006. – С. 101 – 102.

УДК 621.74.04 : 665.947.2

И. А. Латышевич, инженер-химик

irka-ideal@rambler.ru (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Р. Прокопчук, проф., д-р хим. наук, член-корр. НАН Беларуси

tnsipp@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

Н. Д. Горщарик, инженер

(БГТУ, г. Минск)

А. Ю. Ключев, вед. науч. сотр., канд. техн. наук
(Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

Н. Г. Козлов, доц., д-р хим. наук

loc@ifoch.bas-net.by (Институт физико-органической химии НАН Беларуси)

РАЗРАБОТКА И ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАННОЙ КАНИФОЛИ В МОДЕЛЬНЫХ СОСТАВАХ ДЛЯ ТОЧНОГО ЛИТЬЯ

Жесткая конкуренция в литейном производстве с быстрым обновлением продукции вызывает спрос на гибкие технологии получения отливок высокой точности и сложности. Метод литья по выплавляемым моделям по-прежнему лучший способ для получения сложных по форме изделий из различных металлов.

Важнейшим этапом рассматриваемого метода литья является создание оригинальной рецептуры модельного состава (МС) и оптимизация свойств ингредиентов МС, направленных на улучшение эксплуатационных характеристик последнего.

Производственный потенциал технологии литья по выплавляемым моделям далеко не исчерпан, поэтому совершенствование рецептур МС является актуальной задачей и может способствовать коммерческому успеху при продвижении улучшенных материалов, как на внутреннем, так и на внешних рынках.

Для промышленного производства и разработки новых конкурентоспособных МС с улучшенными эксплуатационными свойствами важнейшими аргументами являются: точное литье всегда будет востребовано машиностроением; на рынке Республики Беларусь, стран СНГ, США, Германии, Франции и т.д. присутствует широкий спектр МС с различными эксплуатационными характеристиками; анализ научной и патентной литературы показывает, что наблюдается тенденция к улучшению эксплуатационных свойств МС.

В настоящее время на рынке стран СНГ присутствуют высокоэффективные МС, представленные фирмами «Кинд Коллинз» (США) и «Паракаст» (Германия). Россией представлены МС, производимые на нефтеперерабатывающем (НП) заводе (г. Оренбург), НП заводе (г. Новочеркасск), ФРГП «Салют» (г. Москва), ООО Экохим (г. Шебекино), ООО «Карион-Сервис» (Украина, г. Днепропетровск) и т.д. В Республике Беларусь единственным производителем МС является ОАО «Завод горного воска» (г.п. Свислочь). Производимые им МС являются экспортоориентированными и поставляются на авиационно-машиностроительные предприятия РФ. Они применяются для получения сложных по конфигурации отливок из любых литейных сплавов без механической обработки или с минимальной доводкой.

С целью повышения эксплуатационных свойств МС нами было предложено использование в композициях МС модифицированных канифолей.

Впервые для получения МС была использована (табл. 1) диспропорционированная канифоль с $T_p = 65,0^\circ\text{C}$ и $KЧ = 163,0$ мг КОН/г, модифицированная триэтаноламином. Физико-химические свойства полученных образцов диспропорционированной живичной канифоли и ее солей определяли по методике [1].

Для определения величины параметров термоокислительной деградации диспропорционированной канифоли и ее триэтаноламиновой соли были использованы методы динамической термогравиметрии (см. табл. 2) [2]. Как видно из данных табл. 1, с увеличением времени диспропорционирования канифоли, наблюдается максимальное снижение в ней содержания смоляных кислот с сопряженными двойными связями до 2,4–3,0% и увеличение содержания термостабильных де-, ди- и тетрагидроабиеиновых кислот до 81,1–82,0% (продолжительность реакции 2–4 ч, температура $(220 \pm 5)^\circ\text{C}$, содержание йодсодержащего катализатора 0,5–1,0 мас. %). Наиболее термостабильным образцом является диспропорционированная канифоль ДЖК₂ ($T_d^{cp} = 281,0^\circ\text{C}$). Это можно объяснить тем, что с увеличением глубины диспропорционирования (продолжительность проведения реакции

более 2 ч) наблюдается процесс декарбоксилирования смоляных кислот, который снижает температуру размягчения T_p и устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} исследуемых образцов диспропорционированной канифоли.

Таблица 1 – Состав и физико-химические характеристики диспропорционированной канифоли

Образец	Продолжи- тельность дис- пропорциони- рования, ч	Состав смоляных кислот		Свойства продукта		T _д ^{ДТГ}	T _д ^{ДТА}	T _д ^{ср}	E _д , кДж· моль ⁻¹
		Кислоты с сопряжен- ными двойными связями	Смесь де-, ди- и тет- рагидроа- бойтино- вой кислот	T _p , °C	КЧ, мг КОН/г	°C			
СЖК	-	77,6	7,0	72,0	172,0	230,0	210,0	220,0	70,0
ДЖК _{0,5}	0,5	40,0	44,8	69,0	168,0	245,0	260,0	252,5	80,0
ДЖК ₁	1	5,0	80,0	67,0	165,0	263,0	275,0	269,0	91,0
ДЖК ₂	2	3,0	81,1	65,0	163,0	272,0	290,0	281,0	100,0
ДЖК ₃	3	2,8	81,9	62,0	159,0	264,0	280,0	272,0	96,0
ДЖК ₄	4	2,4	82,0	60,0	156,0	262,0	278,0	270,0	91,0

Примечания: СЖК – сосновая живичная канифоль; ДЖК_{0,5}, ДЖК₁, ДЖК₂, ДЖК₃, ДЖК₄ – диспропорционированная живичная канифоль, полученная в присутствии йодсодержащего катализатора (0,5-1,0 мас. %) при $T=220\pm5$ °C в течение 0,5; 1; 2; 3 и 4 ч. соответственно, с последующим ее вакуумированием при $P = 20\text{--}30$ мм.рт.ст.; T_p – температура размягчения образцов (°C); КЧ – кислотное число, мг КОН/г; $T_d^{ДТГ}$ – температура начала отклонения кривой дифференциальной термогравиметрии; $T_d^{ДТА}$ – температура начала экзотермического эффекта на кривой ДТА, связанного с началом окисления; $T_d^{cp} = (T_d^{ДТГ} + T_d^{ДТА})/2$ – температура деструкции по усредненным данным кривых ДТГ и ДТА; E_d – энергия активации термоокислительной деструкции.

Далее диспропорционированную канифоль, например ДЖК₂, после ее получения при охлаждении в реакторе в интервале температур 100–140°C смешивают с триэтаноломином, выдерживали при заданной температуре 0,5–1,0 ч с целью получения ее триэтаноломиновой соли со свойствами: КЧ 2–4 мг КОН/г, $T_p < 30$ °C.

Как видно из данных табл. 2, при модифицировании диспропорционированной канифоли триэтаноломином значительно повышается устойчивость к термоокислительной деструкции T_d^{cp} ее солей.

Таблица 2 - Параметры термостойкости солей канифоли по данным динамической термогравиметрии

Образец	$T_{д}^{ДТГ}$	$T_{д}^{ДТА}$	$T_{д}^{ср}$	$E_{д},$ кДж·моль ⁻¹
	°C			
СЖК	230	210	220	70
ТАССЖК	314	310	312	90
ДЖК	272	290	281	100
ТАСДЖК	324	389	357	120

Так T_d^{cp} для соли ТАСДЖК (полученной на основе диспропорционированной живичной канифоли ДЖК₂) в среднем на 45°C выше

аналогичной T_d^{cp} для соли ТАССЖК (полученной на основе живичной канифоли). На основе полученной соли ТАСДЖК с различным ее содержанием (от 4,0 до 22,5 мас. %) были получены экспериментальные МС, рецептуры которых приведены в табл. 3. При этом соотношения в них компонентов, (см. прим. 2–7): буроугольный воск, церезин, парафин, полиэтиленовый воск и ДЖК – были рассчитаны пропорционально рецептуре МС, приведенной в примере 1 (см. табл. 3).

Определение физико-механических характеристик модельных составов: предела прочности, теплоустойчивости, массовой доли золы, температуры каплепадения и линейной усадки проводили по методике [3] (см. табл. 3).

Таблица 3 - Рецептуры и физико-механические характеристики модельных составов

Пример	Экспериментальный состав, мас. %						Физико-механические показатели				
	Буроугольный воск «Romonta»	Церезин	Парафин	Полиэтиленовый воск ПВ-200	Диспропорционированная канифоль	Триэтаноламин	Предел прочности при статическом изгибе при $T=(19\pm 1)^\circ\text{C}$, МПа	Теплоустойчивость, $^\circ\text{C}$	Массовая доля золы, мас. %	Температура каплепадения, $^\circ\text{C}$	Линейная усадка, %
1	33,0	17,6	41,2	8,2	–	–	9,5	38,0	0,14	99,0	1,2
2	31,5	17,0	39,5	8,0	2,5	1,5	9,0	39,0	0,12	97,0	1,1
3	30,5	16,3	38,1	7,6	5,0	2,5	8,8	41,0	0,10	93,0	1,0
4	29,3	15,7	36,6	7,4	7,5	3,5	8,5	42,0	0,07	92,0	0,9
5	28,0	15,0	35,0	7,0	10,0	5,0	8,0	43,0	0,05	91,0	0,8
6	26,8	14,4	33,6	6,7	12,5	6,0	6,5	44,0	0,05	89,0	0,9
7	25,5	13,7	32,0	6,3	15,0	7,5	6,0	45,0	0,05	87,0	0,8
8*	35,0	20,0	30,0	2,0	10,0**	3,0	7,0	39,0	0,10	95,0	0,9

Примечания: * – пример 8 - прототип [4]; ** – в рецептуре МС использована немодифицированная канифоль.

Как видно из данных табл. 3, введение в рецептуру МС диспропорционированной канифоли от 2,5 до 15 мас. %, что соответствует содержанию соли ТАСДЖК от 4,0 до 22,5 мас. % (массовый процент соли канифоли определяется суммарным содержанием массовых процентов канифоли и триэтанолamina) значительно улучшает физико-механические характеристики состава (см. табл. 3). Так, по величинам линейной усадки, температуры каплепадения и массовой доли золы, экспериментальные составы соответствуют требованиям ТУ [3]. С увеличением введения в модельный состав диспропорционированной канифоли, а значит и с повышением содержания соли ТАСДЖК в нем,

значительно увеличивается теплоустойчивость МС с 39,0 до 45,0°С. Однако при этом наблюдается снижение предела прочности при статическом изгибе МС с 9,0 до 6,0 МПа.

Как видно из данных табл. 3, наиболее оптимальными МС являются составы, рецептуры которых приведены в примерах №№ 3 - 5. По своим физико-механическим характеристикам эти МС (пределу прочности 8,0–8,8 МПа и теплоустойчивости 41,0–43,0°С) значительно превосходят прототип [4].

Полученные результаты исследования легли в основу разработки рецептуры и технологии получения модельного состава марки ЗГВ-103 «М».

С 2012 г. состав ЗГВ-103 «М» внедрен в производство на ОАО «Завод горного воска» [3].

ЛИТЕРАТУРА

1 Вершук, В. И. Методы анализа сырья и продуктов канифольного производства. / В. И. Вершук, Н. А. Гурич/ – Л.: Гослесбумиздат. – 1960. – 190 с.

2 Прокопчук, Н. Р. Определение энергии активации деструкции полимеров по данным термогравиметрии / Н. Р. Прокопчук // Пластические массы. – 1983. – № 10. – С. 24–25.

3 Состав модельный ЗГВ-103М: ТУ ВУ 600125053.058-2011. Введ. 15.07.2011. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 2011. – Номер регистрации 032559 от 14.07.2011 (БелГИСС).

4 Состав модельный ЗГВ-103: ТУ ВУ 00203358.003-98. Введ. 25.07.1998. – Свислочь: ОАО «Завод горного воска», 1998. – Номер регистрации 007309 от 24.07.1998 (БелГИСС).

УДК 66.065.2

К. Б. Воронцов, доц., канд. техн. наук; Е. Л. Седова
Н. И. Богданович, проф., д-р техн. наук
lesochim@narfu.ru (САФУ, Архангельск, РФ)

КОАГУЛЯЦИОННАЯ ОЧИСТКА СТОКА ОТБЕЛКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Актуальной задачей современности является защита окружающей среды от выбросов промышленных предприятий. В частности, в целлюлозно-бумажной промышленности серьезной проблемой следует считать загрязнение природных водоемов стоками, содержащими значительные количества высокомолекулярных и биорезистентных соединений. К таким соединениям относятся лигнинные вещества, ко-

которые практически не разрушаются в процессе биологической очистки, традиционно применяемой на большинстве предприятий отрасли.

Обработка коагулянтами – наиболее перспективный, эффективный и распространенный метод очистки воды от грубодисперсных и коллоидных загрязнений. Коагуляция относительно широко применяется для очистки производственных сточных вод от высокомолекулярных соединений. При этом значительный интерес представляет разработка систем и режимов очистки сточных вод ЦБП от лигнинных веществ.

Объектом исследований в данной работе служила вода от отбелки целлюлозы, отобранная на ОАО «Архангельский ЦБК» и имевшая следующие характеристики: ХПК – 900 мг O_2 /л, цветность – 750 °ПКШ, содержание взвешенных веществ – 160 мг/л. В качестве реагентов использовали коагулянт – оксихлорид алюминия и низкокатионный полиакриламидный флокулянт.

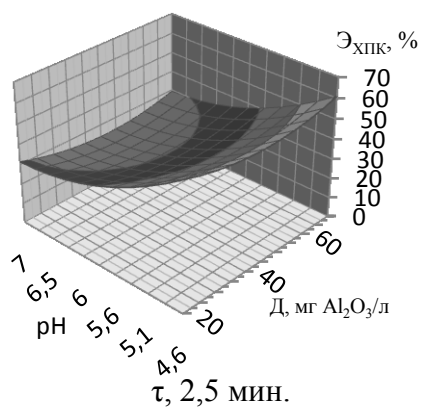
Исследования проводили методом планированного эксперимента. Использовали ротатабельный центральный композиционный план второго порядка для трех факторов. В качестве факторов были выбраны следующие: pH, дозировка коагулянта – Д (в расчете на Al_2O_3) и продолжительность обработки коагулянтом, τ . Уровни и интервалы варьирования факторов представлены в таблице. Выходными параметрами были выбраны: эффективность очистки по химическому потреблению кислорода ($\mathcal{E}_{ХПК}$), эффективность очистки по цветности ($\mathcal{E}_{ЦВ}$) и остаточное содержание взвешенных веществ в осветленной воде (ВВ).

Пробы сточной воды обрабатывали раствором коагулянта, исходя из заданных дозировок, затем раствором флокулянта (дозировка 0,1 мг/л). Затем воду отстаивали в течение 0,5 часа, в осветленной воде определяли остаточное содержание взвешенных веществ, цветность и ХПК. По результатам анализов рассчитывали эффективность очистки.

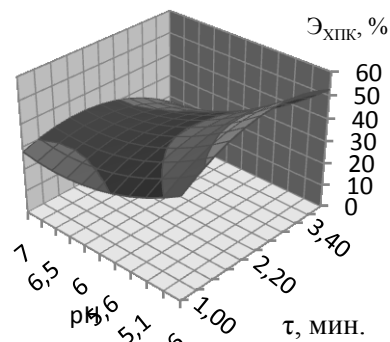
Таблица 1 – Уровни и интервалы варьирования факторов

Факторы	Уровни факторов					Шаг
	$-\alpha$	-1	0	1	α	
pH (x_1)	4,5	5,0	5,8	6,5	7,0	0,7
Д, мг Al_2O_3 /л (x_2)	20,0	30,1	45,0	59,9	70,0	14,9
τ , мин (x_3)	1,0	1,6	2,5	3,4	4,0	0,9

Полученные экспериментальные данные использовали для расчета коэффициентов уравнений регрессии и разработки статистических моделей, связывающих значения выходных параметров с условиями их получения.



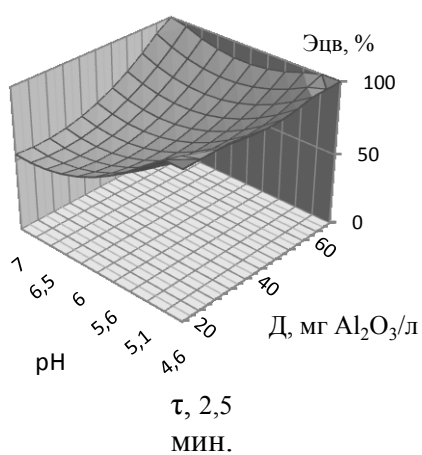
a



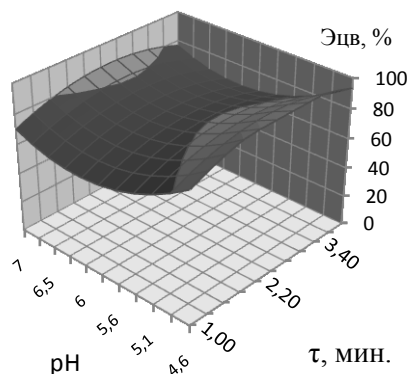
Д, 45 мг
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{л}$

б

Рисунок 1 – Влияние факторов эксперимента на величину эффективности очистки по ХПК: а – при постоянной продолжительности, б- при постоянной дозировке коагулянта

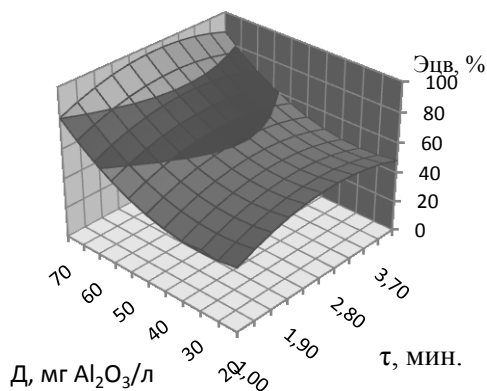


a



Д, 45 мг
 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{л}$

б



рН 5,8

в

Рисунок 2 – Влияние факторов эксперимента на величину эффективности очистки по цветности: а – при постоянной продолжительности, б- при постоянной дозировке коагулянта, в – при постоянном рН

Уравнения регрессии для выходных параметров:

1) Эффективность очистки по ХПК

$$y = 35,3 - 7,7x_1 + 0,3x_3 - 1,7x_1x_3 - 0,6x_2x_3 + 2,3x_1^2 + 2,6x_2^2 - 3,4x_3^2;$$

2) Эффективность очистки по цветности

$$y = 64,0 - 9,9x_1 + 6,5x_3 + 1,9x_3 + 4,8x_1x_2 + 6,3x_1^2 + 5,6x_2^2 - 3,4x_3^2;$$

3) Остаточное содержание взвешенных веществ

$$y = 116,6 - 35,8x_2 - 7,0x_3 + 6,0x_1x_2 - 4,5x_1^2 + 10,7x_2^2 + 15,3x_3^2;$$

Все вышеприведенные уравнения и модели адекватны: расчетный критерий Фишера оказался меньше табличных значений.

По уравнениям, описывающим математические модели, строили поверхности отклика, которые наглядно демонстрируют влияние режимных параметров на выходные характеристики и представлены на рисунках 1–3.

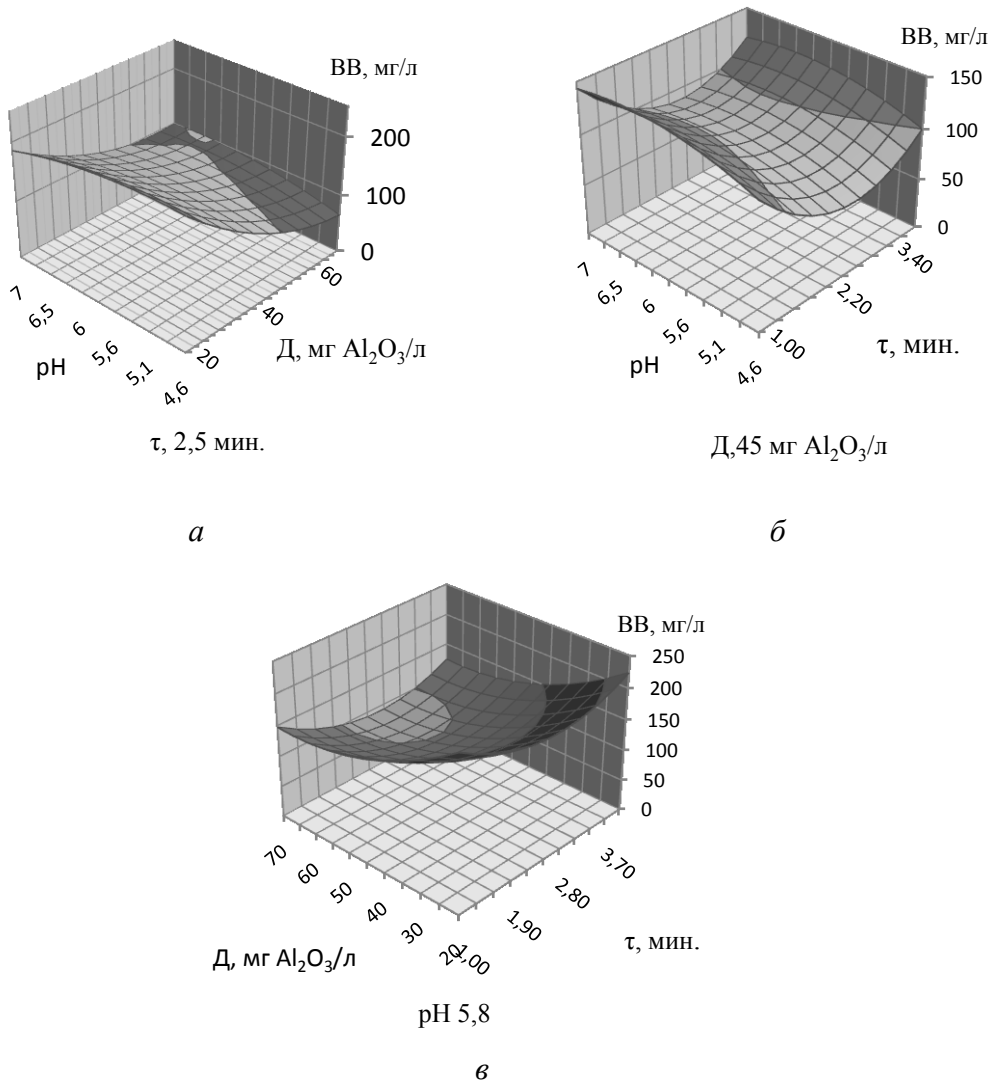


Рисунок 3 – Влияние факторов эксперимента на величину содержания взвешенных веществ в осветленной воде: а – при постоянной продолжительности, б - при постоянной дозировке коагулянта, в – при постоянном pH

На основании представленных данных можно сделать следующий вывод: все три фактора (рН, дозировка коагулянта и продолжительность обработки) оказывают существенное влияние на выходные параметры. При этом максимальные значения эффективности очистки по ХПК и цветности – 60 и 98 %, соответственно – наблюдали при рН 5,0 и ниже, дозировке коагулянта 60...70 мг/л и продолжительности обработки не менее 2,2 минуты. Содержание ВВ в осветленной воде минимально при тех же значениях рН и дозировки оксихлорида алюминия и в интервале τ от 2,0 до 2,5 мин.

УДК 676.038:676.244

В. В. Коваль, асп.

Е. П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук

П. А. Чубис, ст. преп., канд. техн. наук

eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

РАСШИРЕНИЕ ОБЛАСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ВТОРИЧНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ В КОМПОЗИЦИИ БУМАГИ

Согласно данным ООН в 2011 году в европейском регионе было произведено 104,1 млн. т. бумаги и картона [1], при этом доля упаковочных видов составила 40%. Поэтому увеличение доли вторичных волокнистых полуфабрикатов (макулатуры) в композиции данных видов бумаги и картона не только позволит сократить издержки на их производство, но и позволит перейти к «зеленой» экономике.

Целью настоящей работы являлось получение сульфатной хвойной целлюлозы повышенной прочности, которая позволит нивелировать невысокие прочностные характеристики вторичного сырья, и определение допустимой доли целлюлозы и макулатуры в композиции бумаги.

На первом этапе исследования были проведены сульфатные варки хвойной целлюлозы с добавлением полиакрилонитрильных волокон. Варки проводились в лабораторном автоклаве в соответствии с графиком быстрой сульфатной варки. При этом изменяли количество вводимых в автоклав полиакрилонитрильных волокон (ПАН-волокон) от 0,05 до 0,2% от массы абсолютно сухой древесины с шагом 0,05%. Для сравнения свойств полученной целлюлозы была проведена варка без использования ПАН-волокон.

На втором этапе исследования в лабораторных условиях были проведены исследования качественных характеристик полученной сульфатной хвойной небеленой целлюлозы в соответствии с требованиями

ГОСТ 14363.4 «Целлюлоза. Метод подготовки проб к физико-механическим испытаниям».

Из подготовленной массы изготавливали образцы отливок целлюлозы объемной массой $75 \pm 2 \text{ г/м}^2$ и диаметром 0,2 м. Формование отливок выполняли на листоотливном аппарате “Rapid-Ketten” (фирма “Ernst Haage”, Германия) в соответствии со стандартом ISO 5269-2.

Полученные образцы испытывали на прочностные свойства с помощью разрывной машины SE 062/064 “Lorentzen & Wettre” (ГОСТ ИСО 1924–1–96), сопротивление излому с помощью аппарата И-1-2 (фальцер Шоппера), сопротивление раздиранию с помощью прибора Эльмендорфа (ГОСТ 11208). Изготавливали и испытывали не менее пяти образцов бумаги по каждому составу. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Влияние расхода полиакрилонитрильных волокон на показатели качества сульфатной целлюлозы

Расход ПАН-волокон, % от а.с.д.	Значение показателя качества образца сульфатной целлюлозы			
	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрывная длина, км	Сопротивление разрыву, кН/м	Сопротивление излому, ч.д.п.
0 (контроль)	93,8	8,48	6,3	7,3
0,05	92,3	8,40	6,2	7,9
0,1	98,9	9,11	6,6	9,9
0,15	99,7	9,20	6,7	11,3
0,2	109,5	9,99	7,3	13,4

Как видно из таблицы 1, при увеличении расхода ПАН от 0,05 до 0,20% от абс. сух. древесины наблюдается увеличение прочностных характеристик полученной сульфатной целлюлозы. Это может быть связано с получением в процессе сульфатной варки упрочняющего вещества на основе прогидролизованного полиакрилонитрила, который способствует повышению упругопластических свойств бумаги.

В связи с положительным влиянием ПАН-волокон, в диапазоне 0,05–0,2% от а.с.д., на показатели качества сульфатной целлюлозы было принято решение о проведении дополнительной сульфатной варки с расходом ПАН-волокон 0,25 % от а.с.д. Целью данной варки является проверка гипотезы о целесообразности дальнейшего увеличения расхода ПАН-волокон.

Результаты испытания образцов, полученных из целлюлозы, представлены в таблице 2. Таким образом, как видно из таблицы 2, увеличение расхода ПАН-волокон до 0,25% от а.с.д. также способствует увеличению показателей качества сульфатной целлюлозы. Как видно из данных, представленных в таблицах 1 и 2, присутствие ПАН-

волокон в крафт-целлюлозе способствует повышению физико-механических характеристик бумаги, изготавливаемой из данной целлюлозы, что предполагает возможность замены части целлюлозы на более дешевую макулатуру без потери качества продукции.

Таблица 2 – Показатели качества сульфатной целлюлозы с добавлением ПАН-волокон в количестве 0,25 % от а.с.д.

Расход ПАН-волокон, % от а.с.д.	Значение показателя качества образца сульфатной целлюлозы			
	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрывная длина, км	Сопротивление разрыву, кН/м	Сопротивление излому, ч.д.п.
0,25	111,1	10,1	7,41	14,5

На втором этапе исследования были изготовлены образцы мешочной бумаги массой 70 г/м² в соответствии с планом эксперимента (план Коно 2-го порядка), который представляет собой компромиссный вариант с точки зрения трудоемкости лабораторного эксперимента и достаточной информативности (таблица 3). При этом X₁ – это содержание крафт-целлюлозы, %; X₂ – это расход ПАН, % от абс. сух. древесины.

Таблица 3 – План эксперимента Коно 2-го порядка

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X ₁ , %	70	30	30	70	70	50	30	50	50
X ₂ , %	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1

После изготовления образцов мешочной бумаги последние были подвергнуты испытаниям. Результаты испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Показатели качества образцов бумаги, изготовленных по разработанной технологии

Расход ПАН-волокон, % от а.с.д.	Значение показателя качества образца бумаги			
	Абсолютное сопротивление раздиранию, гс	Разрушающее усилие в сухом состоянии усилие, Н	Разрывная длина, км	Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб ₆₀), г/м ²
0,2	107	87,0	7,95	24,2
0,2	63	57,1	5,23	26,9
0	51	52,4	4,78	26,8
0	93	76,0	6,89	24,4
0,1	97	78,1	7,19	24,4
0,2	74	72,1	6,59	25,7
0,1	60	53,2	4,91	26,8
0	65	64,2	5,84	25,7
0,1	70	65,7	6,05	25,6

Данные, представленные в таблице 4, позволяют заключить, что наилучшие прочностные характеристики бумаги достигаются с уве-

личением расхода полиакрилонитрильных волокон в рецептуре сырья и целлюлозы, полученной из такого сырья.

Далее были изготовлены и испытаны образцы упаковочной бумаги объемной массой 75 ± 2 г/м² из сульфатной целлюлозы повышенной прочности с расходом ПАН-волокон 0,25% от а.с.д. Долю целлюлозы варьировали от 30 до 70%.

Результаты исследования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Показатели качества образцов бумаги с добавлением опытной целлюлозы

Доля опытной целлюлозы в композиции бумаги, %	Значения показателей качества образцов бумаги				
	Относительное удлинение при растяжении, %	Абсолютное сопротивление раздиранию, гс	Разрушающее усилие в сухом состоянии, Н	Разрывная длина, км	Впитываемость при одностороннем смачивании (Кобб ₆₀), г/м ²
30	1,49	66	60,28	5,50	24,4
50	1,71	78	77,40	7,04	26,6
70	2,87	110	94,52	8,57	25,8

Как видно из таблицы 5, с увеличением доли опытной целлюлозы качество бумаги повышается, однако по экономическим соображениям, увеличивать долю ПАН-волокон больше 0,2% нецелесообразно.

Следующим этапом работы была оптимизация компонентного состава бумаги. В результате проведения оптимизации были получены следующие параметры:

- содержание целлюлозы – 43%;
- расход полиакрилонитрильных волокон – 0,15% от абс. сух. древесины. Соответственно, содержание макулатуры в бумаге составит 57%.

Таким образом, применение в композиции упаковочных видов бумаги крафт-целлюлозы повышенной прочности позволяет произвести замену части целлюлозы на вторичные волокнистые полуфабрикаты при соответствии прочностных характеристик готовой продукции требованиям стандартов.

Так, например, в Республике Беларусь на ОАО «Светлогорский ЦКК» в композицию мешочной бумаги входит 70% хвойной целлюлозы и 30% макулатуры. Таким образом, применение в композиции бумаги крафт-целлюлозы повышенной прочности позволяет достичь экономии целлюлозы порядка 27% без потери прочностных свойств готовой продукции.

ЛИТЕРАТУРА

1 Ежегодный обзор рынка лесных товаров. 2011-2012 годы / ЕЭК ООН; ФАО. – Нью-Йорк; Женева: ООН, 2012. – 217 с.

УДК 674.815

Е. П. Шишаков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук

С. И. Шпак, доц., канд. техн. наук

П. А. Чубис, ст. препод., канд. техн. наук

М. О. Шевчук, доц., канд. техн. наук

eshishakov@mail.ru (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

В настоящее время на деревообрабатывающих предприятиях Республики Беларусь проводится модернизация производств. После ее завершения, запланированной на 2015–2016 гг., производственные мощности предприятий увеличатся в 1,5–2,5 раза. В частности производство фанеры увеличится до 290 тыс. м³, а производство древесностружечных плит (ДСтП) до 1300 тыс. м³. Потребности внутреннего рынка Республики Беларусь составляют 50 тыс. м³ фанеры и 800 тыс. м³ ДСтП.

По этой причине основная часть продукции должна быть продана на внешних рынках в условиях жесткой конкуренции. Для успешной конкуренции продукция должна соответствовать двум основным требованиям: высокое качество и низкая стоимость. Для выполнения указанных требований используется ряд технологических, организационных и логистических мероприятий.

В настоящее время при производстве фанеры и ДСтП используется преимущественно карбамидоформальдегидные смолы различных марок. При этом они либо производятся на самом предприятии, где выпускают древесные плиты или фанеру, либо закупаются за рубежом, преимущественно в Российской Федерации. Доля затрат на смолу в структуре себестоимости готовой продукции довольно велика и составляет около 25–30%.

Применение недорогих наполнителей в составе связующего позволяет уменьшить расход смолы и соответственно снизить себестоимость продукции, а также повысить ее качество за счет снижения содержания свободного формальдегида в готовой продукции.

В настоящей работе в качестве наполнителя использовался технический диоксид кремния (ТДК) – отход производства минеральных удобрений, техническая характеристика которого приведена в табл. 1.

Согласно технической документации ТДК может содержать некоторое количество минеральных кислот, которые будут диффундировать из частиц ТДК в смолу и вызывать ее подкисление, а, следовательно, и влиять на ее свойства.

Таблица 1 - Свойства технического диоксида кремния

Наименование показателя	Норма	Результат анализа
Внешний вид	порошок и непрочные комочки белого и серого цвета	порошок белого цвета
Массовая доля SiO_2 в пересчете на сухое вещество, % не менее	70	78
Массовая доля воды, % не более	18,0	9,6
pH водной вытяжки	3,0–6,0	4,6
Остаток на сите с сеткой №0063, % не более	4,0	3,2

Для изучения этого явления исследовалось изменение кислотности (величины pH) водной вытяжки ТДК во времени.

Карбамидоформальдегидная смола (КФС) содержит амидные и аминогруппы, способные нейтрализовать подкисление реакционной смеси, вызванное выделением кислых компонентов из ТДК. В тоже время кислые реагенты могут активизировать процесс поликонденсации (отверждения) карбамидоформальдегидных олигомеров.

Классическим латентным катализатором отверждения КФС являются аммонийные соли сильных минеральных кислот.

В случае использования ТДК, содержащего неорганические кислоты и их соли, суммарное количество кислых реагентов может значительно увеличиваться. В качестве контроля взят традиционный катализатор – сульфат аммония (СА) в количестве 1% от массы смолы. При использовании СА происходит плавное подкисление клеевой композиции: в течение первого часа величина pH снижается с 7,45 до 6,55, в течение второго часа до 6,22, третьего – до 6,03, четвертого – до 5,92.

При использовании комбинированных систем: катализатор-наполнитель подкисление клеевой композиции происходит значительно быстрее, особенно в течение первого часа. Так для композиции 10% ТДК + 0,5% СА pH составляет 6,18, для композиции 20% ТДК + 0,4 СА – 5,53, а для композиции 20% ТДК + 2% СА – 5,44.

Из опыта работы деревообрабатывающих предприятий известно, что максимальная вязкость клеевой смеси должна составлять 180–200 с. Исходя из этого требования время хранения клеевого состава с

1% СА составляет 16 ч, для системы 20% ТДК + 0,2% СА – 10 ч, для системы 20% ТДК + 0,4% СА – 8 ч, что вполне достаточно в техническом отношении.

В результате протекания реакции поликонденсации, происходящий при выдержке (хранении) клеевой композиции происходит снижение времени желатинизации (отверждения) клеевой композиции при температуре 100°C. При использовании 1% СА время желатинизации свежеприготовленного клеевого состава составляет 95 с, через 4 ч снижается до 90 с, а через 8 часов – до 81 с. При использовании системы 20% ТДК + 0,4% СА время желатинизации значительно меньше и составляет 80 с у свежеприготовленной композиции, 60 с – через 4 часа, и 51 с – через 8 часов с момента приготовления клеевой композиции. Необходимо отметить, что может отверждаться композиция содержащая 20% ТДК без добавки СА. В этом случае время желатинизации составляет 105 с у свежеприготовленной композиции, 96 с через 4 часа и 80 с через 8 часов. Благодаря присутствию примесей кислого характера, содержащихся в ТДК, можно снизить количество основного катализатора отверждения КФС.

Для установления оптимального состава провели исследования по влиянию дозировки СА на время желатинизации смолы КФ-МТ-15, содержащей 10 и 20% ТДК при времени выдержки 3 часа.

При использовании только СА оптимальное количество катализатора составляет 0,8–1,2%, что соответствует количеству, применяемому в промышленности. В этом случае время желатинизации составляет 82–83 с.

Для композиции содержащей 10% ТДК оптимальное количество СА составляет 0,6–0,8%, а для композиции с 20% ТДК – 0,5–0,7% СА. При этих дозировках время желатинизации составляет 63–65 и 60–55 с соответственно, что на 20–30 с меньше, чем при использовании СА. Меньшее время желатинизации позволит проводить более интенсивный режим прессования композиционных материалов (фанера, древесностружечные плиты), изготовленных с использованием композиционных клеев или снизить температуру прессования.

С использованием изученных клеевых композиций были изготовлены опытные образцы пятислойной фанеры. Наружные слои были изготовлены из шпона древесины березы толщиной 1,5 мм. Для внутренних слоев использовали шпон из древесины ольхи. Расход клеев составлял 128 г/м² шпона, давление прессования – 2,0 МПа, температура плит пресса – 120°C, время прессования – 2 мин, время снятия давления – 1 мин. Испытания полученной фанеры проводили через 3 суток после изготовления по ГОСТ 3916.1-36, ГОСТ 9624-93,

ГОСТ 3916.2-96. Полученные показатели и требования ГОСТ 3916.1-96 приведены в таблице 2

Таблица 2 - Показатели качества полученной фанеры

Показатель	Состав связующего			Требования ГОСТ 3916.1-36 и ГОСТ 3916.2-96
	КФС + 1%СА	КФС + 10%ТДК + 1%СА	КФС+ 20%ТДК + 0,5%СА	
Прочность на скалывание в сухом состоянии, МПа	2,1	2,5	2,6	не нормируется
Прочность на скалывание после вымачивания в воде в течение 24 ч, МПа	1,8	2,2	2,1	1,0
Содержание формальдегида, мг/100 г	5,5	5,2	5,0	до 8,0 мг для класса Е1

Все образцы полученной фанеры соответствуют требованиям **ГОСТ 3916.1-96**. Причем фанера, изготовленная с использованием в качестве наполнителя ТДК имеет более высокую механическую прочность и более низкое содержание токсичного формальдегида.

Выводы:

1. Технический диоксид кремния (ТДК), образующийся в качестве побочного продукта при производстве минеральных удобрений, содержит примеси кислот, переходящих в клеевую композицию и снижающих рН клея.

2. Применение ТДК позволяет снизить расход традиционного катализатора (сульфата аммония в 1,5–2,0 раза).

3. Использование ТДК повышает реакционную способность клеевой композиции – время желатинизации при 100°C снижается на 20–30 с.

4. Использование ТДК позволяет снизить расход смолы при производстве фанеры на 10–20%.

5. Фанера, изготовленная с использованием ТДК, имеет более высокие механические показатели: прочность в сухом состоянии увеличивается на 19–23%, прочность после вымачивания в воде увеличивается на 16–22%.

6. Содержание формальдегида в фанере, изготовленной с использованием ТДК, снижается на 5–10% относительных.

Е. В. Коробко, проф., д-р техн. наук
(ИТМО им. Лыкова НАН Беларуси, Минск)
А. А. Барташевич, проф. почетный доктор
А. И. Скроцкий, ассист.
(БГТУ, Минск)

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ФАНЕРНОЙ ПРОДУКЦИИ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Склеивание древесины является одним из эффективных методов соединения современных конструкционных строительных материалов. Если сравнивать клеевое соединение древесины с другими типами соединений, то оно обеспечивает более равномерное распределение напряжений при работе под нагрузкой, не вызывает ослабления соединяемых материалов, приводит к уменьшению их расхода, позволяет получать конструкции сложной формы, может работать в условиях агрессивной среды [1].

При эксплуатации клеевых соединений происходит ухудшение их свойств в результате старения клея и разрушения адгезионных связей. О поведении клеевых соединений под влиянием различных факторов обычно судят, определяя прочность в исходном состоянии и после воздействия этих факторов в процессе эксплуатации. Образцы и методы испытания выбирают таким образом, чтобы имитировать условия эксплуатации клеевых соединений в конструкции, при этом, субстрат должен быть тот же, что и в изделии [2].

Считают, что действие климатических факторов приводит к необратимым повреждениям в клеевых соединениях.

В процессе эксплуатации клеевые соединения подвергаются механическим нагрузкам, действию разнообразных физических и химических факторов и, как следствие, клеевой шов может набухать, растворяться, становиться хрупким, снижать прочность соединения со склеиваемыми материалами, то есть стареет. Старение свойственно всем натуральным и синтетическим высокомолекулярным веществам. Само понятие старения свидетельствует о физических и химических изменениях в клеевом шве, в структуре макромолекулы или ее отдельных звеньях. Процесс старения может проходить в течение длительного времени, его скорость зависит от целого ряда факторов: химического состава клея, свойств склеиваемых материалов, способа отверждения клея, чистоты обработки склеиваемых поверхностей, давления прессования, интенсивности внешних воздействий и приводит к превращению клеевого шва в жесткое и ломкое, неэластичное, нерастворимое в жидкостях состояние или, наоборот,

полимер становится липким, превращается из упруго-твердого во вязкотекучее состояние, вследствие чего теряет свою прочность.

Прогнозирование долговечности является одной из наиболее сложных задач в науке склеивания. Сложность прогнозирования долговечности клеевых соединений обусловлена тем, что изменение их свойств во времени связано со многими факторами: ослаблением древесины, изменением когезионных и адгезионных свойств клея, испарением низкомолекулярных компонентов и т.д. Эти процессы могут накладываться один на другой, хотя в разные периоды старения преобладает влияние какого-нибудь одного фактора [4].

Для получения исчерпывающих данных о стойкости клеевых соединений в атмосферных условиях необходимо затратить много времени на проведение испытаний. Поэтому пользуются ускоренным методом исследований в климатических камерах с помощью жестких режимов термовлагообработки, характер и продолжительность которых зависят от условий температурно-влажностного режима эксплуатации клеевых соединений. Характер обработки должен в наибольшей степени соответствовать условиям долговременных испытаний клеевых соединений. При этом нельзя обойти вопросы формирования, старения, деформирования и разрушения клеевых соединений, возникающих внутренних напряжений, вызывающих перечисленные изменения показателей. Кроме того, клеевые соединения, хотя и являются простыми в технологическом отношении, представляют собой сложную систему, которая требует научного анализа, обоснованного подхода к комплексной оценке влияния внутренних напряжений на механизм разрушения клеевых соединений в условиях эксплуатации.

На сегодняшний день строительная отрасль нуждается в клеевой древесной продукции с повышенными эксплуатационными характеристиками. Однако, одним из важнейших условий производства такого вида продукции является долговечность использования материала, т.к. он должен будет эксплуатироваться в достаточно жестких климатических условиях: больших перепадах температуры и влажности.

Модификация клеевой композиции для склеивания фанеры позволит получить необходимые показатели физико-механических свойств и влагостойкости фанеры для дальнейшего ее использования в строительстве. Однако соединения должны также соответствовать требованиям по долговечности клеевых соединений. Долговечность материала определяется его термо- и морозостойкостью, возможностью сохранять прочность при переменных климатических условиях. Так одной из отличительных особенностей

кремнийорганических соединений работать в температурном диапазоне от -60 до 250 °С [5].

Для определения долговечности клеевого соединения фанеры был использован экспресс-метод, который путем многократного изменения основных климатических факторов, воздействующих на фанеру в период ее эксплуатации в составе строительных конструкций. К ним относятся температура и влажность. При использовании климатической камеры были созданы условия соответствующие климатическим условиям двух противоположных пор года: зима и лето. Образцы фанеры прошли по 10 циклов испытаний в соответствии с каждым из двух режимов. Физико-механические показатели фанеры до и после циклических испытаний приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты физико-механических испытаний образцов фанерной продукции

Рецептура образца	Предел прочности при скалывании, Н/мм ²	
	после запрессовки	после циклических испытаний
1	2	3
98 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄	2,1	1,7
96 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 2 масс.ч. – наполнитель	3,2	2,9
94 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 4 масс.ч. – наполнитель	3,5	3,2
92 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 6 масс.ч. – наполнитель	3,72	3,4
90 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 8 масс.ч. – наполнитель	4,05	3,7
88 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 10 масс.ч. – наполнитель	3,95	3,6

Из результатов испытаний можно судить, что прочность клеевого соединения падает, после проведения испытаний на долговечность клеевого соединения. Однако стоит отметить, что она по-прежнему превышает требования ГОСТ 3916.1-96 по нормативному показателю прочности фанерной продукции, который составляет 1,5 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1 Справочник фанерщика / И. А. Шейдин [и др.]; под общей редакцией И. А. Шейдина. – 3-е издание. – М.: Лесная

промышленность, 1968. – 832 с.

2 Кондратьев, В. П. Синтетические клеи для древесных материалов: научное издание/ В. П. Кондратьев, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.

3 Доронин Ю. Г., Кондратьев В. П. Основные направления модификации синтетических смол. Плиты и фанера // ВНИИПИЭлеспром. Обзорн. инф. – М., 1985. – Вып. 4. – 44 с.

4 Хрулев В.М. Долговечность древесностружечных плит/ В.М. Хрулев, К.Я. Мартынов. – М.: Лесная промышленность, 1977. – 168 с.

5 Соболевский, М. В. Свойства и области применения кремний-органических продуктов / М. В. Соболевский, О. А. Музовская, Г. С. Попелева. – М.: Химия, 1975. – 295 с.

УДК 630 384.4

Л. Я. Громская, канд. тех. наук; А. Н. Тюрин, канд. техн. наук;
А. А. Борозна, доц., канд. техн. наук (Санкт-Петербургский
государственный лесотехнический университет, РФ);
Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ИЗМЕРИТЕЛИ КОМПЛЕКСНОЙ ОЦЕНКИ ТРАНСПОРТНОГО ОСВОЕНИЯ ЛЕСОВ

При анализе транспортного освоения лесов общепринятым является показатель удельной плотности (густоты) дорожной сети. Он определяется как суммарная протяженность автомобильных дорог, приходящаяся на единицу площади, обычно на 1000 га:

$$g = \frac{L}{S},$$

где L – суммарная протяженность всех автомобильных дорог в границах лесного участка, км; S – общая площадь лесного участка, тыс. га.

Плотность сети лесных автомобильных дорог России несопоставимо мала по сравнению с плотностью лесных дорог лесопромышленных стран Европы и Северной Америки. Действительно, удельная протяженность автомобильных дорог на единицу площади в России около 1,4 км на 1000 га при аналогичном показателе в развитых лесных странах 6-40 км/1000 га. По данным лесных планов на 01.01.2008 г. общая протяженность дорог на землях лесного фонда России (в границах лесничеств) – 1870,6 тыс. км (в т.ч. автомобильных – 1579 тыс. км), средняя густота дорог всех типов (включая ж/д, а/д, зимники) составляет 1,6 км/тыс. га, в т.ч. автомобильных дорог – 1,4 км/тыс. га. Наиболее развита лесная дорожная инфраструктура в Центральном федеральном округе (11,9 км/тыс. га), Южном федеральном округе (9,0 км/тыс. га) и Приволжском федеральном округе

(8,3 км/тыс. га). В то же время регионы с наибольшими запасами древесины имеют наименьшую густоту автомобильных дорог, так в Северо-Западном федеральном округе (2,1 км/тыс. га), Сибирском федеральном округе (1,2 км/тыс. га) и Дальневосточном федеральном округе (0,3 км/тыс. га).

Низкая плотность лесных дорог в России является одной из причин использования расчетной лесосеки лишь на 29%, трудностей выполнения комплекса лесохозяйственных работ, борьбы с лесными пожарами, охраной, защитой и воспроизводства лесных ресурсов. Особенно низкая плотность автомобильных дорог к востоку за Уралом где сосредоточены более 60% общего запаса древесины.

При условии прокладки дороги к каждому дереву для возможности его захвата гидроманипулятором харвестера требуемая плотность лесотранспортной сети, включая автомобильную и трелевочную транспортную сеть волоков составит 600...1000 км/1000 га. При анализе транспортного освоения лесов трелевочную транспортную сеть, как временную, обычно не учитывают. В этом случае плотность автомобильных дорог для полного транспортного освоения лесного участка в зависимости от расстояния трелевки будет составлять 10...25 км/1000 га [1].

Оценка транспортного освоения лесов единственным показателем плотности дорожной сети имеет ряд существенных недостатков:

1. не позволяет определить степень полноты транспортного освоения лесного участка дорогами разных технических категорий (дорогами общего пользования, лесовозными магистралями, лесовозными ветками);
2. не оценивает равномерность размещения автомобильных дорог по площади;
3. не учитывает автомобильные дороги, проходящие вблизи границ лесного участка.

Для комплексной оценки транспортного освоения, наряду с показателем плотности дорожной сети, предлагается ввести еще два измерителя:

- показатель полноты транспортной освоенности лесного участка;
- коэффициент неравномерности размещения автомобильных дорог.

Показатель полноты транспортной освоенности территории лесного участка дорогами i – той категории определяется по формуле

$$p_i = 00 \frac{S_i}{S},$$

где S_i – площадь лесного участка, освоенная существующими дорогами i – ой категории, га; S – общая площадь лесного участка, га.

Показатель полноты транспортной освоенности характеризует степень транспортного освоения лесов по площади, изменяясь от 0% (не освоенный лесной участок) до 100% (полностью освоенный лесной участок).

Площадь лесного участка, освоенная существующими дорогами i – ой категории, есть общая грузосборочная площадь всех дорог этой категории в границах лесного участка. Грузосборочная площадь отдельной дороги определяется произведением ее длины на величину зоны тяготения лесных грузов к дороге. Зоной тяготения лесных грузов к любому лесовозному пути называется участок лесной грузообразующей площади, грузы с которой должны транспортироваться по данному пути. Зона тяготения (табл. 1) зависит от категории дороги, лесотаксационных характеристик лесного участка, технологии лесосечно-транспортных процессов и требует обязательной оптимизации для конкретных природно-производственных условий.

Грузосборочная площадь дорог на лесном участке определяется картографически, путем нанесения границ грузосборочной зоны каждой дороги с последующим созданием общих границ транспортно освоенной территории. Геоинформационные технологии позволяют выполнить эту процедуру достаточно просто, путем создания единого буфера грузосборочной зоны вокруг всех дорог данной категории и автоматического определения площади буфера (Рис.1). Показатель полноты транспортной освоенности учитывает не только дороги расположенные на лесном участке, но и дороги вне участка, грузосборочная зона которых пересекает анализируемый лесной массив. В этом случае даже при отсутствии дорог на территории лесного участка показатель его транспортного освоения будет больше нуля.

Неравномерность размещения дорог по категориям (дорог общего пользования, лесовозных магистралей и веток) на лесном участке можно оценить *коэффициентом неравномерности* определяемым по формулам:

$$K_{\partial on} = \frac{100 L_{\partial on} d_{\partial on}}{S_{\partial on}}; K_M = \frac{100 (L_{\partial on} + L_M) d_M}{S_M}; K_{\partial} = \frac{100 (L_{\partial on} + L_M + L_{\partial}) d_{\partial}}{S_{\partial}},$$

где $L_{\partial on}$, L_M , L_{∂} – протяженность дорог общего пользования, магистралей и веток в границах лесного участка, км; $d_{\partial on}$, d_M , d_{∂} – ширина зоны тяготения лесных грузов к дороге общего пользования, лесовозной магистрали и ветки, км; $S_{\partial on}$, S_M , S_{∂} – грузосборочная площадь

лесного участка, освоенная дорогами общего пользования, лесовозными магистралями и ветками, га.

Таблица 1 – Зона тяготения, густота и потребность веток в зависимости от стоимости машино-смены автомобиля и общего запаса на 1 га общей площади

Стоимость машино-смены автомобиля, руб./смену	Зона тяготения в км, густота в км/1000 га и потребность в км/1млн. куб. м заготовки древесины для веток при общем запасе на 1 га общей площади, м3/га														
	75			100			125			150			175		
4 000	17,5	0,7	8,8	15,2	0,8	7,6	13,6	0,8	6,8	12,4	0,9	6,2	11,5	1,0	5,7
7 000	13,3	0,9	11,6	11,5	1,0	10,0	10,3	1,1	9,0	9,4	1,2	8,2	8,7	1,3	7,6
10 000	11,1	1,0	13,8	9,6	1,2	12,0	8,6	1,3	10,7	7,8	1,5	9,8	7,3	1,6	9,0
13 000	9,7	1,2	15,7	8,4	1,4	13,6	7,5	1,5	12,2	6,9	1,7	11,1	6,4	1,8	10,3
16 000	8,8	1,3	17,5	7,6	1,5	15,1	6,8	1,7	13,5	6,2	1,9	12,4	5,7	2,0	11,4
19 000	8,1	1,4	19,0	7,0	1,6	16,5	6,2	1,8	14,7	5,7	2,0	13,5	5,3	2,2	12,5
22 000	7,5	1,5	20,5	6,5	1,8	17,7	5,8	2,0	15,9	5,3	2,2	14,5	4,9	2,3	13,4

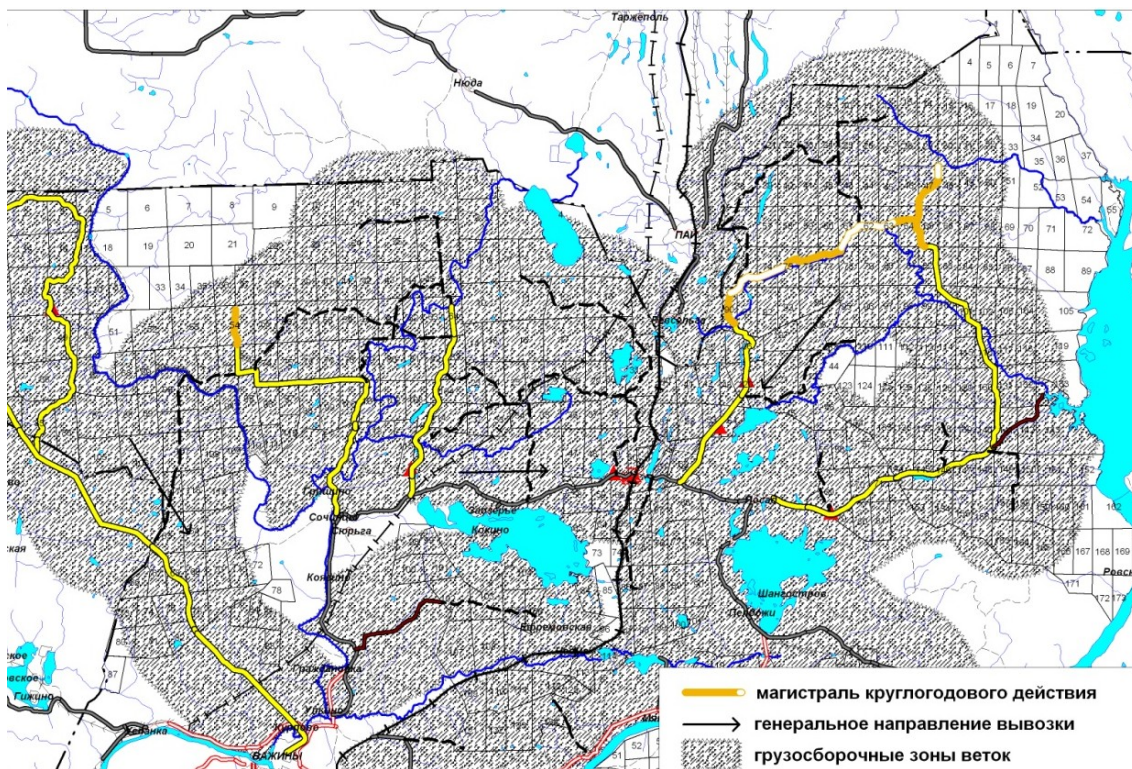


Рисунок 1 – Грузосборочные зоны к веткам

Коэффициент неравномерности размещения дорог при рациональном их размещении по площади лесного участка будет равен 1,0. При неравномерном размещении лесных дорог их грузосборочные зоны будут накладываться друг на друга, так что площадь единой грузосборочной зоны будет всегда меньше суммы площадей грузосбороч-

ных зон отдельных дорог, а, следовательно, коэффициент неравномерности всегда будет равен или больше 1,0. Его величина будет характеризовать рациональность пространственного размещения существующих автомобильных дорог для лесопользования на лесном участке.

Предлагаемые измерители были успешно апробированы при разработке Лесных планов Иркутской, Новгородской и Тверской области, а так же при проектировании генеральной схемы транспортного освоения лесов ООО «Метсэлиитто Подпорожье» [2] и представлены в табл. 2. Как видно из таблицы 2, степень освоенности магистральными дорогами и ветками в среднем составляет соответственно 89 и 86%, а коэффициент неравномерности соответственно 1,14 и 1,43, что позволяет судить о неравномерном размещении существующих автомобильных дорог.

**Таблица 2 – Основные измерители транспортного освоения
ООО «Метсэлиитто Подпорожье»**

Участковое лесничество	Протяженность дорог на 1000 га лесного фонда			Степень полноты освоен- ности магист- ралями, %	Степень полноты освоен- ности- ветками, %	Коэффи- циент нерав- номер- ности разме- щения магист- ралей	Коэффи- циент нерав- номер- ности разме- щения веток
	всего	в т.ч. кругло- го- дового дейст- вия	в т.ч. магист- раль- ных до- рог				
Остречинское	2,1	0,6	0,9	87	73	1,16	1,41
Токарское	2,4	0,8	0,8	100	95	1,02	1,01
Важинское	2,5	1,3	1,3	84	82	1,03	1,34
Свирское	1,6	0,5	0,5	87	100	1,01	1,03
Пригородное	2,5	1,8	1,2	84	80	1,16	1,55
Подпорожское	4,3	3,2	1,6	89	94	1,48	2,23
Всего	2,7	1,5	1,1	89	86	1,14	1,43

Заключение. Предложенные дополнительные измерители транспортного освоения лесов, а также полученные результаты исследований позволяют существенно повысить оценку транспортной доступности лесного фонда и более точно спрогнозировать дальнейшее проектирование и планирование лесных автомобильных дорог, оперируя понятием зоны транспортной доступности лесов.

ЛИТЕРАТУРА

1 Громская, Л. Я. Оптимизация структуры транспортной сети лесозаготовительного предприятия / Л. Я. Громская, Н. А. Тюрин //

Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. Вып. 186. СПб.: СПбГЛТА, 2009. – С. 72–77.

2 Громская, Л. Я. Методика размещения лесных магистралей и веток в арендных лесах лесозаготовительных предприятий / Л. Я. Громская // Известия Санкт-Петербургской лесотехнической академии. Вып. 194. СПб.: СПбГЛТА, 2011. – С. 72–77.

УДК 674.33

Л. В. Игнатович, доц., канд. техн. наук
С. И. Шпак, доц., канд. техн. наук
А. И. Скроцкий, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ЭКСПОРТООРИЕНТИРОВАННАЯ ФАНЕРНАЯ ПРОДУКЦИЯ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ

В строительстве и мебельном производстве в большом объеме используется фанера общего назначения с наружными слоями из шпона древесины лиственных (ГОСТ 3916.1-96) и хвойных пород (ГОСТ 3916.2-96). В мебели фанера используется для изготовления щитовых деталей, задних стенок конструктивных элементов, ящиков и других изделий, в строительстве – для устройства опалубок, для оборудования транспортных средств, интерьеров, при изготовлении паркетных изделий, и др [1].

Для изготовления фанеры общего назначения марки ФК применяют карбамидоформальдегидные смолы и клеи на их основе, которые относятся к средней водостойкости [2]. К важнейшим недостаткам фанеры общего назначения можно отнести: относительно низкую водостойкость, что ограничивает сферы ее применения; невысокую прочность и долговечность при использовании в условиях с переменными климатическими условиями; содержание формальдегида, который является токсичным веществом.

Последние мировые форумы в сфере деревообрабатывающей промышленности, в частности выставка Ligna, проходящая в ФРГ, поднимают вопросы снижения токсичности древесных клееных материалов. Согласно докладам ведущих специалистов этой области в перспективе формальдегид полностью исчезнет с европейского рынка. Наиболее ярким проявлением этой тенденции является намерение французских властей добиваться причисления формальдегида к «известным человеческим канцерогенам» категории 1А. Если такое решение состоится, то формальдегид станет особо опасным веществом согласно положениям REACH, и ситуация для производителей смол

на основе этого вещества серьезно осложнится вплоть до полного запрета продажи такой продукции. Одной из альтернатив смолам, содержащим формальдегид, являются, так называемые PMDI-смолы, на основе изоцианата и, поэтому, эти смолы имеют ограниченную область применения.

Предел прочности при скалывании по клеевому слою фанеры общего назначения марки ФК после вымачивания в воде в течение 24 ч должен быть не менее 1,5 МПа [2]. Испытания фанеры отечественного производства показали величину 1,6 МПа, т.е. на уровне нижнего допустимого предела. Такой водостойкости фанеры общего назначения недостаточно для широкого её использования, в том числе в качестве строительстве, где сейчас применяется более дорогая фанера марки ФСФ, которая является более токсичной продукцией. Эти недостатки сужают рынок сбыта и область применения фанерной продукции.

Ожидаются изменения и в сфере использования фанеры. В ряде отраслей сейчас остро стоит вопрос об увеличении объемов применения фанерной продукции специального назначения, поэтому планируется принципиально изменить номенклатуру фанерной продукции. Сегодня требуется значительно увеличить объемы выпуска водостойкой конструкционной фанеры специальных видов для авто, авиа и контейнеростроения, производства грузовых и рефрижераторных вагонов, устройства щитовой опалубки и разнообразных нужд строительства. Во все эти сферы должно быть направлено более 50% общего объема выпускаемой фанеры. При этом доля, приходящаяся на мебельное производство, которое сейчас потребляет примерно 30% объема производимой в стране фанеры, сократится.

Таким образом, уменьшение выделения формальдегида и повышение водостойкости клеевых соединений фанеры являются важнейшими и пока не решенными проблемами.

Модифицируя клеевые композиции можно достигнуть улучшения эксплуатационных характеристик фанерной продукции. Так, предлагается использовать в качестве наполнителя в составе клеевой композиции природный кремнезем [3].

Среди преимуществ используемого наполнителя стоит отметить то, что он состоит исключительно из активного микрокристаллического кремнезема, который отличается гораздо более низким водопоглощением по сравнению с другими наполнителями. Это свойство должно обеспечить увеличение водостойкости клеевого соединения [4].

Обладая большой удельной поверхностью, которая является одной из самых важных характеристик, природный кремнезем при протекании химической реакции образует цепочечную структуру. Так, найдя применение в каучуках в качестве наполнителя, природный кремнезем повышает сопротивление материала разрыву и изгибу.

Долговечность материала определяется его термо- и морозостойкостью, возможностью сохранять прочность при переменных климатических условиях. Так одной из отличительных особенностей кремнийорганических соединений работать в температурном диапазоне от -60 до 250 °С [5].

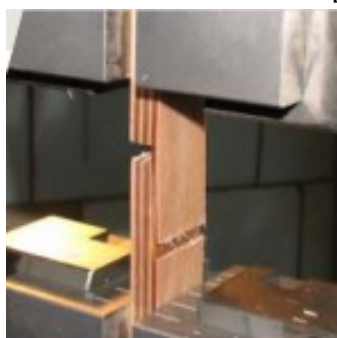


Рисунок 1 – Испытываемый образец фанерной продукции

Запрессованные образцы фанерной продукции прошли физико-механические испытания в соответствии с ГОСТ 9624-2009 и DIN 314-1 Plywood; bonding quality; part 1: test methods. Испытания проводились после вымачивания образцов в воде при температуре 20° в течении 24 часов.

Приспособление к испытательной машине для испытаний образцов древесных клееных материалов представлено на рис. 1.

Физико-механические показатели фанеры указаны в таблице 1.

Таблица 1 – Результаты физико-механических испытаний образцов фанерной продукции

Рецептура образца	Предел прочности при скалывании, Н/мм ²
98 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄	2,1
96 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 2 масс.ч. – наполнитель	3,2
94 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 4 масс.ч. – наполнитель	3,56
92 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 6 масс.ч. – наполнитель	3,72
90 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 8 масс.ч. – наполнитель	4,05
88 масс.ч. – смола КФ-НФП 2 масс.ч. – отвердитель 2(NH ₄)SO ₄ 10 масс.ч. – наполнитель	3,95

Испытаний образцов фанеры показали результаты в соответствии с показателями предъявляемым к продукции в соответствии со стандартами. Анализируя полученные данные можно сделать вывод, что использование наполнителя способствует повышению показателей прочности клеевых соединений во всех случаях. Лучшие показатели прочности на скалывание по клеевому слою достигнуты при введении в клей наполнителя в количестве 8 масс. частей.

ЛИТЕРАТУРА

1 Справочник фанерщика / И. А. Шейдин [и др.]; под общей редакцией И. А. Шейдина. – 3-е издание. – М.: Лесная промышленность, 1968. – 832 с.

2 Волынский, В. Н. Технология клеевых материалов: учебное пособие для вузов./ В. Н. Волынский. – Архангельск: Архангельский государственный технологический университет, 1998. – 299 с.

3 Долгов, О. Н. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе / О. Н. Долгов, М. Г. Воронков, М. П. Гримблат. – Л., Химия, 1975. – 111 с.

4 Кондратьев, В. П. Синтетические клеи для древесных материалов: научное издание/ В. П. Кондратьев, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.

5 Кондратьев, В. П. Новые виды экологически чистых синтетических смол для деревообработки // Деревообрабатывающая промышленность. – 2002. – № 4. – С. 10–12.

УДК 676.024.6

Р. А. Марченко, ст. преп.
r.a.marchenko@mail.ru (СибГТУ, г. Красноярск)

В. И. Шуркина, асп.
Welta0007@mail.ru (СибГТУ, г. Красноярск)

Ю. Д. Алашкевич, проф., д-р техн. наук
mapt@sibgtu.ru (СибГТУ, г. Красноярск)

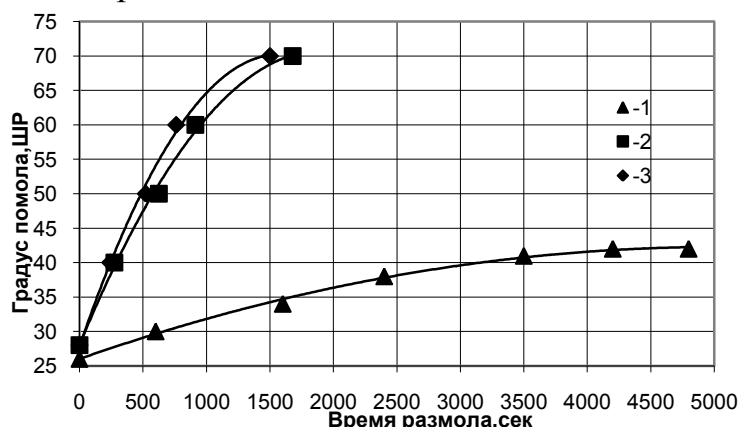
СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ КАЧЕСТВЕННЫХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ВТОРИЧНОГО ВОЛОКНИСТОГО МАТЕРИАЛА ОТ СПОСОБА РАЗМОЛА

В настоящее время в промышленности для распуска вторичного волокнистого сырья в основном используются гидроразбиватели. Для окончательного разделения комочков и пучков волокон применяются дисковые и конические мельницы, использующие ножевое воздействие на вторичное сырье, волокна подвергаются рубке, что приводит к снижению прочностных показателей готовой бумаги и снижению процента вторичного сырья в общей композиции вырабатываемой бумаги.

Безножевые же машины обеспечивают более мягкий, щадящий режим обработки, что особенно важно для вторичных волокон. Наиболее эффективного улучшения качественных показателей процесса размола, на наш взгляд, можно добиться с использованием установки комбинированного размола. Так как в данной установке возможно регулирование доли ножевого и безножевого воздействия на волокно в зависимости от требуемого качества вырабатываемой продукции [1, 2, 3, 4].

В связи с этим нами была поставлена задача, исследовать влияние способа размола на эффективность разработки вторичного волокнистого сырья.

Для проведения сравнительного анализа различных способов обработки волокнистого материала на рисунках 1 и 2 представлены результаты исследований размола в гидроразбивателе, дисковой мельнице и комбинированной установке оборотного брака при прочих равных условиях. На рисунке 1 видно, что более интенсивная обработка волокнистого материала в комбинированной установке объясняется тем, что в данной установке одновременно присутствуют два способа воздействия на волокно (безножевое и ножевое). Это позволяет при прочих равных условиях несколько интенсифицировать процесс обработки вторичного волокна.

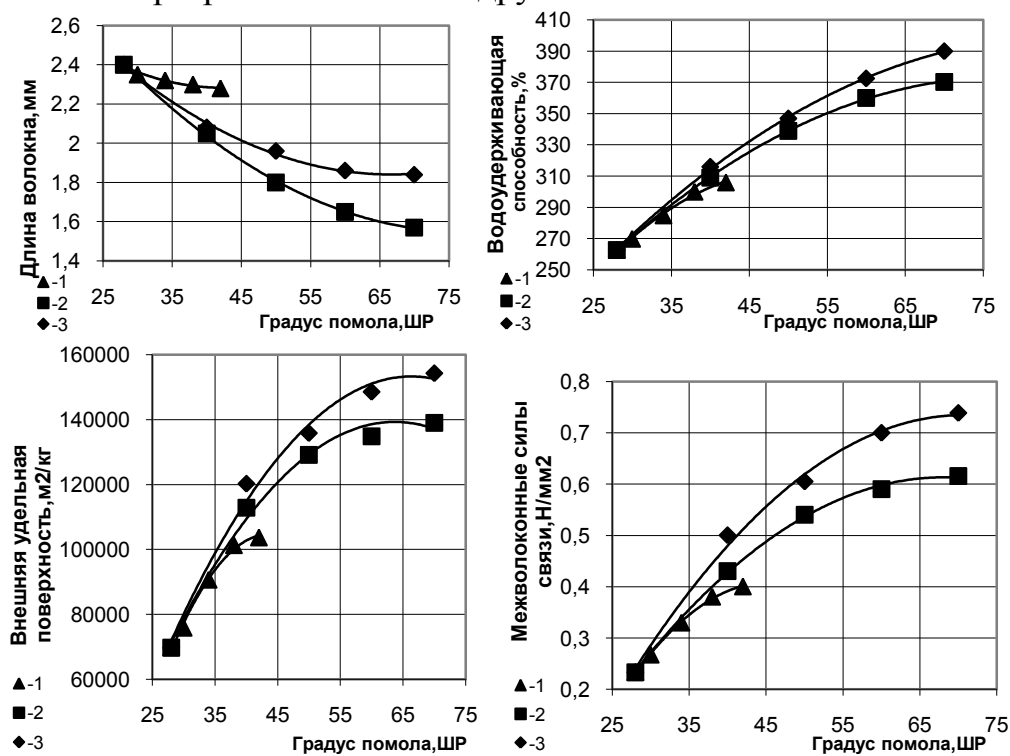


1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – комбинированная установка

Рисунок 1 - Зависимость прироста градуса помола от времени размола при различных способах обработки

На рисунке 2 представлены зависимости таких бумагообразующих показателей как: средняя длина волокна, внешняя удельная поверхность волокна, водоудерживающая способность волокна при прочих равных условиях обработки от способа размола. Как видно из графиков качественные зависимости изменения значения бумагообразующих показателей имеют одинаковый характер. Что касается количественных зависимостей, то здесь видно, что способ обработки волокнистого материала оказывает существенное влияние на их значения. Так, например, при обработке волокнистого материала в комбиниро-

ванной установке значения таких бумагообразующих показателей, кроме длины волокна обрабатываемого волокна как: водоудерживающая способность, внешняя удельная поверхность волокна являются несколько выше, чем при обработке волокнистого материала в гидроразбивателе и дисковой мельнице. По – видимому это объясняется тем, что комбинированный способ размол по сравнению с дисковой мельницей все же имеет более мягкий щадящий режим обработки волокна происходящий за счет кавитационных и ударных явлений в безножевой зоне комбинированной установки. В результате этого достигается повышение гибкости и пластичности, также способствует меньшему укорочению волокна образованию большего количества связей влияющих на прочностные показатели обрабатываемого материала. Тогда как в гидроразбивателе предположительно скорее происходит роспуск, чем размол волокнистого материала. Это подтверждается тем, что при достижении значения 42°ШР разработка волокна в гидроразбивателе по всем качественным показателям перестает расти в отличие от разработки волокна другими способами.



1 – гидроразбиватель; 2 – дисковая мельница; 3 – комбинированная установка

Рисунок 2 – Зависимость бумагообразующих показателей вторичного волокнистого материала при различных способах обработки

Таким образом, в зависимости от способа размол можно получить массу имеющую различные бумагообразующие показатели волокна, которые как известно влияют на физико – механические характеристики готовых отливок. Так, например, при обработке волокни-

стого материала в комбинированной установке значения таких физико – механических показателей готовых отливок как: разрывной длина, число двойных перегибов, сопротивление продавливанию, сопротивление раздиранию являются значительно выше, чем при обработке волокнистой суспензии в гидроразбивателе и дисковой мельнице. Это связано с тем, что физико-механические показатели готовых отливок в основном зависят от гибкости, прочности, шероховатости отдельных волокон, длины размалываемых волокон, внешней удельной поверхности и от сил связи между волокнами [1, 2, 3], а перечисленные бумагообразующие показатели выше при обработке волокнистого материала в комбинированной установке. Однако значение показателя сопротивления раздиранию волокон обработанных в гидроразбивателе выше чем у волокнистого материала обработанного другими способами, это можно объяснить тем, что на данный показатель особое влияние оказывает длина волокон и их прочность, значительного же развита сил связи для роста данного показателя не требуется [1, 2].

Выводы:

1) Продолжительность размола вторичного волокнистого сырья комбинированным способом при прочих равных условиях сравнима с временем, затрачиваемым на размол ножевым способом. Это объясняется подбором оптимальных параметров работы безножевой установки (скорость истечения струи, расстояние от насадки до преграды и др.) позволившим приблизиться к ножевым установкам по производительности и приросту градуса помола.

2) Качественные показатели процесса размола (межволоконные силы связи, разрывная длина, сопротивление продавливанию и др.) при комбинированном способе размола более высокие по сравнению с размолем ножевым способом. Так как в ножевых размалывающих машинах волокна подвергаются сильному рубящему воздействию без значительного фибриллирования, что в конечном итоге приводит к снижению прочностных показателей готовой продукции.

*Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках государственного задания по теме «Закономерности процессов и совершенствование оборудования при заготовке древесины, глубокой химической переработке биомассы дерева и восстановление лесов Сибири»
№ государственной регистрации НИР: 114042140006.*

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Иванов, С. Н. Технология бумаги. / С. Н. Иванов. – Л.: Гослесбумиздат, 1970. – 695 с.
- 2 Марченко, Р.А. Сравнительная оценка показателей размола при ножевом и безножевом способах / Р. А. Марченко,

Н. С. Решетова, Ю. Д. Алашкевич // Химия растительного сырья, 2012. – № 1. – С. 191–198.

З Федорова, О. Н. Отдельные бумагообразующие свойства целлюлозы, при размоле ее с использованием гарнитур различных геометрических параметров/ О. Н. Федорова, В. И. Шуркина, Ю. Д. Алашкевич// Молодые ученые в решении актуальных проблем науки: Всероссийская научно-практическая конференция: сб. статей студентов и молодых ученых, Красноярск, СибГТУ, 2014. – Т. 2. – С. 27–30.

УДК 676.022.6

Ю. В. Севастьянова, доц., канд. техн. наук J.Sevastyanova@narfu.ru;
М. А. Молодцова, асп. m.molodcova@narfu.ru
(САФУ, г. Архангельск, РФ)

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ФАКТОРОВ ВАРКИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ВЫСОКОГО ВЫХОДА НА ВЫХОД ВОЛОКНИСТОГО ПОЛУФАБРИКАТА

Целлюлозой высокого выхода (ЦВВ) является волокнистый полуфабрикат с выходом от 55% (52% – для сульфатной) до 65%, который по сравнению с технической целлюлозой содержит повышенное количество лигнина и гемицеллюлоз [1].

Процесс производства ЦВВ – двухстадийный: на первой стадии – обработка или варка щепы с химикатами при различной температуре; на второй – механическое разделение размягченной или полупроваренной щепы на волокна методом горячего размола. При варке под действием химикатов происходит размягчение и частичное растворение срединной пластинки и лигнина, находящегося в стенках волокна. Повышенная температура способствует пластификации лигнина срединной пластинки, облегчает разделение полупроваренной щепы на волокна и снижает расход энергии на разволокнение [2].

Целлюлоза высокого выхода, с выходом в среднем около 55 % от массы древесины, применяется как полуфабрикат для изготовления тароупаковочных картонов, в частности покровного слоя тарного картона (так называемого крафт-лайнера), и для выработки оберточной бумаги [3].

Тарные картоны, для производства которых широко используется сульфатная хвойная целлюлоза высокого выхода, имеют исключительно важное значение для экономики страны. Получение продукции с высокой добавочной стоимостью требует снижения затрат на производство сульфатной хвойной ЦВВ и повышения ее деформационных и прочностных характеристик, что обеспечит экономию полуфабриката при снижении массоемкости выпускаемой продукции. Достижение

этого в производстве тарного картона возможно при оптимизации параметров варки [4].

Целью данного исследования было изучение влияния факторов сульфатной варки хвойной ЦВВ, таких как температура, расход щелочи и продолжительность варки на выход волокнистого полуфабриката. Для этого, в Инновационно-технологическом центре «Современные технологии переработки биоресурсов Севера» Северного (Арктического) федерального университета имени М.В. Ломоносова, в лабораторных условиях были смоделированы и проведены серии варок хвойной ЦВВ. Варки были проведены на лабораторной автоклавной установке сконструированной шведской компанией CRS Reactor Engineering AB (рис. 1). Лабораторная установка предназначена для одновременного обрабатывания восьми вариантов варки. Весь технологический цикл установка проводит в полностью автоматизированном режиме.

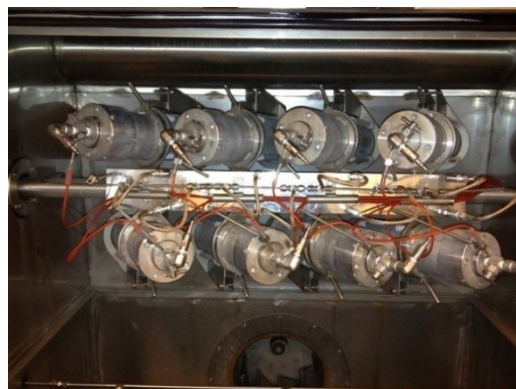


Рисунок 1 – Автоклавная установка CAS 420

Лабораторный режим варки был смоделирован в соответствии с промышленным режимом варки одного из предприятий расположенного в Северо-Западном регионе. В ходе исследования варку проводили при температуре 158 и 165 °С, продолжительность процесса составляла 100, 128 и 130 мин., расход щелочи 13-18%. Полученные результаты представлены в таблице 1.

В ходе исследования были получены образцы хвойной ЦВВ с числом Каппа в диапазоне от 55 до 125 единиц, при этом выход полуфабриката изменялся от 44 до 58%.

Результаты показывают, что увеличение продолжительности сульфатной варки хвойной ЦВВ на 10 мин., при одном и том же расходе щелочи, в среднем снижает выход продукта на 1%, при этом число Каппа полуфабриката снижается на 5 единиц.

Одним из технологических факторов, позволяющих регулировать процесс варки, является расход щелочи. Увеличение расхода щелочи на варку также снижает выход волокнистого полуфабриката: при

одинаковой температуре и продолжительности процесса увеличение расхода щелочи на 1% снижает выход на 0,5–1%.

Таблица 1 – Результаты лабораторных варок хвойной ЦВВ

Основные условия варки			Число Каппа	Выход полуфабриката, %
температура, °С	расход щелочи, %	продолжительность, мин		
158	13	100	125	56,5
	14		124	56,3
	15		120	55,2
	16	100	100	54,4
		128	85	52,1
	17	100	103	53,5
	18	100	104	53,3
		128	73	50,3
165	13	130	89	57,6
	15		80	53,3
	16		62	44,7
	18		55	44,3

Необходимо отметить, что влияние расхода щелочи различно при изменении температуры варки. При увеличении расхода щелочи на более низких температурах при одинаковой продолжительности процесса число Каппа снижается на 10 единиц и выход на 2%. При увеличении расхода щелочи и температуры на 7 °С происходит снижение выхода полуфабриката на 8% и числа Каппа на 25 единиц.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Галеева, Н. А. Производство полуцеллюлозы и целлюлозы высокого выхода. / Н. А. Галеева. – М., 1970. – 320 с.
- 2 Увеличение выхода сульфатной целлюлозы высокого выхода с помощью новых методов размола// Бумажная промышленность. 1974. – №3. – С. 30–31.
- 3 Непенин, Ю. Н. Производство сульфатной целлюлозы: Учебное пособие для вузов. / Ю. Н. Непенин – 2-е изд., перераб. – М: Лесная промышленность, 1990. – 600 с.
- 4 Холмова, М. А. Деформативность и прочность сульфатной хвойной целлюлозы высокого выхода: автореф. дис. канд. техн. наук/ М. А. Холмова. – Архангельск, 2007. – 19 с.

В. Е. Амельченко, начальник мыловаренного цеха
amelvitali@yandex.ru (ОАО «Гомельский жировой комбинат», г. Гомель)

С. А. Петрович, химик испытательной лаборатории
svetlana.petrovich@rambler.ru (ООО «Эксклюзивкосметик», г. Минск)

В. С. Болтовский, проф., д-р техн. наук
v-boltovsky@rambler.ru (БГТУ, г. Минск)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ РОМАШКИ АПТЕЧНОЙ РАПСОВЫМ МАСЛОМ

В настоящее время экстракты эфиромасличного и пряно-ароматического растительного сырья широко используются в различных отраслях промышленности [1, 2].

Для их получения применяют различные способы экстракции (водой и водяным паром, различными растворителями, под действием ультразвука, турбо-экстракция, с применением электромагнитных разрядов, высокочастотной и сверхвысокочастотной обработки, ультразвука, сверхкритическая флюидная экстракция и др.) [3, 4].

Перспективным направлением при изготовлении косметических, профилактических и лечебных средств является получение масляных экстрактов растительного сырья.

В качестве сырья применяли ромашку аптечную – универсальное лекарственное растение, широко используемое как успокаивающее и антибактериальное средство. Экстракты ромашки обладают свойством абсорбировать токсины и продукты клеточного метаболизма. Они оказывают на кожу противовоспалительное, противоаллергическое, смягчающее, обезболивающее, увлажняющее, регенерирующее, успокаивающее и ранозаживляющее действие. В экспериментах использовали ромашку аптечную влажностью 6–8%, измельченную до фракции 1–2 мм.

Экстрагент – рафинированное дезодорированное рапсовое масло, являющееся источником незаменимых жирных кислот и токоферолов.

Экстракцию проводили в стакане, помещенном в водяную баню, в которой обеспечивалось поддержание температуры при постоянном перемешивании системы с помощью магнитной мешалки (скорость вращения 200 об/мин) в течение заданного времени.

Исследования проводили на базе матрицы второго порядка 2^3 .

В качестве переменных факторов использовали соотношение ромашка : масло (X_1), температура, °С (X_2) и продолжительность процесса (X_3). Интервалы факторов и интервалы их варьирования приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Переменные факторы и интервалы их варьирования

Показатели	X_1	X_2	X_3
Нулевой уровень	1 : 15	60	75
Шаг варьирования	1 : 5	20	45
+1	1 : 20	80	120
-1	1 : 10	40	30

Диапазон варьирования факторов процесса экстракции выбирали на основании предварительных экспериментов.

Критерием оптимизации (Y) являлось содержание β -каротина в экстракте, который является антиоксидантом и источником витамина А.

Содержание β -каротина (в мг/кг) определяли фотоколориметрическим методом путем измерения оптической плотности экстрактов при длине волны $\lambda=458$ нм с использованием спектрофотометра UV-VISPB 2201 SOLAR.

Матрица планирования и результаты эксперимента приведены в таблице 2.

Таблицы 2 – Матрица планирования и результаты эксперимента

№ опыта	x_1	x_2	x_3	Y
1	+	+	+	2,25
2	-	+	+	10,6
3	+	-	+	2,95
4	-	-	+	8,90
5	+	+	-	1,45
6	-	+	-	2,50
7	+	-	-	0,95
8	-	-	-	1,60
9	+	0	0	4,45
10	-	0	0	5,20
11	0	+	0	5,95
12	0	-	0	2,10
13	0	0	+	3,70
14	0	0	-	2,40
15	0	0	0	5,95

На основании экспериментальных данных рассчитано уравнение регрессии, коэффициенты которого приведены в таблице 3 и статистические характеристики.

По результатам статистической обработки показано, что уравнение регрессии адекватно описывает исследуемый процесс в данном диапазоне варьируемых факторов.

Параметрами, обеспечивающими наибольшую эффективность процесса экстракции ромашки аптечной рапсовым маслом, при которых содержание β -каротина в экстракте составляет 10,6 мг/кг являются: соотношение ромашка аптечная : масло рапсовое 1 : 10, температура 80°C, продолжительность 120 мин.,.

Таблица 3 – Значения коэффициентов уравнения регрессии

b9	b8	b7	b6	b5	b4	b3	b2	b1	b0
-1,15	-0,21	0,62	-0,05	-1,57	-0,35	1,95	0,63	-1,68	4,56

Полученный при данных условиях масляный экстракт ромашки аптечной использован для изготовления опытно-промышленной партии туалетного косметического мыла на ОАО «Гомельский жировой комбинат», определены его основные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Баньковский, А.И. Химическое изучение некоторых лекарственных растений и разработка методов получения препаратов из них. – М.: Медицина. – 1970. – 385 с.
- 2 Вопросы комплексного использования лекарственного растительного сырья / В.И. Коган [и др.] // Сб. науч. Трудов ВИЛР «Химическая и медико-биологическая оценка новых фитопрепаратов». – М., 1989. – С. 12–20.
- 3 Традиционные и современные способы экстракции биологически активных веществ из растительного сырья: перспективы, достоинства, недостатки / А.С. Коничев [и др.] // Вестник Московского госуд-го ун-та. – 2011. – № 3. – С. 49–54.
- 4 Букеева, А.В. Обзор современных методов выделения биологически активных веществ из растений / А.В. Букеева, С.Ж. Кудайбергенова // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – 2012. – № 2. – С. 192–197.

СЕКЦИЯ

НЕФТЕХИМИЯ И ПРОИЗВОДСТВО ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Председатель – профессор, доктор технических наук
Крутько Эльвира Тихоновна

Секретарь – младший научный сотрудник,
магистр технических наук
Малашенко Алина Александровна

УДК: 677.494.675.4:677.052

И.Н. Жмыхов, доц., канд. техн. наук; А.В. Батурина, студ.
(МГУП, г. Могилёв)

ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПРЯДИЛЬНЫХ ПРЕПАРАЦИЙ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ПОЛИЭФИРНЫХ НИТЕЙ

В процессе отделки полиэфирных адгезионных нитей имеет место значительная потеря массы компонентов замасливающей препакации, наносимой на стадии формования. При этом летучие продукты её разложения осаждаются в системе очистки отработанного воздуха с образованием твёрдой массы в первичном отделителе.

Нами проведены исследования термостойкости препакации и отдельно составляющих её компонентов. Были использованы методы ИК-спектроскопии, ДТА и сушки. В качестве аппаратуры использовали сушильный шкаф типа СНОЛ-3,5 с максимальной температурой нагрева 350°C, спектрометр ИнфралЮМ ФТ-02, дериватограф Netzsch TG-DTA/DSC STA 409 EP. Выявлено, что в области рабочих температур при отделке (220-250°C) значительна потеря массы именно в случае компонента Stantex 7370, которая представлена на рисунке 1.

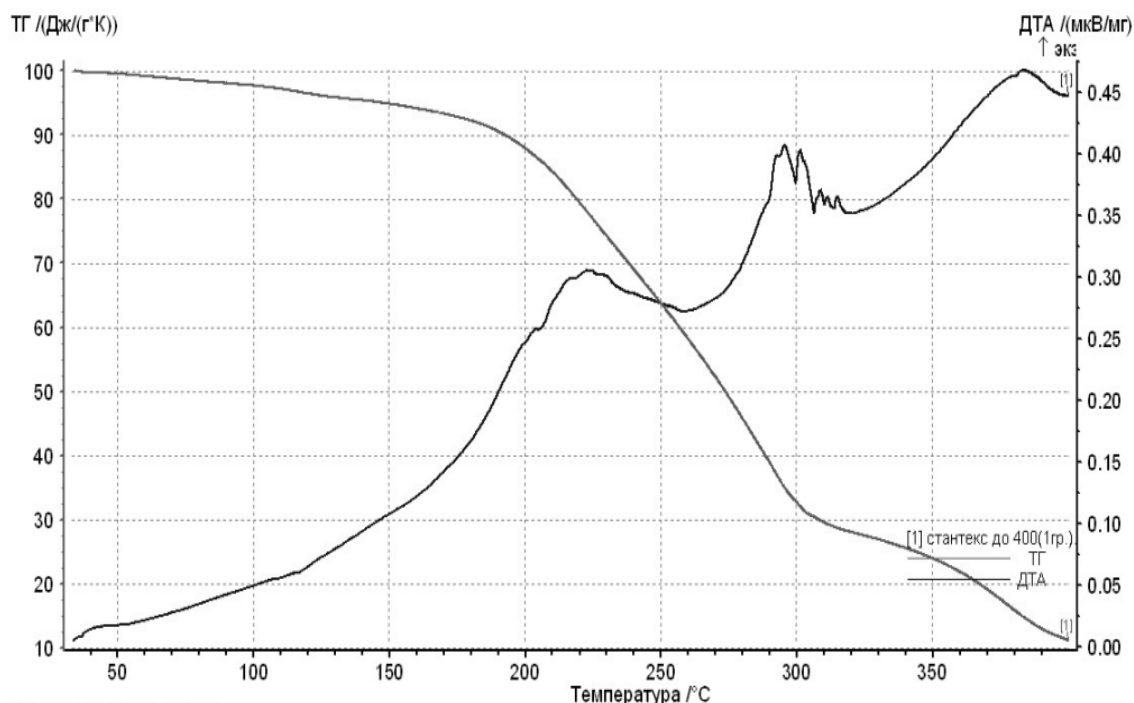


Рисунок 1 - Потеря массы компонента Stantex 7370

Для получения более точных значений, Stantex 7370 был подвергнут нагреванию в сушильном шкафу, в результате чего были получены следующие значения, представленные на диаграмме 1.

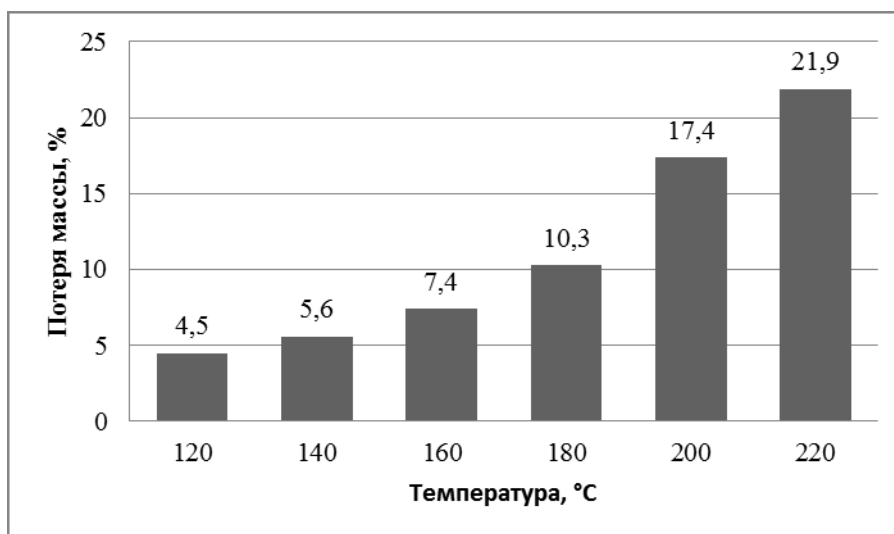


Диаграмма 1- Потеря массы Stantex 7370

Следует отметить, что это обстоятельство приводит к частым забивкам системы очистки отработанного воздуха и соответственно к простоям оборудования. Исходя из полученных данных ИК- спектров и дериватограмм, можно сделать вывод, что при повышении температуры протекает деструкция основного компонента замасливающей препарации. Из вышеизложенного вытекает, что следует применять компоненты, выдерживающие более высокие температуры, что является отдельной технологической задачей. Следующим этапом следует расшифровка ИК- спектров, полученных на всём протяжении исследований, с целью определения состава исходных веществ и конечных продуктов распада.

ЛИТЕРАТУРА

1 Накасини К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений/ Практическое руководство/ Перевод с английского под редакцией А. А. Мальцева. – М.: Мир, 1965. – 216 с.

УДК 665.65

Е. И. Грушова, проф., д-р техн. наук; Н. Н. Малевич, мл. науч. сотр.;
А.О. Шрубок мл. науч. сотр.; М.В. Шульга, студ. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕГО АДДИТИВА НА ОКИСЛЕНИЕ ГУДРОНА

Нефтяные битумы благодаря ряду ценных эксплуатационных

свойств и увеличивающимся масштабом производства являются одним из наиболее широко используемых в строительной индустрии нефтепродуктов, особенно в дорожном строительстве [1]. Однако, несмотря на возрастающие объемы производства и расширения ассортимента, спрос на битумы полностью не удовлетворяется, так как качество вырабатываемого битума не полностью соответствует требованиям потребителя. Рациональное решение проблемы создания надежных в эксплуатации дорожных покрытий связывают сегодня с исследованиями, направленными на совершенствование технологий производства битумов и материалов на их основе с повышенной долговечностью. Поэтому значительная роль, в настоящее время отводится физическим процессам компаундирования и введению аддитивов, позволяющих регулировать свойства сырья и нефтяных битумов и получать товарную продукцию улучшенного качества [1]. Следовательно, разработка и изучение основных принципов и закономерностей при подготовке сырья битумного производства и при его окислении в случае использования активирующих, модифицирующих и интенсифицирующих аддитивов к сырью позволит научно-обоснованно подойти к решению проблемы получения нефтяных битумных материалов со свойствами, удовлетворяющими современные требования потребителей.

В соответствии с основными положениями теории нефтяных дисперсных систем, регулировать свойства битумного сырья и битумных материалов возможно внешними воздействиями на силы межмолекулярного взаимодействия и фазовые переходы в сырье.

Как известно [1, 2], процесс окисления гудронов в битумы можно условно разделить на две стадии: окисление масел в смолы и уплотнение смол в асфальтены. На скорость второй стадии влияет только температура. Однако при высокой температуре окисления ухудшается адгезия битума к минеральным материалам за счет снижения его полярности. А при низкой температуре (190–220°C) мала скорость реакции окисления, что экономически нецелесообразно. По-видимому, использование аддитивов, интенсифицирующих процесс окисления, представляется одним из перспективных способов решения данной проблемы.

В данной работе в качестве такого аддитива было испытано кислородсодержащее соединение – изопропиловый спирт, который более легко вступает в реакции окисления, чем компоненты сырья окисления с образованием нестойких продуктов, при распаде которых образуются радикалы. Последующие и интенсифицируют процесс окисления.

Окисление гудрона осуществляли по известной методике [3]. На рисунке приведена зависимость температуры размягчения окисленного гудрона от времени окисления.

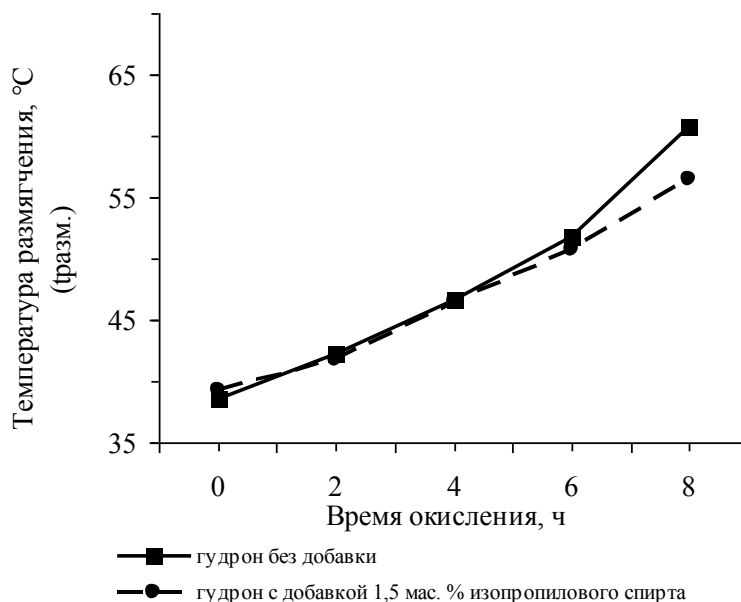


Рисунок – Зависимость температуры размягчения окисленного гудрона от времени окисления

Как видно, на начальном этапе окисление гудрона, содержащего аддитив, происходит интенсивнее. Однако с увеличением времени окисления более высокие значения $t_{\text{разм}}$. Имеет окисленный нефтепродукт из гудрона, содержащего спирт.

Сопоставление группового состава полученных окисленных нефтебитумов (таблица 1) показывает, что при окислении гудрона превалирует процесс превращения бензольных смол в спирто-бензольные и далее в асфальтены. При окислении системы гудрон+изопропиловый спирт интенсивнее осуществляется переход масел в бензольные смолы.

Таблица 1 – Групповой состав окисленных битумов

Сырье окисления	Содержание, мас. %			
	асфальтены	масла	смолы	
			бензольные	спирто-бензольные
Гудрон	25,06	56,97	15,56	3,43
Гудрон + 1,5 мас. % изопропилового спирта	25,17	57,68	13,14	4,68

Структурно-групповой анализ окисленных битумов и его основных составляющих, выполненный методом ИК-спектроскопии [4],

подтверждает приведенные выше предположения: введение в гудрон аддитива изопропилового спирта интенсифицирует переход компонентов масел в смолы при окислении нефтяного сырья (таблица 2).

Таблица 2 – Исследование структурно-группового состава окисленных битумов методом ИК-спектроскопии

Сырье окисления	Битум				Масла				Асфальтены			
	А	Р	П	О	А	Р	П	О	А	Р	П	О
Гудрон	0,26	0,58	0,21	0,13	0,11	0,51	0,18	0,03	0,99	1,00	–	0,98
Гудрон + 1,5 мас. % изопропилового спирта	0,37	0,70	0,32	0,21	0,11	0,51	0,18	0,03	0,97	0,98	0,88	0,93
Примечание: $A = \frac{D_{1600}}{D_{1465}}$, $P = \frac{D_{1380}}{D_{1465}}$, $\Pi = \frac{D_{720}}{D_{1465}}$, $O = \frac{D_{1700}}{D_{1465}}$												

Такой процесс положительно влияет на пластические свойства битума. В результате показатель пенетрации окисленного битума возрастает в 1,2 раза при 25°C.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Евдокимова, Н. Г. Разработка научно-технологических основ производства современных битумных материалов как нефтяных дисперсных систем : дис. ... д-ра техн. наук : 05.17.07 / Н. Г. Евдокимова. – Москва, 2015. – 417 с.
- 2 Гун, Р. Б. Нефтяные битумы / Р. Б. Гун. – М. : Химия, 1989. – 432 с.
- 3 Шрубок, А. О. Окисленные битумы из модифицированного сырья / А. О. Шрубок, Е. И. Грушова, С. В. Нестерова // Труды БГТУ. – 2012. – №4 : Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С. 92-95.
- 4 Активация перегонки нефти эфирами кислот рапсового масла / Е. И. Грушова [и др.] // Известия ВУЗов. Нефть и газ. – 2014. – №1. – С. 79-84.

УДК 678

Ж.С. Шашок, доц., канд. техн. наук;
А. В. Касперович, доц., канд. техн. наук;
Е.П. Усс, канд. техн. наук uss@belstu.by (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ШУНГИТА РАЗЛИЧНЫХ МАРОК НА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

Шунгит – комплексный и экологически чистый заменитель белой сажи и технического углерода. Шунгитовые породы уникальные по составу, структуре и свойствам образования. Они представляют собой необычный по структуре природный композит – равномерное

распределение высокодисперсных кристаллических силикатных частиц в аморфной углеродной матрице. Средний размер силикатных частиц около 1 мкм. Средний состав пород эксплуатируемого месторождения – 30% углерода и 70% силикатов. Между углеродной и силикатной компонентой существует прочная связь [1].

Шунгит характеризуется высокой плотностью, химической стойкостью и электропроводностью. Такая структура и состав пород сообщают шунгитовым материалам ряд необычных физических, химических, физико-химических и технологических свойств, необходимых при производстве резинотехнических изделий и шин.

Цель работы – исследование влияния шунгита карельского и казахстанского месторождения на технологические свойства резиновых смесей на основе каучуков СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 (в соотношении 30,0:70,0 масс. ч. соответственно) для протектора сельскохозяйственной шины. Объектами исследования являются Карбосил Т-20 и Новокарбон в дозировках 5,0, 7,0 и 10,0 масс.ч. на 100 масс.ч. каучука.

Определение вязкости резиновых смесей проводилось на ротационном вискозиметре MV 2000 согласно ГОСТ 10722-84, а определение кинетики вулканизации резиновых смесей – на виброреометре ODR 2000 согласно ГОСТ 12535-84.

Вязкость резиновых смесей во многом зависит от состава, структуры каучука, а также содержания ингредиентов. В таблице представлена зависимость изменения вязкости резиновых смесей от марки и дозировки введенного шунгита.

Из данных таблицы видно, что введение различных дозировок шунгита карельского и казахстанского месторождения в исследуемую смесь не оказывает значительного влияния на изменение вязкости по Муни резиновой смеси, что не потребует изменения технологических параметров изготовления протекторных заготовок для сельскохозяйственных шин.

Таблица – Влияние марок и дозировок шунгита на вязкость по Муни резиновой смеси

Дозировка наполнителя, масс. ч.	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни
Без добавки	38,2
<i>Карбосил Т-20</i>	
5,0	38,3
7,0	37,0
10,0	38,7
<i>Новокарбон</i>	
5,0	38,7
7,0	39,0
10,0	39,8

Результаты исследования кинетики вулканизации резиновых смесей для изготовления протектора сельскохозяйственных шин с различными марками и дозировками шунгита приведены на рисунке.

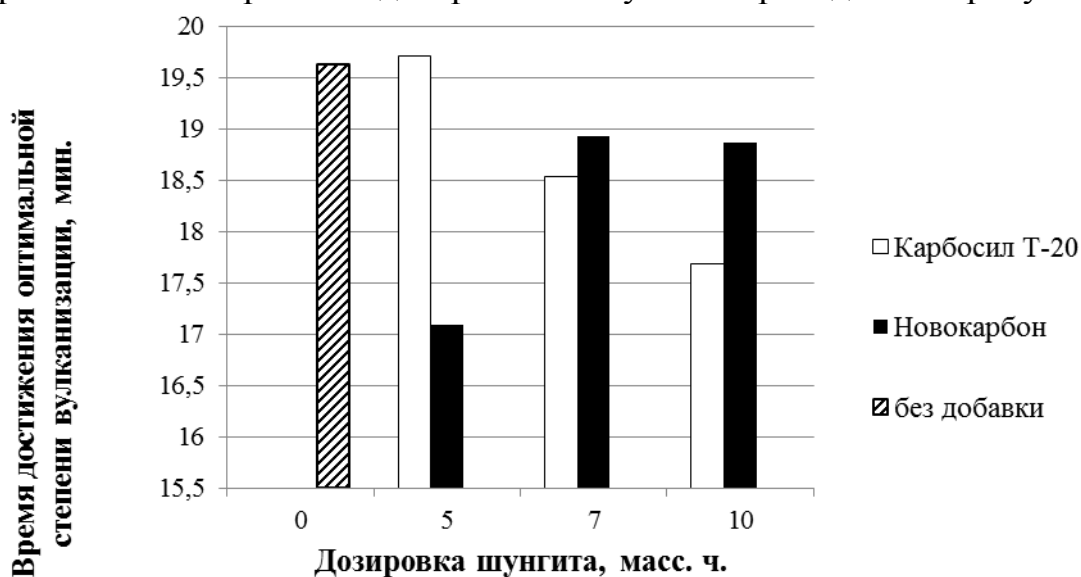


Рисунок – Зависимость времени достижения оптимальной степени вулканизации от применяемых марок и дозировок шунгита

По результатам испытаний на виброреометре ODR 2000 резиновых смесей выявлено, что время достижения оптимальной степени вулканизации при введении шунгита изменяется в зависимости от дозировки и марки шунгита. Так, время достижения оптимальной степени вулканизации для смесей не содержащих шунгит составляет 19,6 мин., а при введении Карбосила Т-20 время уменьшается с увеличением дозировки шунгита: при дозировке 5,0 масс. ч. оно составляет 19,7 мин., а при дозировке 10,0 масс. ч. – 17,7 мин. Для резиновой смеси, содержащей Новокарбон наблюдается обратная зависимость. При этом максимальное время достижения оптимальной степени вулканизации наблюдается при дозировках 7,0 масс. ч. и 10 масс. ч. – 18,9 мин.

Влияние шунгита на кинетику вулканизации, по-видимому, связано с формой и природой частиц шунгита, характеризующихся наличием тонкодисперсных фаз углерода в скрытокристаллической графитированной форме, диоксида кремния, микроэлементов в составе силикатов и других соединений, небольших количеств органических веществ и воды [2].

Таким образом, результаты исследования технологических свойств резиновых смесей, содержащих шунгит карельского и казахстанского месторождений, показали, что введение данных компонен-

тов в различных дозировках в состав эластомерной композиции на основе комбинации каучуков СКИ-3 + СКМС-30 АРКМ-15 не приводит к изменению вязкости по Муни резиновых смесей. В тоже время при использовании шунгитовых наполнителей наблюдаются существенные изменения кинетики вулканизации резиновых смесей, что необходимо учитывать при производстве многослойных изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Физико-химические свойства шунгита / А.З. Зайденберг, В.В. Ковалевский Н.Н. Рожков // Журнал физической химии. – 1996. – Т.70, № 1. – С. 107
2. Калинин Ю.К., Соколов В.А. Шунгиты Карелии и пути комплексного использования. – Петрозаводск: Карелия, 1984. – 184 с.

УДК 677.499

Плаван В.П., проф., д-р техн. наук;
Будаш Ю.А., доц., канд. техн. наук;
Супрун Н.П., проф., д-р техн. наук;
Кучеренко Е., бакалавр химической технологии
(КНУТД, г. Киев)

ПОЛУЧЕНИЕ НЕТКАННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Важнейшей задачей экологии является решение проблемы утилизации твердых отходов. Это позволит не только уменьшить нагрузку на биосферу, но и получить дополнительный источник продукции (при рециклинга отходов) или энергии. Существует два типа твердых текстильных отходов: те, которые еще не употреблялись потребителем и те текстильные отходы, которые уже использовались потребителем [1]. Отходы, которые еще не использовались потребителем, обычно применяются для получения других волокон, смесей и нетканых материалов. Например, при переработке льна образуются отходы и малоценные волокна, которые можно использовать в качестве сырья для получения нетканых материалов. Диапазон использования - от мебели до геотекстиля для укрепления насыпей, склонов, берегов водоемов, создания травяных матов [2].

Текстильные отходы, которые уже использовались потребителем являются одной из крупнейших составляющих муниципальных бытовых отходов. В странах Западной Европы вопрос частично решается созданием системы «second hand», благодаря чему одежду, которая износилась или «вышла из моды» оказывается в Украине, создавая здесь дополнительную экологическую проблему. Несмотря на положительные сдвиги в этой сфере, на практике доминирует вывоз отхо-

дов на свалки, а потому, происходит их потеря в качестве вторичного сырья.

Как рациональный вариант утилизации подобного вторичного сырья предложено использование измельченных тканей в качестве наполнителей полимерных композиционных материалов, которые широко используются в различных отраслях производства. Применение новых композитных материалов из отходов очень разнообразное: изготовление изоляционных, теплозащитных и отделочных материалов [3]; получение регенерированных волокон и нетканых полотен. Многими своими свойствами - прочностью, ударной вязкостью, пределом выносливости и т.д., композиты значительно превышают традиционные материалы [4], благодаря чему потребности общества в них и вообще в новых материалах непрерывно растут.

Цель работы – получение композиционных полимерных материалов с теплоизоляционными свойствами с использованием волокнистых отходов легкой и химической промышленности.

Методология исследования.

В качестве исходного материала в работе были взяты отходы текстильной промышленности, содержащие 70% полиуретанового волокна (лайкра), что представляет собой достаточно уникальное синтетическое высокоэластичное каучукоподобное волокно [5], а также 30% полиамида 6,6 (ПА-6,6). Для улучшения теплофизических характеристик полученного материала в состав вводится 30-50% волокнистых отходов льна.

Результаты и обсуждения.



Рисунок

Общий технологический подход в получении композитного материала из волокнистых отходов состоял в частичном растворении исходного материала в растворителях. В качестве растворителя использовали диметилформамид, диметилацетамид, диметилсульфоксид, а также уксусную кислоту. После частичного растворения при нагревании, исходный материал подвергался сушке при температуре 60 ° С. Далее образцы были рассмотрены под микроскопом и был сделан вывод о том, что фрагменты полиуретановых волокон частично растворились, то есть лайкра в составе композитного материала может выполнять функцию связующего реагента. При резке материала, его чесании и обработке на иглопробивной машине был получен нетканый материал (рис.).

Полученный материал имеет достаточно однородную структуру, толщина материала может регулироваться в процессе производства. Также при исследовании нетканого полотна была замечена его низкая намокаемость, что является благоприятным фактором для употребления в строительной промышленности как теплоизоляционного материала. Достаточно крепкий, несмотря на хрупкую структуру полотна, приятный на ощупь. Свойства полученного материала можно регулировать путем химической модификации, или с помощью низкотемпературной плазмы, микроволновой или ультразвуковой обработки.

Анализ полученных результатов подтверждает принципиальную возможность получения композиционных материалов на основе отходов текстильной промышленности с определенными физико-механическими свойствами, которые могут быть полезными для материалов с теплозащитными или звукоизоляционными свойствами.

Выводы

Таким образом, волокнистые отходы текстильной промышленности, содержащие 70% полиуретанового волокна и 30% полиамида, могут использоваться для получения экологически безопасного полимерного композиционного материала с теплозащитными свойствами. Способы получения новых композиционных материалов являются достаточно простыми и дешевыми. Для улучшения теплофизических характеристик полученного материала в состав может вводиться 30-50 % волокнистых отходов льна.

ЛИТЕРАТУРА

1. BTTG (British Textile Technology Group). Report 4: Textile Mass Balance and Product Life Cycles. – Manchester: BTTG, 1999.
2. Рожко В.І. Особливості використання вторинної сировини лубовмісних культур при глибокій її переробці / Науковий вісник НУБіП України. – 2010. – Вип.149. – С. 186-190.
3. Черных О.Н., Акатова И.Н., Никулин С.С. Получение, свойства и применение масляноволокнистых композитов на основе бутадиен-стирольного каучука // Успехи современного естествознания. – 2004. – № 4 – С. 58-60.
4. Мэттьюз Ф. Ролингс Р. Композитные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
5. Гілета У.Б. Текстильні матеріали на основі поліуретанових волокон / Товарознавчий вісник: Збірник наукових праць. – Вип. 5. – Луцьк: ЛНТУ, 2012. – 404 с.

Пырх Т.В., асп., Щербина Л.А., доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев)

Можейко Ю.М., нач. ЦИЛ (ОАО «Могилевхимволокно»)

СИНТЕЗ СОПОЛИМЕРОВ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ

Полилактид (PLA) является перспективным биоразлагаемым полимером. Данный материал обладает способностью к деструкции под воздействием ряда факторов окружающей среды, в том числе биогенных. Физико-механические показатели PLA позволяют ему конкурировать с традиционными полимерами. Благодаря этому он постепенно вытесняет их при производстве одноразовых упаковочных материалов, тары, посуды, текстиля, трикотажа, элементов отделки интерьеров помещений и транспортных средств и других. PLA представляет значительный интерес как новый вид сырья для производства много- и монофиламентных нитей, трилобальных нитей, гофрированных и негофрированных волокон, бикомпонентных волокон и т.д. Более широкое использование PLA для этих целей позволит решить проблему утилизации полимерных отходов. Другими, не менее важными областями применения PLA материалов является медицина и ветеринария. Это связано с абсолютной биобезопасностью и биосовместимостью PLA, способностью его прогнозируемо биodeградировать в тканях живых организмов.

Ранее были рассмотрены технологические аспекты получения PLA из молочной кислоты (МК) методом поликонденсации. В лабораторных условиях проведены исследования по оптимизации режимов проведения этого процесса. Поликонденсацию L-МК проводили блочным методом при атмосферном давлении в инертной среде в ректоре периодического действия. Для увеличения движущей силы процесса реакционная масса постоянно перемешивалась и принимались меры к увеличению площади поверхности испарения низкомолекулярных продуктов. В этих условиях наиболее высокие показатели температурных характеристик и молекулярной массы были достигнуты при использовании в качестве катализаторов соединений олова (II) в количестве 0,5 % (масс.) и температуре в реакторе 160-165 °С. Показано, что путем проведения твердофазной дополиконденсации молекулярная масса полученного гомополимера L-МК может быть доведена до значений, достаточных для волокно- и пленкообразования.

Наравне с гомополимером L-МК большой интерес также представляют сополимеры на основе МК. Введение сомономеров в первичную структуру PLA позволяет модифицировать его эксплуатационные характеристики. Сопolíмеры МК могут быть получены как варьированием соотношения изомеров D- и L-МК, образующих поли-

мерные цепи, так и введением в реакционную среду (РС) других бифункциональных соединений (гидроксикислот, аминокислот и других). Прежде всего, это позволяет регулировать температуры стеклования (T_c), плавления ($T_{пл}$), максимальной скорости кристаллизации ($T_{кр}$) и размягчения (начала интенсивного течения (T_t)), скорость деформации и растворимость полимера. Например, сополимеры на основе гликолида и лактида широко используются для получения рассасывающихся шовных хирургических нитей и имплантатов с регулируемой скоростью разложения в организме. Однако эти сополимеры традиционно получают сополимеризацией лактида и гликолида – циклических димеров молочной и гликолевой кислот (ГК).

В связи разработкой технологического процесса получения сополимеров МК методом прямой сополиконденсации (минуя стадию получения лактида) с ГК, определенный интерес представляют данные о протекании процесса поликонденсации ГК. Для этого в условиях, аналогичных получению PLA из МК, была проведена гомополиконденсация ГК и сополиконденсация ГК и МК. Продолжительность синтеза при температуре 160 °C составляла 30 ч. В качестве катализатора использовали хлорид олова (II) в количестве 0,5 % (масс.). С целью анализа зависимости свойств получаемых сополимеров от их мономерного состава варьировали соотношение МК и ГК, загружаемых в реактор (см. таблицу).

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных полимеров оценивали по характеристической вязкости методом капиллярной вискозиметрии их разбавленных растворов в хлороформе, температурные показатели определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В ходе экспериментов показана возможность образования кристаллизующейся полигликолевой кислоты (полигликолида, PGA) путем гомополиконденсации ГК при температуре 160 °C. PGA и сополимеры МК и ГК, содержащие до 50 % (масс.) звеньев ГК, не растворимы в хлороформе.

Анализ результатов экспериментов также показал, что повышение содержания ГК в РС с 0 до 10 % (масс.) приводит к снижению значения характеристической вязкости ее сополимеров с МК с 0,55 до 0,09 дл/г, а также к снижению T_c , $T_{кр}$, T_t и уменьшению площади пиков, связанных с фазовыми переходами в полимерном субстрате. Полная потеря способности таких сополимеров к кристаллизации наблюдается уже при содержании ГР в РС 10 %. Также следует отметить, что для термограмм сополимеров МК и ГК (при содержании ГК 1 % от массы мономеров) характерно наличие двух пиков плавления.

Таблица – Свойства полимеров на основе МК и ГК

Мономерный состав, %		Характеристическая вязкость, дл/г	Температурные характеристики, °С			Температура размягчения (Т _г), °С
МК	ГК		Т _с	Т _{кр}	Т _{пл}	
100	0	0,55	52	116	165	н/д
99	1	0,24	49	113	140/147	н/д
95	5	0,18	48	нет	135	118
90	10	0,09	48	нет	нет	72
50	50	н/д	нет	нет	нет	60
30	70	не растворим в хлороформе	нет	нет	нет	69
20	80	не растворим в хлороформе	нет	нет	153	н/д
10	90	не растворим в хлороформе	нет	нет	170	н/д
0	100	не растворим в хлороформе	нет	85	208	н/д

Примечание: нет – не установлена по данным ДСК; н/д – нет данных

Таким образом, введение в структуру полимолочной или полигликолевой кислот звеньев второго сомомера (ГК или МК, соответственно) нарушает первичную структуру полимера, и, в конечном счете, приводит к образованию аморфного некристаллизующегося полимера.

Показано, что методом блочной поликонденсации могут быть получены гомо- и сополимеры МК и ГК со свойствами, зависящими от их композиционного состава. Это дает возможность расширить области применения этих биodeградируемых полимеров.

Проводятся дальнейшие работы по оптимизации процесса сополиконденсации молочной и гликолевой кислот, а также по увеличению молекулярно-массовых характеристик образующихся сополимеров методами твердофазной и жидкофазной дополиконденсации.

УДК 677.4

А.А. Рыбаков, гл. инженер (ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

Е.А. Криксина, магистрант; П.В. Чвиров, ст. преп.;

Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук (МГУП, г. Могилев)

ОБ ОПЫТЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ НЕТКАНЫХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ

Разработка и реализация технологических процессов, связанных с производством и переработкой полимеров на основе молочной кислоты (МК), называемых полилактидами (PLA), привлекают все большее внимание. Это вызвано тем, что для получения МК может быть использовано биовозобновляемое, экологически безопасное сы-

рье, а материалы на основе PLA после эксплуатации безвредны для окружающей среды (в биосфере они распадаются до CO_2 и H_2O).

В медицине специальные волокнистые материалы на основе сополимеров МК могут быть использованы при культивировании клеток тканей органов для их дальнейшей трансплантации, а также как хирургические рассасывающиеся материалы. Температура деструкции PLA превышает температуру их плавления, поэтому получение волокнистых и пленочных материалов на основе PLA, в основном, осуществляют по «расплавному» методу формования. Тем не менее, в процессе переработки из расплава PLA подвергаются деструкции.

Растворимость PLA в известных и доступных органических растворителях позволяет также рассматривать вопрос о получении PLA волокон и нитей по «мокрому», «сухому» и «сухо-мокрому» методам, а также методом электроформования, осуществляемым при невысоких температурах. Это значительно снижает вероятность деструкции PLA.

Дополнительным преимуществом реализации «мокрого» метода формования PLA волокнистых материалов является возможность осуществления их инклюзионной модификации в гель-состоянии, что позволит придавать конечному продукту уникальные свойства. Так, можно получить волокнистые материалы с пролонгированным фармакологическим действием, с бактерицидными и антисептическими свойствами и т. п. Все это расширяет области применения PLA волокнистых материалов.

В предыдущих исследованиях, проведенных на кафедре химической технологии высокомолекулярных соединений Могилевского государственного университета продовольствия, были получены комплексные нити и пленочные полилактидные материалы, которые вызвали определенный интерес у медицинских работников. Также была рассмотрена возможность прямого формирования нетканых полилактидных материалов для внутриполостных операций, ожоговой хирургии, трансплантологии и другой медицинской практики. Для решения этой задачи был выбран метод электроформования (ЭФ). По аппаратурному оформлению и характеру технологического процесса электроформование является сухим бесфильтрным методом получения волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора, вытягивание струй, последующий транспорт волокон, отверждаемых при испарении растворителя, и формирование слоя волокнистого материала осуществляются исключительно под действием электрических силовых полей в едином рабочем пространстве. Изучение процесса получения волокнистых PLA материалов велось при следующих техноло-

гические параметрах: напряжение – 30 кВ; расстояние между электродами – 115 мм.

В информационных материалах, посвященных проблеме ЭФ, отмечено, что прядильные растворы, предназначенные для ЭФ, должны иметь электропроводность в диапазоне $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-2}$ См/м. Электрофизические свойства растворителя также оказывают влияние на взаимное отталкивание струй формовочного раствора, увеличивая площадь осаждения волокон на коллекторе. Это способствует получению волокон с малым диаметром за счёт удлинения траектории струй.

В качестве растворителя для получения прядильных растворов PLA пригоден диоксан. Химически чистый диоксан имеет электропроводность $1,6 \cdot 10^{-7}$ См/м, поэтому прядильные растворы на его основе не пригодны для ЭФ.

Одним из способов регулирования электропроводности прядильных растворов является введение в растворитель веществ, имеющих отличную от растворителя электропроводность. В данной работе для повышения электропроводности диоксана был рассмотрен регулятор электропроводности (РЭ), формула которого по причине патентной незащищенности не раскрывается. Исследование влияния добавок РЭ на электропроводность растворителя (см рисунок) показало, что при содержании РЭ в диоксане более 10 % (масс.) электропроводность растворителя становится достаточной для осуществления процесса ЭФ.

Другим важнейшим технологическим показателем для прядильных жидкостей является их динамическая вязкость, которая для реализации ЭФ волокна из прядильных жидкостей варьируется в диапазоне от 0,05 до 7,00 Па·с. Этот параметр зависит от температуры, от структуры, молекулярной массы и концентрации высокомолекулярного соединения в растворе,. Предварительные исследования позволили установить, что при 20 °С этому условию отвечают 12 % прядильные растворы волокнообразующего PLA с молекулярной массой 70000 Да.

Анализ влияния добавок РЭ на процесс получения и структуру нетканого материала показал (см. таблица), что при содержании РЭ в растворителе менее 20 % (масс.) электропроводность прядильного раствора недостаточна для его деформирования и вытягивания в поле электрических сил. При содержании в растворителе РЭ 50 % (масс.) и более не удастся получить 12 % прядильный раствор PLA.

При варьировании содержания РЭ в растворителе от 20 до 40 % в ходе ЭФ формировался нетканый волокнистый материал различной структуры (см. таблицу).

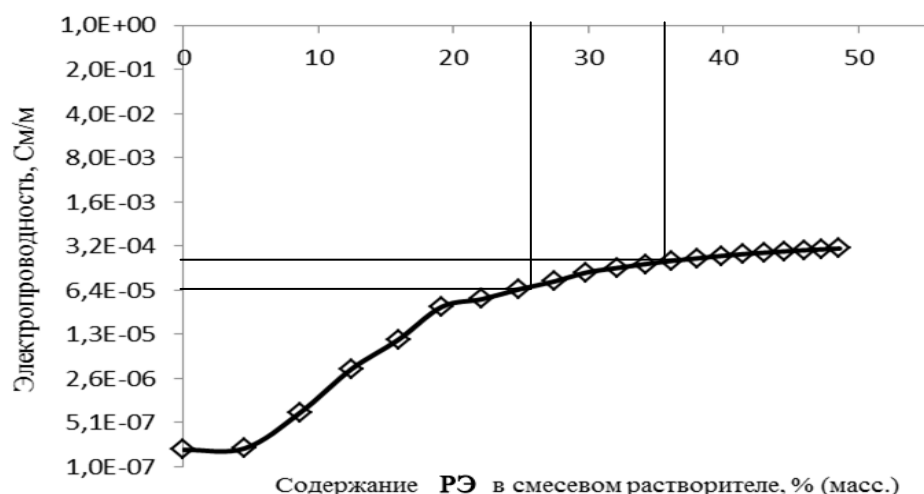


Рисунок – Влияние добавок РЭ на электропроводность растворителя

Таблица – Морфология нетканого материала

Содержание РЭ в растворителе, % (масс.)				
10	20	30	40	50
волокнообразование не наблюдалось				не удалось получить прядильный раствор

Исследование полученных нетканых материалов позволило установить, что наиболее однородная структура волокнистых полилактидных материалов образуется при их формировании из 12 % (масс.) прядильных растворов, подготовленных с использованием растворителя, содержащего (30 ÷ 40) % РЭ и имеющего электропроводность ($1 \cdot 10^{-4} \div 3 \cdot 10^{-4}$) См/м.

УДК 678.7

А.Г. Харитонович, ст. преп.; А.А. Шевцова, студ.;
Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев)

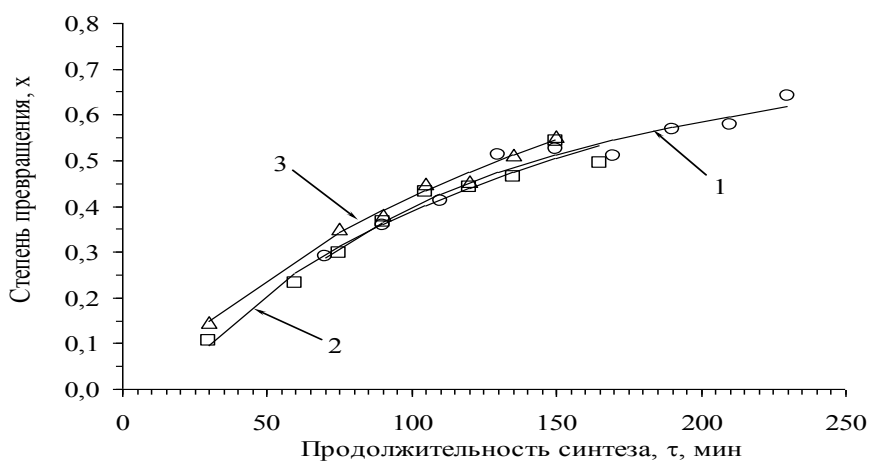
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА СОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА В ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДЕ

Развитие различных отраслей отечественной промышленности и строительной индустрии делает все более актуальным вопрос об организации в Республике Беларусь производства высокопрочных углеродных волокнистых материалов. Важнейшими характеристиками, предъявляемыми к волокнообразующим сополимерам на основе акри-

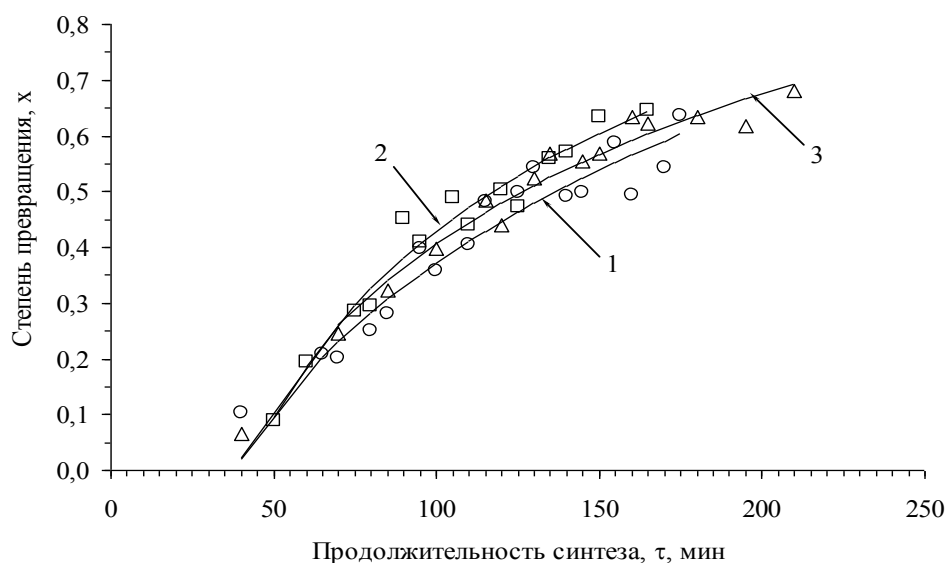
лонитрила (АН), используемым для производства прекурсоров углеродных волокон (УВ), является молекулярная масса и композиционный состав. Одним из способов регулирования молекулярной массы полимеров, получаемых методом свободно-радикального синтеза, является введение в реакционную среду (РС) веществ, называемых агентами передачи цепи (АПЦ). В качестве АПЦ используют вещества, которые при взаимодействии с растущими макрорадикалами передают им атом или группу атомов, превращая их в неактивные макромолекулы, а сами становятся активными свободно-радикальными центрами, способными к продолжению роста кинетической цепи.

По нашему мнению, одним из наиболее перспективных растворителей для реализации технологического процесса синтеза волокнообразующих сополимеров АН является диметилсульфоксид (ДМСО). Отсутствие сведений об использовании АПЦ для регулирования молекулярной массы сополимеров АН, синтезируемых в ДМСО, потребовало постановки дополнительной серии экспериментов.

За основу условий проведения эксперимента были взяты промышленные технологические процессы синтеза волокнообразующих терсополимеров на основе АН, метилакрилата (МА) и кислотных сомономеров (КМ) в других апротонных растворителях. Общее содержание мономеров в исходной РС составляло 35 % (масс.). В ходе экспериментов варьировали тип КМ (итаконная кислота (ИтК), 2-акриламид-2-метилпропансульфонокислота (АМПС), акриловая кислота (АК)) и содержание АПЦ в РС (от 0 до 0,9 % (масс.) от массы мономеров). На рисунках 1-3 представлены данные, полученные при изучении влияния содержания АПЦ в РС на динамику синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)], поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)] и поли[АН(91)-со-МА(8)-со-ИтК(1)] при температуре 70 °С.



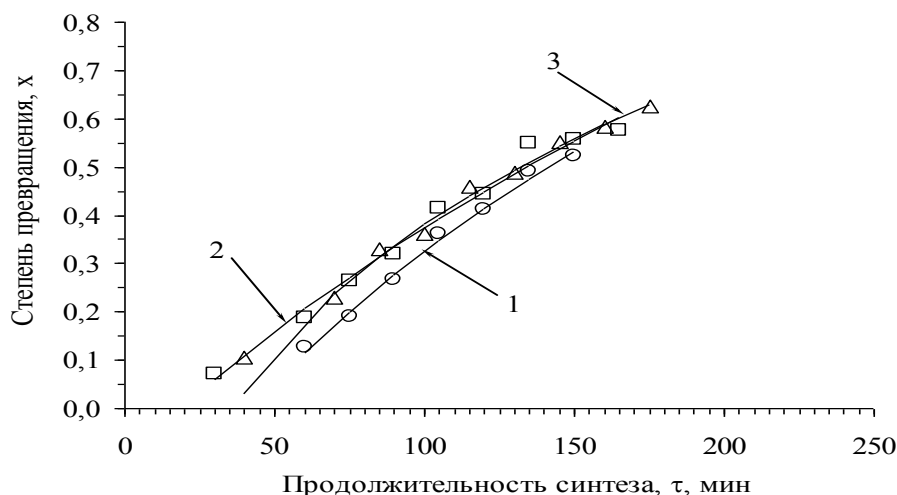
Содержание АПЦ в РС, % от массы мономеров: 1 – 0; 2 – 0,45; 3 – 0,9
Рисунок 1 – Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АМПС(1)]



Содержание АПЦ в РС, % от массы мономеров: 1 – 0; 2 – 0,45; 3 – 0,9

Рисунок 2 – Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-АК(1)]

Как следует из данных, представленных на рисунках 1-3, варьирование содержания АПЦ в исходной РС от 0 до 0,9 % (масс.) практически не оказывает влияния на динамику синтеза сополимеров АН. Однако изучение методом капиллярной вискозиметрии реологических свойств разбавленных растворов синтезированных поли[АН(91)-со-МА(8)-со-КМ(1)] показало, что по мере увеличения содержания АПЦ в РС наблюдается снижение их характеристической вязкости (рисунок 4). Это указывает на то, что молекулы АПЦ принимают активное участие в реакциях передачи кинетической цепи. При этом вероятность обрыва материальных цепей пропорциональна содержанию АПЦ в РС.



Содержание АПЦ в РС, % от массы мономеров: 1 – 0; 2 – 0,45; 3 – 0,9

Рисунок 3 – Динамика синтеза поли[АН(91)-со-МА(8)-со-ИтК(1)]

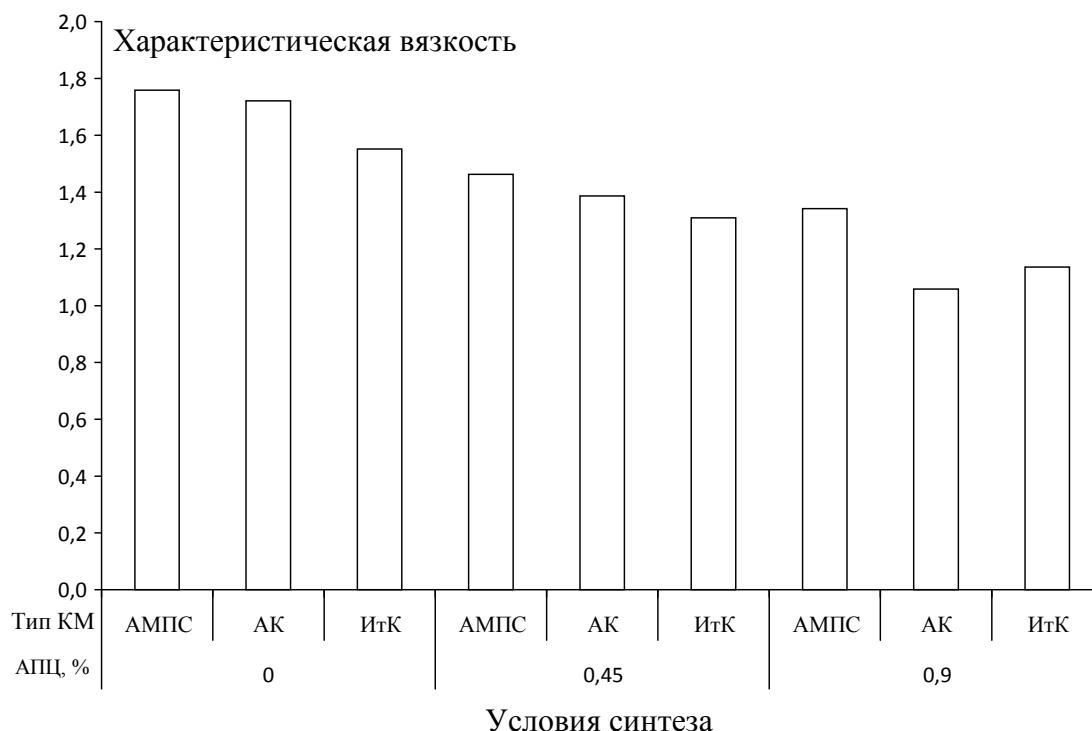


Рисунок 4 – Зависимость характеристической вязкости поли[АН(91)-со-МА(8)-со-КМ(1)] от содержания ААЦ

Обращает на себя внимание и тот факт, что замена сульфосодержащего кислотного сомономеров АМПС на карбоксилсодержащий АК приводит к снижению молекулярной массы поли[АН(91)-со-МА(8)-со-КМ(1)]. Дальнейшее увеличение числа карбоксильных групп в КМ (замена АК на ИтК) в целом способствует большему снижению молекулярно-массового показателя.

Таким образом, в результате выполнения работы рассмотрена возможность и получена информация, необходимая для регулирования молекулярной массы волокнообразующих сополимеров АН при реализации их синтеза в ДМСО.

УДК 677.4

И.С. Городнякова, асп.; П.В. Чвиров, ст. преп.;
В.В. Сапронова, магистрант; Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ С ПОВЫШЕННОЙ УСАДКОЙ

Полиакрилонитрильные (ПАН) волокна находят широкое применение как в производстве текстильных, так и технических материалов. В текстильном секторе данный вид сырья используется для выра-

ботки пряжи, как в чистом виде, так и в смеси с другими волокнами. Для придания пряже объемности, а также различных декоративных эффектов необходимо использовать разноусадочные волокна. Способность волокнистых материалов к усадке зависит, прежде всего, от химического состава волокнообразующего сополимера, а также условий формования и отделки волокна.

Одним из вариантов получения ПАН волокон, способных к повышенной усадке, является использование сополимеров с высоким (более 10-15 %) содержанием сложноэфирных и других сомономерных звеньев. Введение сомономеров нарушает регулярность первичной структуры полимерной цепи, что снижает способность полимера к кристаллизации и способствует сохранению в волокне высоких остаточных напряжений.

В настоящее время в Республике Беларусь производится ПАН волокно на основе поли[акрилонитрил(91)-со-метилакрилат(8)-со-2-акриламид-2-метилпропансульфоната натрия(1)]. Усадка выпускаемого волокна, в соответствии с ТУ ВУ 300041455.015-2008, составляет 4-6 %. С целью расширения ассортимента выпускаемой продукции была оценена возможность получения волокна с повышенной усадкой, без изменения первичной структуры волокнообразующего сополимера, путем изменения технологических параметров на стадии формирования и отделки волокнистого материала.

В ходе работы проанализировано влияние содержания полимера в прядильном растворе, концентрации осадительной ванны и термоориентационного вытягивания на усадку модельных образцов волокна. Кратность пластификационного вытягивания (КВП) составляла 5, а дополнительного термоориентационного вытягивания (КВТ) – 1.5. Полученные результаты представлены на рисунке 1.

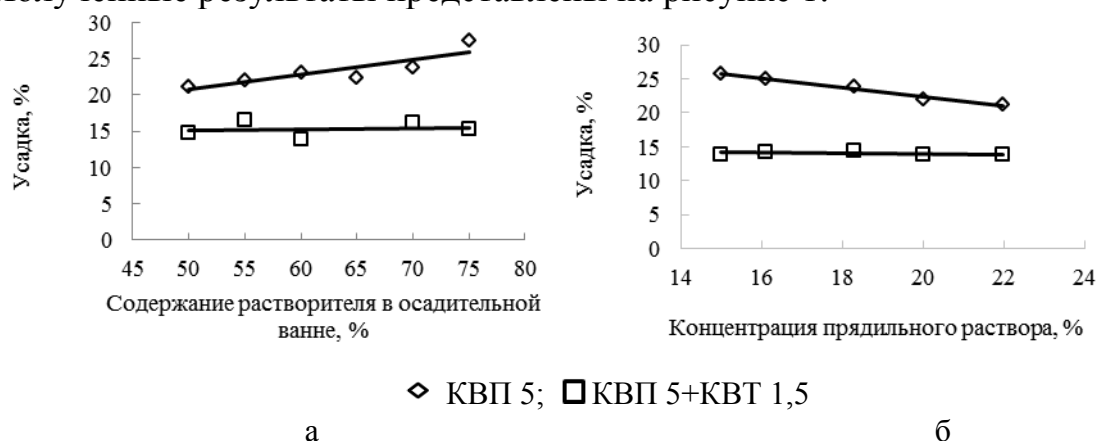


Рисунок 1 – Зависимость усадки волокна от содержания растворителя в осадительной ванне (а) и концентрации полимера в прядильном растворе (б)

Анализ экспериментальных данных показывает, что увеличение содержания растворителя в осадительной ванне и снижение концентрации полимера в прядильном растворе приводит к увеличению усадки волокна после пластификационной вытяжки. При формировании в осадительные ванны, содержащие малое количество растворителя, формируется крупнопористая жесткая структура. По мере увеличения концентрации растворителя структура волокна изменяется: увеличивается количество пор и уменьшается их размер за счет более медленного и равномерного протекания процесса отверждения струи прядильной жидкости. В итоге в «мягких» осадительных ваннах образуется волокно с более однородной, мелкопористой структурой.

Несмотря на различие в структуре модельных образцов «гель-волокон», полученных в различных условиях, проведение дополнительного термоориентационного вытягивания приводит к получению волокон с идентичной усадкой. Это можно объяснить тем, что при проведении термоориентационного вытягивания происходит релаксация остаточных напряжений и значительное уплотнение структуры волокна, сопровождающееся кристаллизацией. Соответственно, доля аморфной фазы, способной к усадке, снижается.

Таким образом, показано, что на основе промышленно выпускаемого в Республике Беларусь сополимера акрилонитрила, путем варьирования технологических режимов на стадии формирования и отделки волокна, в экспериментальных условиях возможно получить волокно с усадкой до 25 % путем «смягчения» условий формирования и снижения концентрации полимера в прядильном растворе.

УДК 665.65

О.В. Карпенко, асп.; Е.И. Грушова, проф., д-р техн. наук;
А.А. Аль-Разуки, асп. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЧЕЙ НА ПРОЦЕСС ВЫДЕЛЕНИЯ ПАРАФИНОВ МЕТОДОМ СТАТИЧЕСКОЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

В настоящее время все реализуемые промышленные методы выделения твердых парафинов из гача, полученного при депарафинизации рафинатов селективной очистки масляных фракций и содержащего значительное количество масла, можно разделить на два вида:

- обезмасливание с применением избирательных растворителей;
- обезмасливание способом потения.

Наиболее универсальными являются методы кристаллизации с применением избирательных растворителей, так как они могут применяться практически для любого сырья – начиная от дистиллятов дизельного топлива и кончая тяжелыми остаточными продуктами. Од-

нако, данный способ характеризуется высокими энергетическими затратами на охлаждение сырьевой смеси и регенерацию растворителей, большим расходом растворителей на разбавление сырья, низкой скоростью фильтрации сырья и малым выходом целевой продукции [1].

В связи с возрастающими требованиями к промышленности снижать использование органических растворителей и повышать качество продуктов, для выделения твердых парафинов актуальными становятся технологии кристаллизации без использования растворителей.

Ранее [2] авторами было показано, что существенные преимущества имеет способ выделения парафинов методом статической кристаллизации, состоящий из последовательности стадий кристаллизации, потения и полного плавления гача. Однако этот наиболее передовой и экологичный способ получения твердого парафина на данный момент не позволяет перерабатывать так называемые тяжелые гачи, имеющие высокую вязкость и содержащие более 20% углеводородов выше C_{35} нормального и изо-строения. Процесс обезмасливания таких гачей получается затянут во времени и, соответственно, реализация его становится экономически нецелесообразной. Поэтому весьма актуальной задачей является разработка технологических приемов, позволяющих расширить сырьевую базу для производства твердого парафина.

Для сравнения были взяты гачи марки 2 согласно ТУ РБ 300220696.009-2002 производства ОАО «Нафтан» г.Новополоцк, Республика Беларусь. Методом газовой хроматографии было исследовано соотношение углеводородов изо- и нормального строения. Методом ИК-спектроскопии был исследован состав анализируемых образцов. Ввиду многокомпонентности состава и межмолекулярной структуры нефтяных систем использование ИК-спектрометрии для анализа нефтепродуктов обычно сводится к разработке косвенных методик идентификации и определения содержания структурных фрагментов углеводородных и неуглеводородных соединений [3,4]. В таблице 1 приведены основные физико-химические характеристики анализируемых образцов.

Таблица 1 - Физико-химические показатели образцов гачей

Наименование показателя	Фактическое значение	
	гач, образец №1	тяжелый гач, образец №2
1	2	3
Массовая доля масла, %	10,88	9,18
Температура плавления, °С	52	56
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	4,67	5,07

Продолжение таблицы 1

1	2	3
Хроматографический анализ, содержание, %:		
н-парафины	43	46
изопарафины	57	54
углеводороды C ₃₅ и выше	19	30
Степень парафинистости, %	91,28	84,61

Как видно из приведенных данных, распределение н- и изопарафинов в тяжелом гаче смещено в сторону более высокомолекулярных углеводородов, в то же время степень парафинистости его составляет 84,6%, что почти на 7% меньше, чем в образце №1.

Для достижения одинакового выхода отеков и расплава стадию переработки обоих образцов вели по зависимостям, приведенным на рисунке 1. Физико-химические показатели расплавов обоих образцов приведены в таблице 2.

Таблица 2 - Физико-химические показатели расплавов образцов гачей

Наименование показателя	Расплав	
	Гач, образец №1	Тяжелый гач, образец №2
Массовая доля масла, %	3,06	7,30
Температура плавления, °С	58	58
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	4,72	5,05
Выход, %	39	39
Хроматографический анализ, содержание, %:		
н-парафины	64	49
изопарафины	36	51
углеводороды C ₃₅ и выше	18	31
Степень парафинистости, %	91,39	90,19

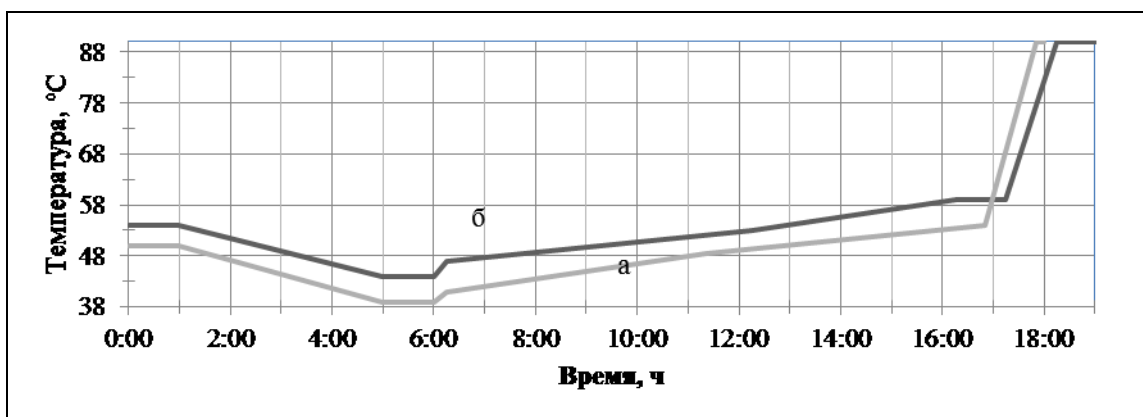


Рисунок 1 – Зависимость «температура-время» стадии переработки гача марки 2 образец №1 (а), тяжелого гача марки 2 образец №2 (б)

Содержание масла в расплаве образца №1 уменьшилось с 10,88% до 3,06%, что составило 72%, в то время как для образца №2 содержание масла уменьшилось с 9,18% до 7,30%, что составило

20,5%. На следующем этапе исследования в тяжелый гач (образец №2) был введен первый отек гача марки 2 (образец №1) в количестве 30% для снижения температуры плавления и разжижения смеси (образец №3). В таблице 3 приведены основные физико-химические характеристики смеси и полученного расплава.

Таблица 3 - Физико-химические показатели смеси тяжелого гача и отека и полученного расплава

Наименование показателя	Смесь, образец №3	Расплав
Массовая доля масла, %	12,04	9,10
Температура плавления, °С	54	58
Вязкость кинематическая при 100°С, мм ² /с	5,00	5,2
Хроматографический анализ, содержание, %:		
н-парафины	41	52
изопарафины	59	48
углеводороды C ₃₅ и выше	25	28
Степень парафинистости, %	81,08	81,74

При проведении процесса в условиях, обеспечивающих выход отеков, как и предыдущих опытах, время ведения процесса уменьшилось на 1 час, температура процесса снизилась на 1,5°С. Однако, содержание масла осталось высоким, что свидетельствует о том, что эти условия ведения процесса не позволяют на данном этапе получить продукт необходимого качества.

Из этого следует, что при разбавлении тяжелого сырья целесообразно провести испытания без изменения времени ведения процесса, но с другими количествами отбираемых отеков.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Казакова, Л.П. Твердые углеводороды нефти / Л.П. Казакова. – М.: Химия, 1986.
- 2 Карпенко, О.В. Влияние состава нефтяного сырья на технологию получения парафинов / О.В. Карпенко, Е.И. Грушова, В.Н. Данишевский // Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Международной научно-технической конференции, Минск, 26-28 ноября 2014 г.: в 2 ч. / БГТУ – Минск, 2014. – Ч.1 – С. 121-125.
- 3 Иванова, Л.В. ИК-спектроскопия в анализе нефти и нефтепродуктов / Л.В. Иванова, Р.З. Сафиева, В.Н. Кошелев // Вестник Башкирского университета. – 2008. – Т.13. – №4. – С.869-874.
- 4 Ахмедбекова, С.Ф. Влияние фотооблучения на антиокислительные свойства вторичных смол и асфальтенов / С.Ф. Ахмедбекова, Ч.К. Салманова, Э.Б. Зейналов, А.П. Мамедов, Ф.М. Мамедова // Нефтехимия. – 2009. – Т.49. – №3. – С.253-257.

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО
МОДЕЛИРОВАНИЯ ДЛЯ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ
РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ
ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ**

Полимеры, синтезированные методом цепной полимеризации, широко используются во многих сферах деятельности человека. Теоретическим и практическим аспектам реализации этого типа полимеризации посвящено немало научных трудов. При этом наиболее эффективным приемом модификации свойств высокомолекулярных соединений без сомнения является сополимеризация двух и большего количества сомономеров. Это связано с тем, что гомополимеры как правило не удовлетворяют всему спектру необходимых требований. В тоже время, экспериментальная практика показала, что реакционная способность мономеров в реакциях сополимеризации существенно отличается от значений этого показателя при гомополимеризации. Прогнозирование реакционной способности мономеров чрезвычайно важно для направленного регулирования свойств различных материалов на их основе полимеров.

Хорошо известно – почему и как строение мономеров влияет на их свойства и реакционную способность [1-2]. Но надо признать, что по настоящее время не существует эффективных теоретических подходов к априорному анализу относительной реакционной способности виниловых мономеров в процессах сополимеризации. Надежно этот показатель для каждого отдельного сочетания мономеров можно определить только экспериментально. Имеющиеся полуэмпирические методы также основываются на экспериментальных данных и зачастую дают неверный результат.

В тоже время, уже несколько десятилетий совершенствуются различные методы и программные средства, в которых они реализованы, для анализа геометрии, электронной структуры и термодинамических функции не очень сложных по строению соединений в состоянии газа. Очень активно для этого используются квантово-химические расчеты. Основной задачей квантовой химии является решение уравнения Шредингера и его релятивистского варианта уравнения Дирака для атомов и молекул. Уравнение Шредингера решается аналитически, учитывая следующие ограничения: жёсткий ротатор, гармонический осциллятор, одноэлектронная система. В настоящее время методами квантовой химии можно делать достаточно надежные расчеты лишь для молекулярных систем с числом атомов до одной-двух сотен,

да и то без учета межмолекулярного взаимодействия [3-4]. Этого явно недостаточно для предсказания коллективных свойств или характеристик даже отдельно взятых макромолекул.

Реальные многоатомные системы содержат большое количество взаимодействующих электронов, и, по всей видимости, аналитического решения этих основных уравнений не будет найдено в ближайшем будущем. Поэтому исследователям приходится искать приближённые, обычно численные или получисленные решения. Расчеты для высокомолекулярных соединений к тому же чрезвычайно усложняются хотя бы по причине стремящегося к бесконечности значения их конформационной энтропии. Также следует иметь в виду, что в реальности макромолекулы всегда находятся во взаимодействии с другими молекулами. И это окружение также необходимо принимать во внимание так, как только в кооперации отдельные макромолекулы определяют свойства полимерных материалов [5].

Быстрый рост сложности поиска решений методами квантовой химии с ростом сложности системы, а также предельные возможности современной вычислительной техники, сильно ограничивают применимость прикладной квантовой химии для анализа высокомолекулярных систем. Однако, использование методов компьютерного моделирования часто предоставляет единственную возможность получения на «молекулярном» уровне детальных сведений о структуре и свойствах макромолекул.

На основе проведенного анализа необходимо подчеркнуть, что имеющееся сегодня для молекулярного моделирования свойств веществ программные средства не предлагают конечного решения, а лишь являются набором методов, подходов и апробированных алгоритмов для выполнения вычислительного эксперимента. Поэтому правильность проведения и результаты этого эксперимента находятся «в руках» эрудиции и научного прозрения исследователя.

На начальном этапе вычислительных экспериментов по поиску критериев для априорного анализа относительной реакционной способности мономеров в реакциях цепной полимеризации, по видимому, следует ограничиться исследованием моделей структуры исходных мономеров, структуры нескольких концевых мономерных звеньев растущих макрорадикалов и влиянием на нее окружения из свободных мономеров и других факторов реакционной среды. Только после этого может быть проведен корреляционный анализ между отдельными расчетными параметрами и экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1 Аскадский А.А., Кондращенко В.Н. Компьютерное материаловедение полимеров. – М.: Научный мир, 1999, 543 с.

2 Щербина Л.А., Геллер Б.Э., Геллер А.А. Априорная оценка некоторых физико-химических свойств пленко- и волокнообразующих полимеров. – Могилев: УО "МГУП", 2008. – 136 с.

3 Мак-Вини Р., Сатклиф Б. Квантовая механика молекул. – М.: Мир, 1972. – 380 с.

4 Дьюар М. Теория молекулярных орбиталей в органической химии. – М.: Мир, 1972. – 590 с.

5 Askadskii A. A. Computational Materials Science of Polymers. – Cambridge International Science Publishers: 2003. – 696 p.

УДК 678.027

Д. С. Гончарёнок, магистрант; Е. И. Кордикова доц., канд. техн. наук;
А. В. Спиглазов, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ГИБРИДНЫЕ СТРУКТУРЫ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОРЕАКТИВНЫХ СВЯЗУЮЩИХ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

В настоящее время на мировом рынке наблюдается увеличение объемов применения полимерных композиционных материалов (ПКМ) в строительной индустрии. Применение ПКМ в строительстве позволяет уменьшить массу строительных конструкций, повысить коррозионную стойкость и стойкость к воздействию неблагоприятных климатических факторов, продлить межремонтные сроки, выполнять ремонт и усиление конструкций с минимальными затратами ресурсов и времени [1]. Основными областями применения ПКМ в строительстве являются: арматура и гибкие связи, ограждения, сэндвич-панели, элементы мостовых конструкций.

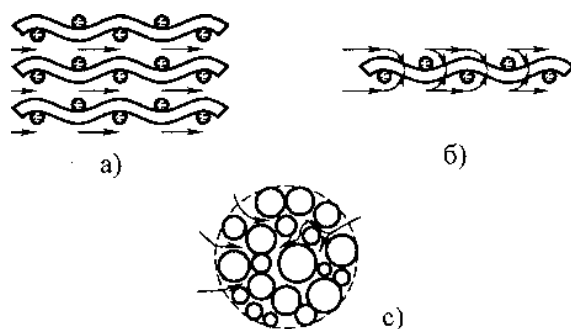
В настоящее время все более важным становится сокращение стоимости изготовления и технического обслуживания композитных конструкций. Решение этой задачи заключается в сочетании новых концепций проектирования конструкций из ПКМ и экономичных методов их производства.

Одним из таких относительно новых методов является технология вакуумной инфузии, которая позволяет комбинировать различные виды армирующих материалов для создания гибридных структур и тем самым повысить эффективность использования композиционных материалов в нагруженных элементах конструкций строительного назначения. В качестве непрерывного волокнистого армирующего наполнителя применяют стеклоткани различного типа, а в качестве полимерной матрицы – полиэфирные, эпоксидные и винилэфирные смолы.

В реализованных до настоящего времени промышленных вариантах технологии вакуумной инфузии используется ограниченное количество наполнителей без учета эффективного использования вари-

антов укладки. Известно, что тканые наполнители являются упругими пористыми материалами, при формировании они подвергаются деформированию, при этом изменяется толщина пакета, его пористость и, соответственно, степень наполнения в готовом изделии.

Поскольку в процессе пропитки уплотненного пакета связующее заполняет все межволоконное пространство (рисунок 1), то можно принять, что относительная объемная пористость пакета Π и относительное объемное содержание связующего $P_{св}$ в материале имеют одинаковое значение.



а – межслоевое течение; б – пропитка слоя ткани; в – пропитка нити

Рисунок 1 – Схема течения связующего при пропитке тканых наполнителей

При течении линейно-вязкой (ньютоновской) жидкости через пористую среду в направлении оси x зависимость между расходом q_x и градиентом давления $\frac{dp}{dx}$ выражается соотношением, известным как закон Дарси:

$$q_x = -\frac{K_x}{\mu} \left(\frac{dp}{dx} \right), \quad (1)$$

где K_x – коэффициент проницаемости среды в направлении оси x ; μ – ньютоновская вязкость. Знак «минус» означает, что течение происходит в направлении, противоположном вектору градиента давления.

Коэффициент проницаемости K_i , в двух направлениях определяли по результатам эксперимента в соответствии с формулой:

$$K_i = \frac{\mu \cdot v_i \cdot l_i}{\Delta p}, \quad (2)$$

где μ – вязкость модельной жидкости, Па·с; v_i – скорость перемещения фронта жидкости в направлении x или y ; l_i – длина участка в направлении x или y ; Δp – перепад давлений. Осредненные результаты эксперимента представлены в таблице.

Математическое моделирование процесса пропитки проводили в системе ANSYS, которая позволяет достоверно прогнозировать параметры процессов. Для приближенного прогнозирования необходи-

мо создать геометрию пустот с учетом их вероятного распределения по объему пакета. Для описания структуры принят ряд упрощений: материал моделируется как однородное по объему тело с анизотропией свойств по трем направлениям: основа, уток и перпендикулярно слою; свойства материала неизменны в процессе течения (структура ткани постоянна).

Установлено [2, 3], что течение жидкости при заполнении пористой среды хорошо описывается уравнением теплопроводности (3), которое по структуре соответствует закону течения жидкости (4).

$$\rho c \left(\frac{\partial T}{\partial t} + v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \ddot{q} + \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} (\rho C_\Phi \Phi) + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v_x C_\Phi \Phi) + \frac{\partial}{\partial y} (\rho v_y C_\Phi \Phi) + \frac{\partial}{\partial z} (\rho v_z C_\Phi \Phi) = \\ & = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma_\Phi \frac{\partial \Phi}{\partial z} \right) + S_\Phi \end{aligned} \quad (4)$$

где K_x, K_y, K_z – коэффициенты теплопроводности по направлениям; T – температура; v_x, v_y, v_z – коэффициенты переноса массы по направлению; ρ – плотность материала; c – удельная теплоемкость; C_Φ – вязкость материала; Γ_Φ – коэффициент проницаемости среды.

При использовании модели теплопроводности необходимо осуществить адекватную замену коэффициентов. Вместо плотности вводили коэффициент вязкости, коэффициенты теплопроводности заменяли коэффициентами проницаемости среды по направлениям, а удельную теплоемкость – коэффициентом уплотнения материала (отношение пористости материала к давлению).

Результаты решения по методу конечных элементов представлены в таблице.

Таблица – Результаты эксперимента и расчета

Степень наполнения $P_{\text{нап}}$	Давление пропитки p , МПа	Вязкость связующего μ , Па·с	Коэффициент проницаемости, м ²			
			эксперимент		расчет	
			вдоль основы, K_x	вдоль утка, K_y	вдоль основы, K_x	вдоль утка, K_y
0,6	0,1	1,12	$1,25 \cdot 10^{-11}$	$5,59 \cdot 10^{-12}$	$12,5 \cdot 10^{-12}$	$5,6 \cdot 10^{-12}$
0,55	0,1	1,12	$1,84 \cdot 10^{-11}$	$9,07 \cdot 10^{-12}$	$18,4 \cdot 10^{-12}$	$9,1 \cdot 10^{-12}$
0,50	0,1	1,12	$2,36 \cdot 10^{-11}$	$9,77 \cdot 10^{-12}$	$23,6 \cdot 10^{-12}$	$9,8 \cdot 10^{-12}$
0,55	0,1	0,40	$1,35 \cdot 10^{-10}$	$8,80 \cdot 10^{-11}$	$135 \cdot 10^{-12}$	$88 \cdot 10^{-12}$

Сравнение полученных результатов эксперимента и моделирования показывает хорошую корреляцию по коэффициенту проницаемости и глубине пропитки. Расхождение составляет 1–7% в зависимости от исходного материала, что позволяет применять численные методы для расчета параметров процесса пропитки при изготовлении габаритных изделий (рисунок 2).

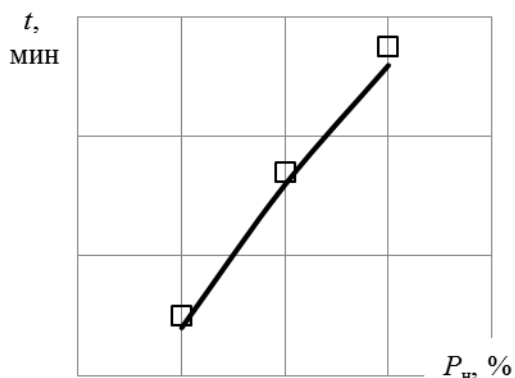


Рисунок 2 – Длительность пропитки на расстояние 70 мм по основе в зависимости от степени наполнения: точки – экспериментальные данные, линия – расчет

В работе изучено поведение стекловолоконистого материала под вакуумом и получены зависимости изменения пористости и содержания наполнителя от давления уплотнения. Показано, что коэффициенты проницаемости системы не остаются постоянными и зависят от таких факторов, как направление течения (основа, уток), время течения, степень наполнения, давление и вязкость жидкости.

Использование упрощенных методик расчета и прогнозирования,

а также внедрение компьютерных средств моделирования процессов пропитки в настоящее время актуально и позволяет упростить экспериментальное оборудование по определению показателей структуры тканых материалов и ее проницаемости для связующих смол; существенно снизить продолжительность подготовительных работ; создать возможность прогнозирования параметров процесса пропитки для изделий сложной пространственной формы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Применение полимерных композиционных материалов в строительных конструкциях / Ф. С. Власенко, А. Е. Раскутин // Электронный научный журнал "ТРУДЫ ВИАМ". – 2013, № 8
- 2 Gutowski T.G. e.s. The consolidation of laminate composites // J. Composite Materials. - 1987.-Vol. 21, №2.-P. 172-188.
- 3 Gibson A.G. Modification of Darsy's law to model mould interface effects in composites processing // Composite Manufacturing. - 1992, Vol. 3, № 2, P. 113-118.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ КИСЛОТНЫХ СОМОНОМЕРОВ НА СВОЙСТВА ПРЯДИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ И ВОЛОКОН НА ОСНОВЕ ТЕРСОПОЛИМЕРОВ АКРИЛОНИТРИЛА

Волокна специального назначения на основе сополимеров акрилонитрила (соПАН) широко используются в производстве конструкционных, отделочных и изоляционных материалов, в том числе в строительстве. Применение полиакрилонитрильных (ПАН) волокон в качестве сырья (прекурсора) для получения углеродных волокон (УВ) имеет ряд преимуществ по сравнению с другими волокнистыми материалами. На основе ПАН волокон можно получать УВ с достаточно большим выходом, технология производства ПАН волокон достаточно хорошо освоена и позволяет получать разнообразный ассортимент продукции. Но, как и к любому виду сырья, к ПАН прекурсорам предъявляются определенные требования.

Так, технологические параметры процесса получения углеродных волокнистых материалов и их свойства существенно зависят от структурных особенностей и свойств исходного ПАН волокна, в том числе его химического состава. Например, важное значение имеет наличие и химическая природа кислотного сомономера в первичной структуре соПАН. По одному из вариантов полимер, используемый для получения ПАН волокна, как прекурсора для производства углеродных волокнистых материалов, представляет собой тройной сополимер, содержащий в своем составе, кроме акрилонитрила (АН), метилакрилат (МА) и итаконовую кислоту (ИтК). В настоящее время в Республике Беларусь в промышленном масштабе синтезируется волокнообразующий терсополимер на основе АН, МА и 2-акриламид-2-метилпропансульфокислоты (АМПС).

С целью сравнительного анализа влияния первичной структуры волокнообразующего терсополимера на структурно-механические показатели ПАН волокна было проанализировано: влияние химической природы кислотных сомономеров (КМ) на реологические свойства прядильных растворов в диметилформамиде (ДМФ), их прядомость, способность гель-волокон к деформации, а также физико-механические свойства готовых волокон. Результаты исследования реологических свойств прядильных растворов на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] и поли[АН-со-МА-со-ИтК] в ДМФ представлены в таблице 1. Основные технологические параметры формования модельных образцов волокон представлены в таблице 2.

Таблица 1 – Реологические свойства прядильных растворов

Полимер	Вязкость, Па·с	Напряжение сдвига, Н/м ²	Градиент скорости сдвига, с ⁻¹	T, °C
поли[АН-со-МА-со-АМПС]	11,500	7,82	0,68	23,2
	11,400	9,69	0,85	
	11,437	15,6	1,36	
	11,450	19,5	1,70	
	11,475	39,1	3,40	
	11,487	78,1	6,80	
поли[АН-со-МА-со-ИтК]	60,000	20,4	0,34	24,0
	59,250	40,4	0,68	
	59,100	50,2	0,85	
	58,562	79,6	1,36	

Таблица 2 – Основные параметры формования ПАН волокон

Технологические параметры	Состав полимера	
	поли[АН-со-МА-со-АМПС]	поли[АН-со-МА-со-ИтК]
Содержание растворителя в осадительной ванне, (масс.)	60,0	
Пластификационная ванна	вода	
Температура, °C:		
осадительной ванны	16	
пластификационной ванны	98	
Концентрация прядильного раствора, % (масс.)	20,7	21,1
Фильерная вытяжка, %	-50	
Кратность пластификационной вытяжки, КВпл.	5	

Данные таблицы 1 свидетельствуют о том, что диметилформаидные прядильные растворы исследованных терсополимеров АН не имеют ярко выраженной аномалии вязкостных свойств. Наибольшее снижение вязкости при увеличении напряжения и градиента скорости сдвига отмечено для растворов поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Также следует отметить, что вязкость диметилформаидных растворов терсополимера, содержащего ИтК, в несколько раз выше, чем в случае терсополимера с АМПС.

Оценку способности прядильной жидкости к деформации растяжения проводили на основе изучения прядомости, которую определяли как максимальное значение (до обрыва струи прядильного раствора в осадительной ванне) отношения скорости приема волокон к скорости истечения прядильного раствора из отверстия фильеры. Деформируемость гель-волокна оценивали по максимальной кратности пластификационной вытяжки.

Полученные данные позволили установить, что наибольшая деформируемость прядильной жидкости наблюдается для растворов по-

ли[АН-со-МА-со-АМПС], а наибольшая деформируемость гелеволокна припластификационнойвытяжкехарактерна при использовании поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Так, в случае применения в качестве волоконобразующего терсополимера поли[АН-со-МА-со-АМПС] струя прядильного раствора растягивается почти в 2 раза больше, чем в случае поли[АН-со-МА-со-ИтК]. Гель-волокно на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] вытягивается при 98°С в 9,5 раз, а на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] – в 7,5 раз.

Данные физико-механических испытаний ПАН волокон, полученных на основе различных терсополимеров, позволяют заключить, что после пластификационного вытягивания (рисунок 1) волокно, полученное из терсополимерасИтК, имеет более высокие прочность и удлинение при разрыве, но обладает меньшей усадкой.

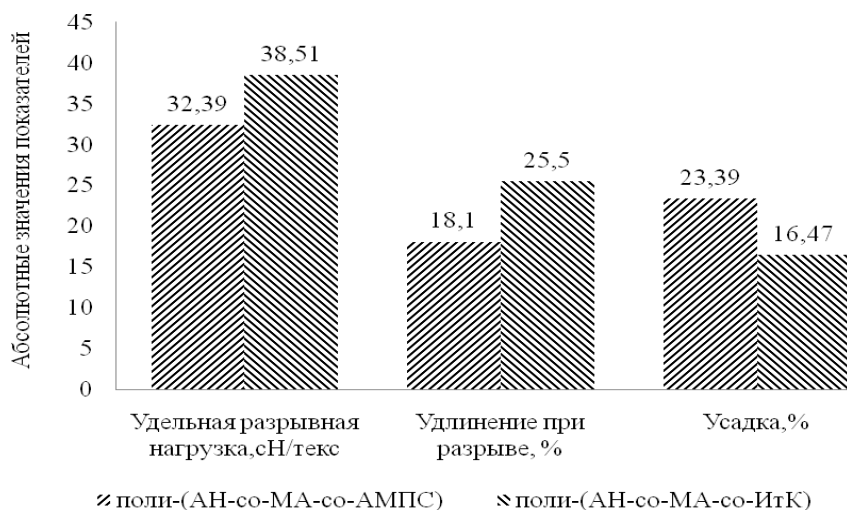


Рисунок 1 – Физико-механические показатели волокон (после пластификационного вытягивания)

Образцы волокон на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] после пластификационного вытягивания и сушки способны деформироваться при термоориентационном вытягивании в 2,1 раза, а волокна на основе поли[АН-со-МА-со-АМПС] – только в 1,8 раза. Сопоставление физико-механических характеристик этих термоориентационно вытянутых ПАН волокон (рисунок 2) свидетельствует о том, что волокно на основе поли[АН-со-МА-со-ИтК] характеризуется большей прочностью. В первом приближении более высокие физико-механические показатели волокна, полученного из терсополимера, содержащего в первичной структуре ИтК, может быть объяснено его большей способностью к деформации, что позволяет достичь более высокой степени ориентации в структуре волокна.

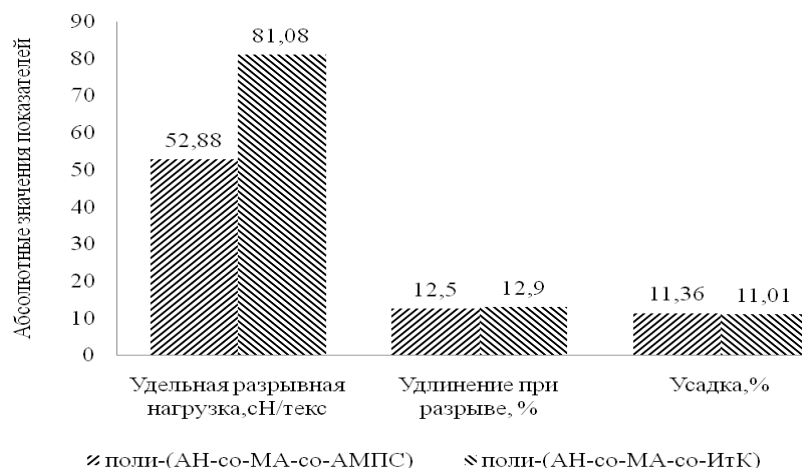


Рисунок 2 – Влияние состава сополимера на физико-механические показатели волокон (после термоориентационного вытягивания)

Таким образом, экспериментальные данные, полученные в ходе выполнения работы, указывают на необходимость учета существенного влияния природы КМ на свойства прядильных растворов и волокон на основе терсополимеров АН, МА и КМ.

УДК 621.926

В.И. Козловский, ассист.; П.Е. Вайтехович, д-р техн. наук, доц.
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ МАТЕРИАЛОВ В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ С МЕШАЛКОЙ

Шаровые мельницы с мешалкой широко используются в зарубежной практике для сверхтонкого помола и даже для доведения частиц до наноразмеров [1,2]. Такие агрегаты появились и на отечественных предприятиях, прежде всего в лакокрасочной промышленности. В них осуществляется сверхтонкий помол и частицы доводятся даже до наноразмеров. Преимущества шаровых мельниц с мешалками подробно указаны в одной из наших работ [3].

Исследования проводились на шаровой мельнице с мешалкой, работающей в непрерывном режиме. Для помола использовались мелющие тела (чугунные шарики) диаметром 1 и 3 мм, а в качестве перемешивающего органа вал с насаженными на него прямыми дисками и втулками. Измельчению подвергались каолин, мел и белая сажа. Эксперименты проводились по методике, описанной в работе [4].

При проведении экспериментов с шариками диаметром 3 мм показали, что из-за сокращения времени пребывания материала в зоне воздействия произошло загробление продукта. И хотя максимальный

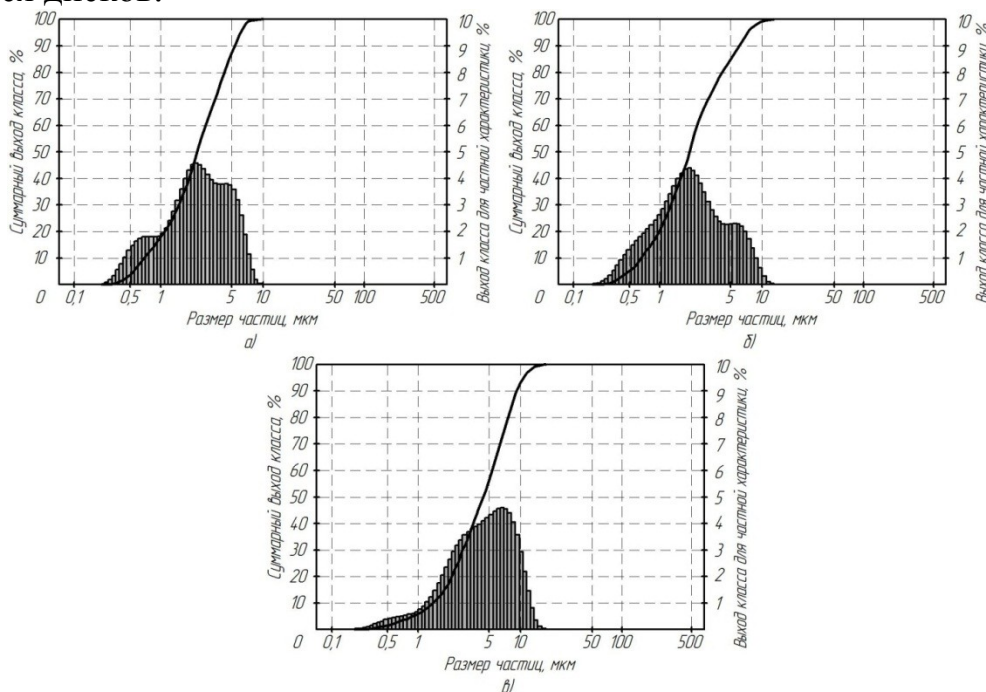
размер частиц измельченного продукта не превышал 20 мкм, минимальный составлял 0,6 мкм.

Переход от шариков диаметром 3 мм к одномиллиметровым позволил уменьшить конечный размер продукта. Это хорошо просматривается на характеристиках распределения крупности размеров частиц для различных материалов (рис. 1).

По этим характеристикам видно, что максимальный размер частиц в основном составил около 10 мкм, а минимальный – 0,3 мкм. Причем в готовом продукте стали преобладать частицы размером 1–5 мкм. Но все равно уменьшение размера измельчающих тел до 1 мм не позволило получить наночастицы с $d \leq 0,1$ мкм (100 нм).

Поэтому следующий этап исследования заключался в изучении гидродинамики загрузки внутри мельницы. Аналитически и экспериментально определить скорости движения отдельных элементов загрузки довольно затруднительно. Решить эту задачу можно с помощью пакета прикладных компьютерных программ. При моделировании задавались давлением, создаваемым на входе и выходе, скоростью подачи, а также плотностью и вязкостью загрузки.

В результате моделирования удалось получить распределение скорости движения суспензии в рабочей зоне мельницы (рис. 2а). Максимальное ее значение 9–11 м/с зафиксировано вблизи вращающихся дисков.



а) каолин; б) мел; в) белая сажа

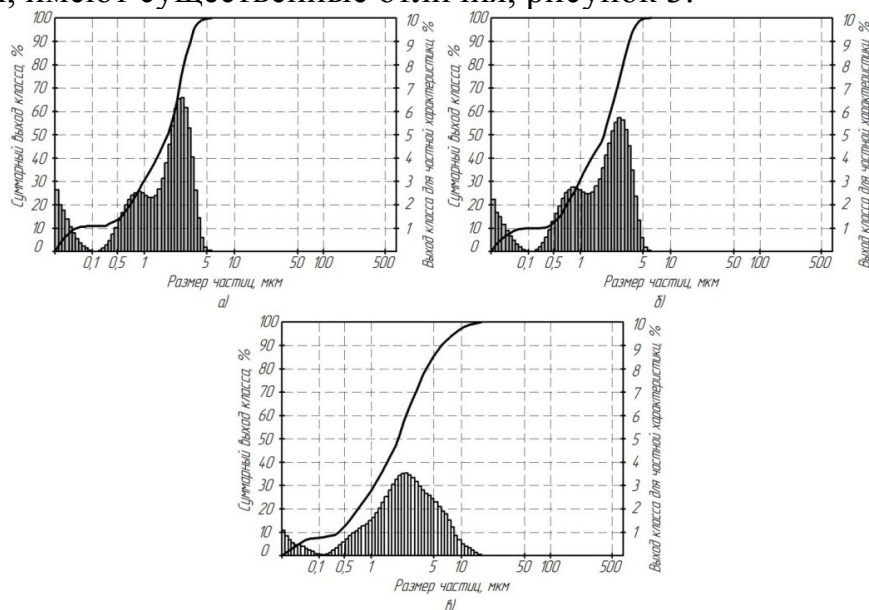
Рисунок 1 - Характеристики распределения крупности материалов, измельченных шариками диаметром 1 мм, в мельнице с дисками, расположенными перпендикулярно относительно оси вала

Для интенсификации движения элементов загрузки, ее турбулизации, увеличения градиента скорости предложена новая конструкция мешалки, с дисками расположенными под углом относительно оси вала (рис. 2б). Компьютерное моделирование гидродинамической обстановки в мельнице с таким рабочим органом показало существенное изменение распределение поля скоростей. Зона повышенной турбулизации в пограничном слое возле дисков сохранилась. Но одновременно появилось много других зон с различными скоростями. Так в месте сближения соседних дисков скорость рабочей среды составляет 9–11 м/с, а при отдалении 5–9 м/с. Даже статическая картинка, зафиксированная на рисунке 2б, показывает значительно большую турбулизацию потока внутри мельницы.



Но при вращении вала в каждое следующее мгновение распределение жидкости будет меняться в пространстве как в радиальном, так и в осевом направлениях. Таким образом, использование мешалок с наклонными дисками позволяет создать нестационарный режим движения с большим градиентом скорости, что должно способствовать повышению эффективности диспергирования. Для проверки этой гипотезы был изготовлен и смонтирован рабочий орган с наклонными дисками. Все остальные элементы экспериментальной установки оставались неизменными. На данной установке была проведена серия опытов по определению эффективности диспергирования. Все условия экспериментов были идентичными, как и в случае с дисками расположенными под прямым углом относительно оси вала, результаты которых представлены на рисунке 1. Характеристики распределения

крупности материалов, измельченных в мельнице с новым рабочим органом, имеют существенные отличия, рисунок 3.



а) каолин; б) мел; в) белая сажа

Рисунок 3 - Характеристики распределения крупности материалов, измельченных в мельнице с наклонными дисками

Во-первых, максимум на кривой распределения сместился в интервал 1–5 мкм. Во-вторых, наблюдается уменьшение максимального размера частиц.

Особенно это хорошо просматривается у каолина и мела, где он уменьшился от 10 мкм до 5 мкм. И самое главное, на всех трех характеристиках крупности появляется фракция с размером менее 0,1 мкм (100 нм), которая составляет примерно около 10%. Получение наночастиц методом механического диспергирования представляется наиболее важным результатом данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Joost, B. Einfluß vor Mahlköper Eigenschaften auf die Zerkleinerung in Rührwerkskugelmöhlen / B. Joost, J. Schwedes // Chem. – Ing. Techn. – 1996. – Jhrg. 68, № 7. – S. 809–812.

2 Кухтин И.В. Усовершенствование диспергирующего оборудования для производства лакокрасочной продукции. / И.В. Кухтин, В.Н. Ратников// Лакокрасочные материалы и их применение. – 2004. – № 1-2 – С.56–59 с.

3 Козловский, В. И. Анализ дисперсности продуктов в шаровой мельнице с мешалкой / В. И. Козловский, А. М. Волк, П. Е. Вайтехovich // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, вып. 11. – С. 1895–1898.

УДК 666.949.9

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ГИПСОВЫХ ВЯЖУЩИХ

Получение ангидритовых цементов осуществлялось с использованием фосфогипса, железосодержащих отходов и местных карбонатных пород. Основные физико-механические и реологические свойства ангидритовых цементов представлены в таблице.

Наименование свойств	Значение показателей
Водопотребность, %	20-25
Сроки схватывания, минут:	30-45
начало	80-180
конец	
Предел прочности при сжатии, МПа:	
через 3 суток твердения	23-30
через 28 суток твердения	30-38
Коэффициент размягчения	0,8-0,9
Плотность, кг/м ³	1800-2000
Полная растекаемость с созданием самонивелирующейся поверхности, %	36-38

Вязущее характеризуется высоким темпом набора прочности в ранние сроки. Приведенные показатели свидетельствуют о том, что ангидритовый цемент существенно отличается по своим свойствам от строительного гипса, для которого характерны водопотребность на уровне 60%, коэффициент размягчения – менее 0,35, время твердения не более 15 мин. Предлагаемый цемент по своим свойствам однозначно превосходя известные гипсоангидритовые вяжущие, имеет ряд преимуществ и перед портландцементом в некоторых областях его применения. Это прежде всего высокая подвижность при относительно малом обводнении. Получение на основе портландцемента высокоподвижных растворов, способных растекаться, сопряжено со значительными трудностями.

Ангидритовый цемент образует высокоподвижное тесто уже при содержании 38% воды, что обусловлено кристалличностью его структуры, тогда как растворы портландцемента представляют собой аморфную силикатную систему образующую структурированные водные гели. Тесто ангидритового вяжущего при обводнении на уровне 38% полностью растекается, создавая самонивелирующуюся поверхность.

Проведенный комплекс физико-химических исследований позволил установить образование при обжиге исходной сырьевой шихты гидравлически активной фазы двухкальциевого феррита у которого процесс его гидратации сопровождается гидролитическим разложением. Причем, гидролиз данного соединения идет с выделением СаО. Таким образом, ускорение гидратационных и кристаллизационных процессов при твердении предлагаемого ангидритового цемента, происходит в результате целенаправленного синтеза двухкальциевого феррита в составе ангидритового цемента, являющегося не только носителем прочности, но и выполняющего роль активатора твердения в качестве которого выступает оксид кальция, образующийся в процессе гидролиза данного соединения. Введение в состав сырьевой шихты определенного количества карбонатных пород интенсифицирует темп набора прочности твердеющей системы, что обеспечивает получение составов вяжущих композиций пригодных для создания рецептур сухих смесей различного назначения.

Разработанные составы композиционных материалов на основе ангидритового цемента, гипсовых вяжущих марок Г-5 и Г-10, а также полимерного связующего и модифицированных добавок могут быть рекомендованы для рецептур сухих строительных смесей шпаклевочного и штукатурного назначения. Штукатурка на основе ангидритового цемента является декоративной, хорошо окрашивается пигментами как минеральными, так и органического происхождения.

СОДЕРЖАНИЕ

Секция

Новейшие достижения в области инновационного развития в технологии силикатных материалов и изделий

<i>Левицкий И. А.</i> Кафедре технологии стекла и керамики – 80 лет	5
<i>Суворова О. В., Макаров Д. В., Мелконян Р. Г., Кожина И. С.</i> Эффективность уплотнения стекольной шихты из техногенного сырья методом окатывания..	11
<i>Иванова Т. К., Кременецкая И. П.</i> Извлечение тяжелых металлов из высококонцентрированных растворов термоактивированным серпентином...	14
<i>KizinieviiuOlga, YakovlevGrigory, KizinieviiuViktor</i> Construction ceramic with carbon nanotubes.....	17
<i>Левицкий И. А., Позняк А. И., Баранцева С. Е., Богдан Е. О.</i> Керамические массы для майоликовых изделий.....	20
<i>Левицкий И. А., Баранцева С. Е., Позняк А. И., Муравьев А. А.</i> Глазури для майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми средами.....	24
<i>Павлюкевич Ю. Г., Папко Л. Ф., Мачучко С. К., Гундилович Н. Н.</i> Особенности синтеза стекол для электроизоляционного волокна.....	28
<i>Левицкий И. А., Папко Л. Ф., Дяденко М. В.</i> Стекла для защитной оболочки жесткого оптического волокна.....	32
<i>Сирисько А. Г., Кузьменков Д. М.</i> Интенсификация помола цемента с помощью отечественных интенсификаторов.....	36
<i>Павлюкевич Ю. Г., Гундилович Н. Н., Кизиниевич О.</i> Исследование физико- механических свойств пористой проницаемой высокоглиноземистой керамики.....	39
<i>Левицкий И. А., Шиманская А. Н., Блоцкая В. А.</i> Особенности формирования металлизированных глазурных покрытий.....	43
<i>Рыщенко М. И., Федоренко Е. Ю., Присяжная Л. В.</i> Стеновой и дорожный клинкер на основе легкоплавких глин и техногенных отходов.....	47
<i>Терещенко И. М., Кравчук А. П., Жих Б. П.</i> Технологические аспекты произ- водства вспененного гранулированного силиката на основе кремнегеля.....	51
<i>Баранцева С. Е., Левицкий И. А., Позняк А. И.</i> Объемно окрашенный керамогранит – перспективный отделочный строительный материал.....	55
<i>Дятлова Е. М., Хорт А. А., Кулак Д. С., Головач Р. В.</i> Керамические сегнетоэлектрические наноматериалы на основе модифицированных титанатов бария и висмута.....	59
<i>GirskasGiedrius, SkripkiūnasGintautas.</i> The effect of synthetic zeolite obtained from aluminium fluoride waste production on hardened cement paste.....	63
<i>Максименко В. Л., Кузьменков М. И., Лукаш Е. В., Стародубенко Н. Г.</i> Совершенствование технологии производства строительной извести из переувлажненного сырья.....	66
<i>Кузьменков М. И., Румынская Е. И.</i> Жаростойкие покрытия для огнезащиты стальных строительных конструкций.....	70
<i>Шиманская А. Н., Левицкий И. А.</i> Биоцидные свойства глазурных покрытий плиток для полов.....	73
<i>Позняк А. И., Левицкий И. А.</i> Керамические массы для получения плиток, устойчивых к деформации.....	77

<i>Левицкий И.А., Кичкайло О.В., Позняк А. И.</i> Получение стекловидных материалов с использованием осадков сточных вод гальванических производств.....	81
<i>Ситько М. К., Кузьменков М. И.</i> Исследование влияния минерализаторов на процесс обжига портландцементного клинкера.....	85
<i>Радченко С. Л., Курило И. И., Радченко Ю. С., Жарский И. М.</i> Использование продуктов переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов для получения керамических пигментов.....	88

Секция

Инновационные технологии микробиологических производств, водоподготовки и очистки сточных вод, ресурсосбережения и защиты окружающей среды

<i>Маркевич Р.М., Дубовик О.С., Гребенчикова И.А.</i> Оценка состава активного ила при реализации технологического режима каскадной денитрификации...	93
<i>Коваленко Н. А., Супиченко Г.Н., Босак В.Н., Сачивко Т.В.</i> Оптические изомеры линалоола в эфирном масле новых сортов <i>Ocimum basilicum</i>	96
<i>Клинцевич В. Н., Ровенская И. А., Флюрик Е. А.</i> Фармацевтический потенциал инвазивных видов растений.....	98
<i>Ручай Н. С., Рымовская М. В., Суй Я. Ф.</i> Обработка фугатапослеспиртовой барды в анаэробном биореакторе с гранулированным илом.....	102
<i>Гулидова А.К., Игнатенко А.В.</i> Оценка эффективности детоксикации сточных вод г.Орши избыточным активным илом.....	106
<i>Шабловский В.О., Тучковская А.В., Рухля В.А., Пап О.Г., Ивашина О.В.</i> Комплекс дезинфицирующих средств для пищевой промышленности и сельского хозяйства.....	110
<i>Шабловский В.О., Тучковская А.В., Рухля В.А., Пап О.Г., Ивашина О.В.</i> Сорбционная очистки воды от ионов аммония транспортных контейнеров для перевозки рыбы.....	114
<i>Сапон Е.Г., Марцуль В.Н.</i> Фильтрационная очистка сточных вод от фосфатов электросталеплавильным шлаком.....	117
<i>Чепрасова В.И., Залыгина О.С.</i> Возможные направления переработки отработанных электролитов гальванического производства.....	121
<i>Пищ И.В., Гвоздева Н.А.</i> Ресурсосберегающий синтез пигментов со структурой волластонита для окрашивания керамических материалов.....	125
<i>Гончарёнок Д.С., Кордикова Е.И., Спиглазов А. В.</i> Ресурсосберегающие технологии в производстве габаритных изделий (обзор).....	128
<i>Шишовец М. М., Шибека Л. А.</i> Анализ направлений использования отходов производства стекла.....	132
<i>Гречаников А.В., Платонов А.П., Ковчур С.Г., Трутнёв А.А., Ковчур А.С.</i> Влияние добавок неорганических отходов на структуру и свойства керамического кирпича пластического формования.....	136
<i>Лейнова С.Л., Свирицевский С.Ф., Соколик Г.А., Понарядов В.В.</i> Контроль токсичности продуктов горения при оценке качества строительных материалов.....	138
<i>Метельская Н.С., Кабашиников В.П., Залыгина О.С., Норко А.В.</i> Оценка вклада антропогенных источников в плотности выпадений подкисляющих и эвтрофирующих примесей на территории Беларуси.....	142

<i>Тимонова Е.Т. Гречаников А.В. Семенчукова И.Ю.</i> Вопросы повышения квалификации преподавателей в парадигме экологизации образовательного процесса.....	146
<i>Грошев И.М., Марицун В.Н., Кунцевич Е.Н.</i> Фракционный состав взвешенных веществ сточных вод производства МДФ.....	148

СЕКЦИЯ

Технология неорганических веществ и процессы и аппараты химических производств

<i>Ершов А.И.</i> 50-летний юбилей кафедры «Процессы и аппараты химических производств» (ПиАХП) БГТУ.....	154
<i>Протасов С.К., Боровик А.А., Вилькоцкий А.И.</i> Сушка силикагеля горячим воздухом.....	158
<i>Павлечко В.Н., Протасов С.К.</i> Высоконапорный радиальный нагнетатель.....	162
<i>Воробьев А.Д., Дормешкин О.Б.</i> Использование органических полимерных кислот для стабилизационной обработки водооборотных систем.....	166
<i>Таболич А.В., Гребенчук П.С.</i> Способы повышения износостойкости конструкции ускорителя центробежно-ударных мельниц ОАО «НПО ЦЕНТР».....	169
<i>Вайтехович П.Е.</i> Специфика и проблемы исследований измельчающих агрегатов и их место в инновационном процессе.....	173
<i>Стромский А.С., Шемякина М.Г., Эмильянович А.К., Ещенко Л.С.</i> Исследования процесса окрашивания хлористого калия красным железом оксидным пигментом.....	176
<i>Эмильянович А.К., Ещенко Л.С.</i> Исследование процесса получения гидроксосульфата железа на основе железного купороса.....	180
<i>Гарабазжу А.А., Минаковский А.Ф., Боровский Д.Н., Ларионова О.И.</i> Механохимическая активация многокомпонентных фосфатных смесей в измельчителях различного типа.....	184
<i>Ларионова О.И., Минаковский А.Ф., Шатило В.И., Дормешкин О.Б., Босак В.Н.</i> Исследование влияния минеральных солей на активацию фосфоритов Каратау.....	187
<i>Алашкевич Ю.Д., Ковалев В.И., Марченко Р.А.</i> Количественная оценка величины скорости и давления водной струи при контакте ее с преградой.....	190
<i>Опейко О.Ф.</i> Синтез регулятора заданной структуры для линеаризованного объекта.....	194

Секция

Неорганическая, аналитическая и физическая химия.

Технология электрохимических производств

<i>Юхно Е.К., Баширов Л.А., Першукевич П.П., Миронова-Улмане Н.А., Шараковский А.Г.</i> Кристаллическая структура, фотолюминисцентные свойства люминофоров на основе индата лантана LaInO_3 , легированного ионами Sm^{3+} , Tb^{3+} , Sb^{3+}	198
<i>Кешин А.В., Климова Е.А., Жилинский В.В.</i> Оптимизация состава электролита электрохимического получения полианилина.....	202
<i>Мурашкевич А. Н., Алисиенок О.А., Дубина А.В.</i> Фотокатализатор на основе нанодисперсного диоксида титана для очистки растворов красителей и формальдегидсодержащих сточных вод.....	206

<i>Акулич Н.Е., Иванова Н.П., Курило И. И., Жарский И.М.</i> Ингибирующие свойства ванадатов висмута и железа.....	210
<i>Ашуйко В.А., Кандидатова И.Н., Новикова Л.Н.</i> Ресурсосберегающий способ получения антикоррозионных пигментов из отработанных электролитов цинкования.....	214
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Тихомирова С. В.</i> Химическая пассивация черных и цветных металлов.....	217
<i>Крышилович Е.В., Курило И.И., Жарский И.М.</i> Электрохимическое выделение соединений ванадия из промышленных ванадийсодержащих отходов.....	220
<i>Жилинский В.В., Пянко А.В., Богомазова Н.В., Горох Г.Г., Захлебаева А.И.</i> Газочувствительные пленки на основе оксидов олова и цинка в матрицах анодного оксида алюминия для перспективных хеморезистивных сенсоров...	223
<i>Харитонов Д. С., Курило И. И., Крышилович Е. В., Жарский И. М.</i> Ингибиторная защита сплавов алюминия ортованадатом натрия.....	226
<i>Егорова Ю. А., Черник А. А., Жилинский В.В.</i> Создание упорядоченных структур оксида алюминия электрохимическим способом.....	230
<i>Петкевич А.В., Еремин А.Н., Семашко Т.В., Михайлова Р.В.</i> Формирование железосодержащего нанокомпозита в присутствии пермеата культуральной жидкости.....	233
<i>Абрашов А.А., Григорян Н.С., Ваграмян Т.А., Назарова А.А.</i> Черные защитно-декоративные покрытия на оцинкованных поверхностях.....	237
<i>Письменская А.С., Черник А.А., Жилинский В.В.</i> Электрохимическое формирование наноструктурированных алюминиевых пленок.....	239
<i>Кубрак П. Б.</i> Особенности получения и свойства композиционных электролитических никелевых покрытий, содержащих бентониты.....	243

Секция

Экономические аспекты в области инновационного развития

в химической промышленности и производстве строительных материалов

<i>Неверова А.В., Водопьянова Т.П., Аль-Фаяд Х.А.Х.</i> Экономическая целесообразность освоения бурых углей: в порядке обсуждения.....	248
<i>Водопьянова Т.П., Лукьянцева Т.А., Володько В.В.</i> Устойчивость предприятия химической промышленности на основе принципов «зеленой» экономики....	251
<i>Долинина Т.Н., Чжао Фу Цзянь</i> Особенности формирования заработной платы в химической промышленности.....	255
<i>Россоха Е.В.</i> Использование инвестиционно-стоимостного подхода в инновационном развитии предприятий химической промышленности.....	260
<i>Малащук Е.С.</i> Техногенные месторождения – оценка потенциала вовлечения в хозяйственный оборот.....	262
<i>Трубчик В.С.</i> Социо-эколого-экономическая оценка инновационного развития предприятий химической промышленности.....	263
<i>Аль-Фаяд Х.А.Х.</i> Стратегия устойчивого развития нефтяного сектора Ирака..	267
<i>Пшебельская Л.Ю.</i> Инновационный потенциал производства изделий из полимерных материалов Республики Беларусь.....	271
<i>Боровская М.Е.</i> Использование элементов контроллинга при производстве строительных материалов (на примере завода ЖБИ УП Минскметрострой)...	275

<i>Синяк Н.Г., Хабиб А., Шариф Н.</i> Методики и необходимость использования анализа больших данных в отраслях экономики.....	279
<i>Синяк Н.Г., Хабиб А., Шариф Н.</i> Интеллектуальные системы в управлении предприятием.....	283
<i>Евлаш А.И.</i> Мониторинг факторов, сдерживающих инновационное развитие промышленности строительных материалов.....	287
<i>Соболевский А.С.</i> Инновационное планирование производства строительных материалов в Республике Беларусь.....	290
<i>Дудан М.А.</i> Оценка социального эффекта проектов по разработке инновационных лекарственных средств.....	295

СЕКЦИЯ

Новейшие достижения в области инновационного развития целлюлозно-бумажных, лесохимических и деревообрабатывающих производств

<i>Трофимов С.П., Сонин В.И.</i> Конструкционные материалы рамных элементов современных оконных блоков.....	301
<i>Болтовский В.С., Кардаш Ю.Н., Остроух О.В.</i> Проблемы гидралитической переработки растительной биомассы и перспективные пути их решения.....	305
<i>Кожеевников С. Ю., Ковернинский И. Н.</i> Решение задачи качества и эффективности при производстве тарного картона химическими продуктами «СКИФ СпешиалКемикалз».....	309
<i>Колесников В. Л., Черная Н. В.</i> Технология бумаги как когерентная система....	313
<i>Казаков Я. В., Чухчин Д. Г., Лебедев И. В., Архилин М. А., Романенко К. А.</i> Применение современных методов анализа поверхности волокна при характеристике бумагообразующих свойств технической целлюлозы.....	324
<i>Черная Н. В., Колесников В. Л., Жолнерович Н.В.</i> Разработка и внедрение ресурсосберегающей технологии получения бумаги и картона с повышенными гидрофобностью и прочностью.....	328
<i>Салминен Э. О., Борозна А. А., Черная Н. В., Симоненков М. В., Бачериков И. В.</i> Создание системы мониторинга перемещения и поштучной автоматической идентификации круглых лесоматериалов в цепи поставок.....	332
<i>Богданович Н. И., Лагунова Е. А., Кузнецова Л. Н., Цаплина С. А.</i> Пористая структура активных углей термохимической активации черного щелока с NaOH	336
<i>Богданович Н. И., Архилин М. А., Быкова Е. А., Кузнецова Л. Н.</i> Изучение магнитовосприимчивых адсорбентов, полученных на основе гидролизного лигнина.....	340
<i>Федорова О. Н., Шуркина В. И., Алашкевич Ю. Д.</i> Интенсификация процесса размола волокнистых полуфабрикатов с использованием гарнитуры с криволинейной формой ножей.....	343
<i>Третьяков С. И., Коптелова Е. Н., Кутакова Н. А., Герасимова Л. В., Кунавин А.А.</i> Баланс щелочи в технологии дубильных веществ при экстракции луба березовой коры.....	347
<i>Дернова Е. В., Тюрикова В. В.</i> Минимизация хвойного волокна в композиции бумаги для гофрирования.....	351
<i>Вититнев А. Ю., Чистова Н. Г., Алашкевич Ю. Д.</i> Совершенствование рисунка гарнитуры ножевых размалывающих машин.....	355

<i>Ивлева А. Р., Канарская З. А., Канарский А. В., Вураско А. В., Близнякова Е. И.</i> Влияние химического состава целлюлозы, полученной окислительно-органо-сольвентным способом из однолетних растений, на ее адсорбционные свойства.....	358
<i>Смолин А. С., Николаев Е. С.</i> Комплексные критерии для контроля и автоматического регулирования равномерности макроструктуры бумаги...	362
<i>Соловьева Т. В., Письменский П. И., Сычева Н. А., Шкирандо Т. П.</i> Использование древесины березы в композиции термомеханической массы для газетной бумаги.....	366
<i>Бадогоина А. И., Третьяков С. И., Кутакова Н. А., Коптелова Е. Н., Кунавин А. А., Матухин А. Л.</i> Совмещенная переработка бересты и луба.....	370
<i>Шутова А. А., Богданович Н. И., Моргунов А. И.</i> Термохимическая активация отходов переработки древесины с КОН.....	373
<i>Шуркина В. И., Алашкевич Ю. Д., Марченко Р. А.</i> Исследование физико-механических свойств готовых отливок при использовании гарнитуры с криволинейной формой ножей.....	376
<i>Сидоренко А. Ю., Логвинович Е. В., Утенкова Д. Б., Сеньков Г. М.</i> Изомеризация α -пинена в присутствии отечественных природных алюмосиликатов.....	379
<i>Романенко К. А., Богданович Н. И., Уханова А. М., Шутова А. А.</i> Углеродные адсорбенты термохимической активацией гидролизного лигнина Бобруйского гидролизного завода.....	383
<i>Щербакова Т. О., Жолнерович Н. В., Черная Н. В.</i> Применение высокодисперсных наполнителей в технологии бумаги для печати	387
<i>Жолнерович Н. В., Николайчик И. В., Черная Н. В.</i> Применение модифицированных карбамидоформальдегидных олигомеров при проклейке бумажной массы в кислой и нейтральной среде.....	390
<i>Клюев А. Ю., Скаковский Е. Д., Козлов Н. Г., Прокопчук Н. Р., Горщарик Н. Д., Латышев И. А., Огородникова М. М.</i> Исследование состава терпеноидномалеиновых аддуктов.....	393
<i>Латышев И. А., Прокопчук Н. Р., Горщарик Н. Д., Клюев А. Ю., Козлов Н. Г.</i> Разработка и исследование возможности использования диспропорционированной канифоли в модельных составах для точного литья.....	397
<i>Воронцов К. Б., Седова Е. Л., Богданович Н. И.</i> Коагуляционная очистка стока отбели целлюлозы.....	401
<i>Коваль В. В., Шишаков Е. П., Чубис П. А.</i> Расширение области использования вторичных волокнистых полуфабрикатов в композиции бумаги.....	405
<i>Шишаков Е. П., Шпак С. И., Чубис П. А., Шевчук М. О.</i> Влияние технического диоксида кремния на физико-химические свойства карбамидоформальдегидных смол	409
<i>Коробко Е. В., Барташевич А. А., Скроцкий А. И.</i> Прогнозирование долговечности фанерной продукции строительного назначения.....	413
<i>Громская Л. Я., Тюрин А. Н., Борозна А. А., Черная Н. В.</i> Измерители комплексной оценки транспортного освоения лесов.....	416

<i>Игнатович Л. В., Шнак С.И.,Скороцкий А.И.</i> Экспортоориентированная фанерная продукция строительного назначения с улучшенными эксплуатационными характеристиками.....	421
<i>Марченко Р. А., Шуркина В. И.,Алашкевич Ю. Д.</i> Сравнительный анализ качественных показателей вторичного волокнистого материала от способа размола.....	424
<i>Севастьянова Ю. В.,Молодцова М.А.</i> Исследование влияния факторов варки целлюлозы высокого выхода на выход волокнистого полуфабриката...	428
<i>Амельченко В. Е., Петрович С. А.,Болтовский В. С.</i> Оптимизация процесса экстракции ромашки аптечной рапсовым маслом.....	431

Секция

Нефтехимия и производство полимерных материалов

<i>Жмыхов И.Н., Батурина А.В.</i> Об исследовании термостойкости прядильных препаратов при получении полиэфирных нитей.....	435
<i>Грушова Е.И., Малевич Н. Н., Шрубок А. О., Шульга М. В.</i> Влияние кислородсодержащего аддитива на окисление гудрона.....	436
<i>Шашок Ж.С. Касперович А.В. Усс Е.П.</i> Влияние шунгита различных марок на технологические свойства резиновых смесей.....	439
<i>Плаван В.П.,Будащ Ю.А., Супрун Н.П., Кучеренко Е.</i> Получение нетканых материалов с теплоизоляционными свойствами.....	442
<i>Пырь Т.В., Щербина Л.А., Можейко Ю.М.</i> Синтез сополимеров молочной кислоты.....	445
<i>Рыбаков А.А., Криксина Е.А., Чвилов П.В., Щербина Л.А.</i> Об опыте получения полилактидных нетканых материалов методом электроформования.....	447
<i>Харитонович А.Г., Шевцова А.А., Щербина Л.А.</i> Исследование процесса синтеза сополимеров акрилонитрила в диметилсульфоксиде.....	450
<i>Городнякова И.С., Чвилов П.В., Сапронова В.В., Щербина Л.А.</i> Исследование процесса получения полиакрилонитрильных волокнистых материалов с повышенной усадкой.....	453
<i>Карпенко О.В.,Грушова Е.И., Аль-Разуки А.А.</i> Влияние состава гачей на процесс выделения парафинов методом статической кристаллизации.....	455
<i>Осипенко О.Н., Щербина Л.А.</i> Об использовании молекулярного моделирования для прогнозирования реакционной способности виниловых мономеров.....	459
<i>Гончарёнок Д.С., Кордикова Е.И., Спиглазов А.В.</i> Гибридные структуры композиционных материалов на основе термореактивных связующих в строительстве.....	461
<i>Городнякова И.С., Чвилов П.В., Щербина Л.А.</i> Влияние природы кислотных сомономеров на свойства прядильных растворов и волокон на основе терсополимеров акрилонитрила.....	465
<i>Козловский В.И.,Вайтехович П.Е.</i> Влияние конструктивных и гидродинамических параметров на эффективность измельчения материалов в шаровой мельнице с мешалкой.....	468
<i>Сакович А.А., Барашко О.Г., Кисилев Д.В.</i> Материалы на основе гипсовых вяжущих.....	472

Научное издание

**МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
НОВЕЙШИЕ ДОСТИЖЕНИЯ В ОБЛАСТИ
ИННОВАЦИОННОГО РАЗВИТИЯ В ХИМИЧЕСКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ И ПРОИЗВОДСТВЕ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Ответственный за выпуск Е.О. Черник

Компьютерная верстка Е.О. Черник, А.А. Левитская

Подписано в печать 13.10.2015. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 27,96. Уч.-изд. л. 28,86.

Тираж 80 экз. Заказ 503.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.