

УДК 674.816

Студ. В. А. Свистунова, А. В. Стрибуть  
Науч. рук.: проф. Т. В. Соловьева\* ; ст. преп. Е. В. Дубоделова\*\*  
(\* кафедра химической переработки древесины,

\*\* кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ ПОРОДНОГО СОСТАВА ДРЕВЕСИНЫ НА СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ**

Породный состав и свойства древесины определяют качественные показатели конечного продукта, в композиции которого будет использоваться массово производимый волокнистый полуфабрикат. При производстве механической массы следует выделить следующие параметры качественной оценки древесного сырья:

- древесная порода;
- влажность древесины; плотность древесины;
- фракционный состав щепы;
- насыпная плотность щепы
- соотношение спелой и ювенальной древесины;
- содержание креневой и тяговой древесины;
- содержание коры;
- содержание гнили;
- содержание экстрактивных веществ, особенно смол и жиров;
- температура щепы.

Древесина различных пород состоит почти из одних и тех же химических компонентов, но отличается по их качественному содержанию и составу, образуя две группы: хвойные и лиственные. Данные химического анализа балансовой древесины 1-4 сортов свидетельствуют о том, что хвойные породы отличаются от лиственных относительно большим содержанием лигнина (25-30 % против 17-22 %) и меньшим содержанием пентозанов (5,0-8,9 % против 18,6-25,6 %). Наиболее важное, с точки зрения технологии механической массы, различие древесины хвойных и лиственных пород заключается в их разной микроскопической анатомии.

По анатомическому строению древесина хвойных пород более однородна, свыше 90% ее объема приходится на анатомические элементы - трахеиды. Это длинные (2-5 мм) лентообразные (ширина 0,02-0,08 мм) древесные волокна с кососрезанными концами. На стенках трахеид находятся многочисленные поры, через которые осуществляется передача воды из полостей соседних клеток.

У лиственных пород древесные волокна в основном представлены волокнами либриформой, а так же волокнистыми трахеидами. Волокна лиственных в 2 раза короче (0,8-1,2 мм) и в 2 раза уже волокон хвойных пород. Водопроводящие функции в древесине лиственных пород осуществляют сосуды, на долю которых приходится 20-30 % (у некоторых пород до 50 и более процентов) объема древесины. Образующие сосуды клетки-членики сосудов, могут очень сильно отличаться по ширине (от 0,01 мм до 0,5 мм). Узкие и длинные (1,0-1,3 мм) членики сосудов являются дополнительным источником древесных волокон при переработке их в механическую массу. Кроме того, данная древесина отличается повышенным содержанием мелких паренхимных клеток. Так, если у хвойных их доля в среднем около 7%, то у лиственных примерно в 2 раза больше. Для этих клеток характерно высокое содержание экстрактивных веществ, поскольку они образуют такие ткани, как древесную и лучевую паренхимы.

Механическая масса из древесины лиственных пород имеет следующие существенные отличия от механической массы из хвойных пород:

- в 2,5-3,0 раза меньшую длину волокна;
- на 4-6 % меньшее содержание лигнина (причем лигнин располагается в срединной пластинке древесных волокон и легче удаляется при химической обработке);
- меньшее содержание экстрактивных веществ (однако, они значительно труднее удаляются);
- повышенное содержание гемицеллюлозной фракции;
- более низкие показатели механической прочности, особенно сопротивление излому и раздиранию;
- худшую способность к обезвоживанию;
- пониженную прочность во влажном состоянии;
- более низкую прочность поверхности бумаги.

Таким образом, межвидовые отличия расширяют возможности использования древесного сырья. Древесина хвойных пород – длиноволокнистое сырье в ЦБП, позволяющее получать волокнистые полуфабрикаты повышенными прочностными характеристиками бумаги. Из лиственной древесины также можно получать большой ассортимент бумаги с высокими печатными и впитывающими свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пестова, Н.Ф. Производство древесной массы / Н.Ф. Пестова, В.А Демин. - СПб: Темплан, 2013. - 101 с.

УДК 544.77:661.185

Студ. Н. Ю. Адамцевич

Науч. рук. доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВА ШАМПУНЯ НА ОСНОВЕ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СМЕСИ ПАВ**

Основные функциональные свойства шампуней обеспечиваются присутствующими в их составе поверхностно-активными веществами (ПАВ). В качестве основных ПАВ используют анионоактивные, которые обладают хорошей пенообразующей и моющей способностью, но оказывают дерматологически жесткое воздействие на кожу. Для снижения негативного воздействия анионоактивных ПАВ на кожу, повышения пенообразования и стабильности пены, обеспечения дополнительных свойств (солюбилизация нерастворимых в воде компонентов, кондиционирующий эффект и др.) в составе шампуней используют смеси ПАВ. Такие смеси, помимо анионоактивных ПАВ, включают другие группы поверхностно-активных компонентов (неионогенные, амфотерные и катионные). Свойства шампуней зависят как от вида и количества используемых ПАВ, так и от их соотношения, а также от других компонентов, присутствующих в системе. Целью данной работы являлась разработка состава шампуня на основе исследования свойств водных растворов, содержащих смесь анионоактивного (лаурет сульфат натрия, ASCO 24-2/70) и неионогенного (диэтаноламида жирных кислот кокосового масла, РОКАМИД КАД) ПАВ.

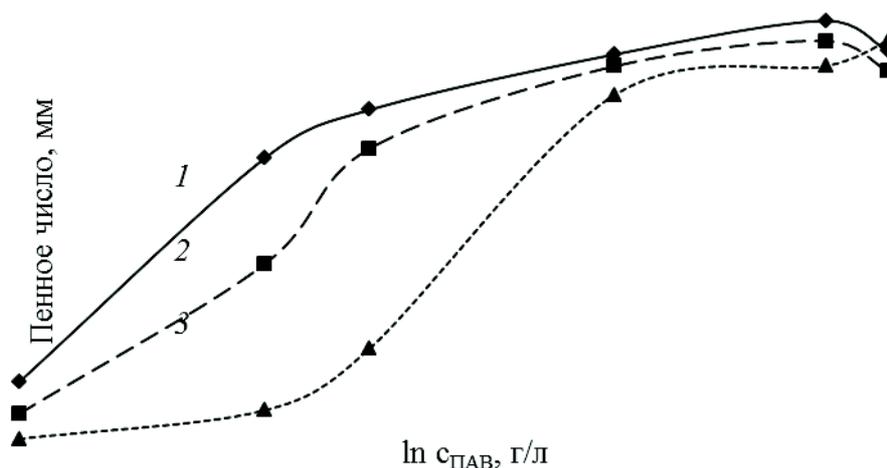
Для достижения поставленной цели на первом этапе работы было изучено пенообразование в водных растворах смеси неионогенного и анионоактивного ПАВ при их соотношениях 1:3, 1:4 и 1:5.

Исследования пенообразующей способности водных растворов смеси ПАВ проводили на приборе Росс-Майлса при температуре 19–21°C; концентрацию смеси ПАВ в растворе варьировали в интервале 0,05–15,00 г/л. Оценку пенообразующей способности исследуемых систем проводили на основании пенного числа и устойчивости полученных пен. Определение данных показателей осуществляли в соответствии с [1]. Полученные результаты приведены на рисунках 1 и 2.

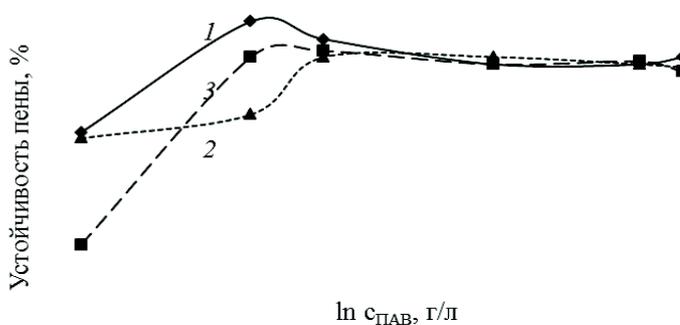
Из представленных зависимостей видно, что наиболее высокие значения пенного числа получены для растворов, содержащих анионный и неионогенный ПАВ в соотношении 3:1, и это в большей мере проявляется в растворах с малой концентрацией смеси ПАВ (0,05–

0,50 г/л). Такая закономерность характерна и для показателя устойчивости полученных пен.

В соответствии с требованиями СТБ1675-2006 пенное число шампуней должно составлять не менее 100 мм, а устойчивость пен – не ниже 80%. Данные показатели достигаются в водных растворах смеси ПАВ для соотношения 3:1 при концентрации 0,25 г/л и выше.



Соотношение неионогенного и анионактивного ПАВ: 1 – 1:3; 2 – 1:4; 3 – 1:5  
**Рисунок 1 – Зависимость пенного числа от концентрации и соотношения ПАВ в растворе**



Соотношение неионогенного и анионактивного ПАВ: 1 – 1:3; 2 – 1:4; 3 – 1:5  
**Рисунок 2 – Зависимость устойчивости пен от концентрации и соотношения ПАВ в растворе**

Важным потребительским свойством шампуней является консистенция, что требует дополнительного использования в составе данных косметических продуктов загустителей. Поэтому на втором этапе работы было исследовано влияния на пенообразование в водных растворах смеси ПАВ гидроксипропилтримониумхлорида гуара

(ГПТХГ). Данный компонент оказывает положительное воздействие как на вязкость растворов, так и на состояние волос и кожи головы [2]. Концентрация смеси ПАВ в растворе была постоянной и составляла 0,25 г/л при соотношении неионогенного (ROKAMID KAD) и анионоактивного (ASCO 24-2/70) ПАВ 1:3, а количество вводимого ГПТХГ варьировали от 0,005 до 1,000 г/л.

Исследования показали, что в рамках изученных концентраций ГПТХ не оказывает отрицательного влияния на пенообразование в водных растворах смеси ПАВ, но повышает устойчивость полученных пен на 2–3%, а также вязкость исследуемых растворов.

На основании экспериментальных данных и литературных сведений предложен состав шампуня с анионоактивным (лаурет сульфат натрия) и неионогенным (диэтаноламида жирных кислот кокосового масла) ПАВ в соотношении 3:1, а также ГПТХГ. Дополнительно в его состав включены компоненты, положительно влияющие на состояние волос и кожи головы (репейное, касторовое и аргановое масла, глицерин) и обеспечивающие органолептические свойства продукта и его микробиологическую безопасность (отдушка, перламутровый концентрат, консервант и др.). В лабораторных условиях получен образец шампуня и проанализирован по органолептическим и физико-химическим показателям. Полученные данные приведены в таблице.

**Таблица – Показатели качества шампуня**

| Показатель           | Образец шампуня        | Требования СТБ 1675-2006                  |
|----------------------|------------------------|---|
| Цвет                 | белый<br>перламутровый | в соответствии<br>с техническим описанием |
| Консистенция         | однородная             | однородная                                |
| Запах                | легкий фруктовый       | в соответствии<br>с техническим описанием |
| Пенное число, мм     | 160                    | не менее 100                              |
| Устойчивость пены, % | 93,7                   | не менее 80                               |
| Значение pH          | 6,94                   | 3,5–8,5                                   |

Из представленных данных видно, что полученный образец шампуня соответствует требованиям СТБ 1675-2006, что свидетельствует о достижении поставленной цели.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675–2006. Введ. 01.07.2007. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2007. – 12 с.

2. Уникальные кондиционирующие свойства биополимеров Jag-uaa в средствах по уходу за волосами и кожей / С. Ширан // Сырье и упаковка, 2006. – №5. – С. 28.

УДК 664.314.6:665.334.93

Студ. В. В. Канарская

Науч. рук. доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ ЭКСТРАКТА ЯГОД ГОЛУБИКИ НА СВОЙСТВА КОСМЕТИЧЕСКОЙ ЭМУЛЬСИИ**

Среди большого разнообразия компонентов, используемых в составе косметических продуктов, важное место занимают растительные масла и экстракты. Растительные масла содержат ненасыщенные жирные кислоты, витамины, природные антиоксиданты и биологически активные компоненты (БАВ) и оказывают положительное влияние на состояние кожи [1]. Однако растительные масла легко окисляются в присутствии кислорода воздуха, что отрицательно сказывается на свойствах и самих масел, и продуктов, которые их содержат. Растительные экстракты также содержат комплекс природных БАВ, которые обогащают кожу питательными веществами, помогают бороться с вредными факторами окружающей среды, уменьшают признаки старения кожи и др. [2–3] Для экстрактов характерно присутствие природных антиоксидантов, которые при совместном использовании с маслами могут повысить их устойчивость к окислению. Действие экстрактов зависит от присутствующих в их составе БАВ, что определяется используемым сырьем и экстрагентом.

Цель данной работы заключалась в исследовании влияния спиртового экстракта ягод голубики на свойства косметической эмульсии, содержащей рапсовое масло (рафинированное дезодорированное).

Экстракты голубики получали настаиванием в 70%-ном этиловом спирте в течение 5 суток при комнатной температуре. Для получения экстрактов использовали ягоды голубики высокорослой сортов «Блюкроп» и «Рубель». Ягоды голубики содержат ряд жизненно важных витаминов, минеральные соли кальция, фосфора, железа, меди, органические кислоты, аминокислоты, антоцианы и другие БАВ. Присутствующие в экстракте ягод голубики природные БАВ могут положительно повлиять на свойства косметической эмульсии и ее устойчивость к окислению.

Образцы эмульсии получали способом горячий/горячий [4]. Для получения эмульсии использовали самоэмульгирующую основу Липодерм 4/1 (10%), рапсовое масло (5%), глицерин (3%), дистиллированную воду и экстракт ягод голубики. Количество экстракта варьировали от 1 до 5%. Экстракт вводили после охлаждения

эмульсии до 35–40°C и осуществляли дополнительное диспергирование системы. Полученные образцы эмульсии анализировали по органолептическим и физико-химическим показателям.

Исследования показали, что введение водно-спиртового экстракта голубики повлияло на цвет полученных образцов, они приобрели розовый оттенок, который усиливался с увеличением количества экстракта и в большей мере проявлялся для экстракта ягод голубики сорта «Блюкроп». Экстракты также придали образцам эмульсии легкий аромат. Анализ коллоидной стабильности образцов показал, что в рамках изученных параметров экстракты не повлияли на данный показатель, все полученные образцы эмульсии были устойчивы при центрифугировании (5 мин при 6000 мин<sup>-1</sup>).

**Таблица – Физико-химические показатели образцов эмульсии**

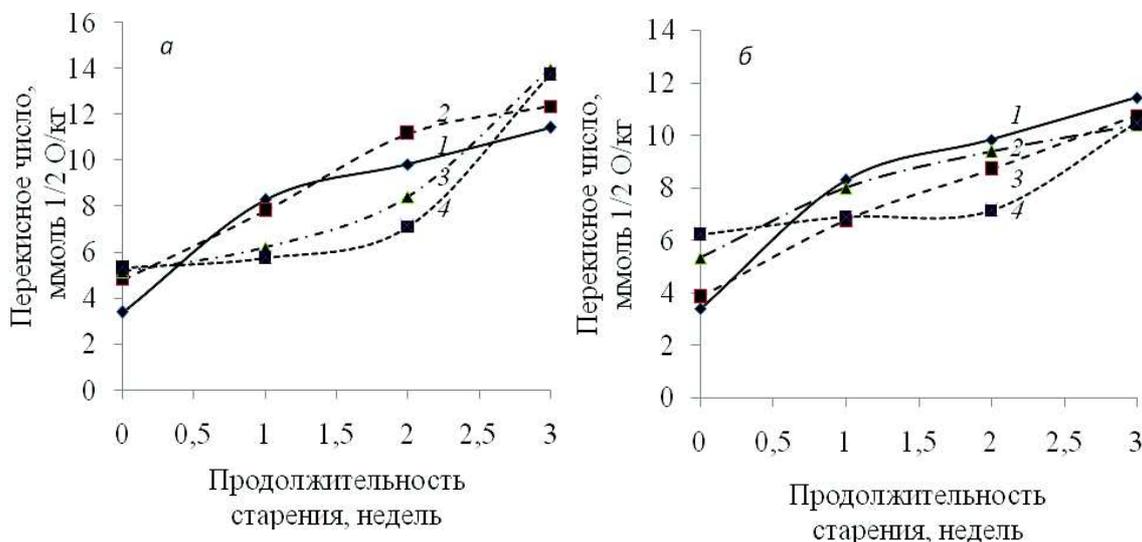
| Показатели                     | Контрольный образец | Расход экстракта голубики сорта «Блюкроп» |      |      | Расход экстракта голубики сорта «Рубель» |      |      |
|--------------------------------|---------------------|---|------|------|--|------|------|
|                                |                     | 1%  | 3%   | 5%   | 1%                                       | 3%   | 5%   |
| Значение pH                    | 5,51                | 5,60                                      | 5,82 | 6,05 | 5,72                                     | 5,89 | 6,11 |
| Кислотное число, мг КОН/г      | 2,05                | 1,95                                      | 1,96 | 2,06 | 2,08                                     | 2,05 | 2,01 |
| Перекисное число, ммоль ½ O/кг | 3,39                | 4,81                                      | 5,17 | 5,35 | 3,84                                     | 5,34 | 6,23 |

Из представленных в таблице данных видно, что введение экстракта привело к повышению значения pH, кислотного и перекисного чисел эмульсии. Данные показатели выше у образцов эмульсии, содержащих экстракт голубики сорта «Рубель».

Для анализа устойчивости полученных образцов эмульсии к окислению и влияния на данный процесс растительных экстрактов, образцы подвергли ускоренному старению (выдерживание в термостате при температуре 40°C). Через каждую неделю проводили анализ перекисного и кислотного чисел, отражающих содержание в эмульсии продуктов окисления. Зависимость перекисного числа образцов эмульсии от вида и количества введенного экстракта представлено на рисунке 1.

Из представленных данных видно, что при увеличении продолжительности старения перекисное число возрастает во всех исследуемых образцах, что отражает накопление в них перекисей и гидроперекисей (первичных продуктов окисления). Однако при расходе экстракта ягод голубики обоих сортов в количестве 5% в течение 2 недель показатель практически не изменяется. Это свидетельствует о том, что присутствующие в экстракте природные антиоксиданты в те-

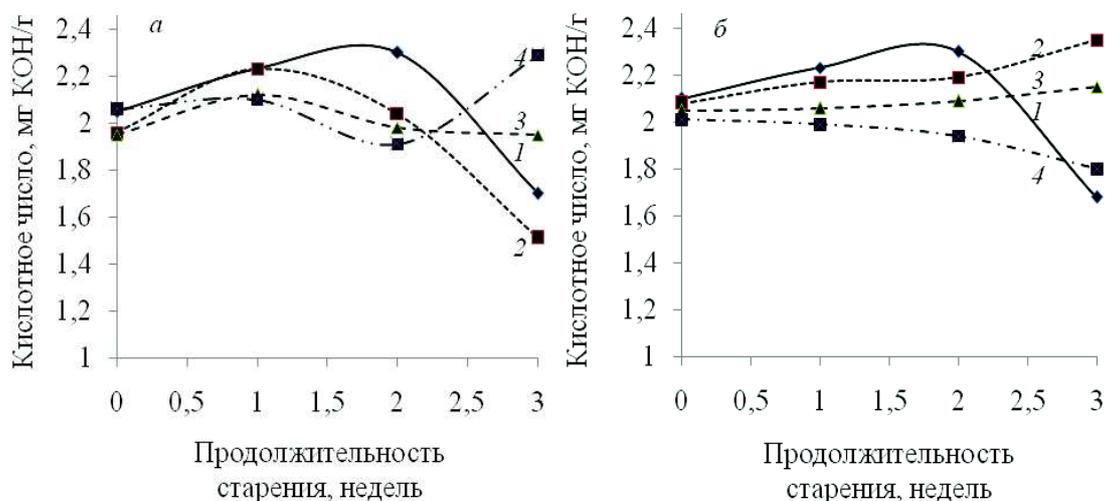
чение данного периода обеспечивают защиту эмульсии от окисления. Большие значения перекисного числа после трех недель старения получены у образцов эмульсии, содержащих экстракт голубики сорта «Рубель».



**Рисунок 1 – Зависимость перекисного числа образцов эмульсии от продолжительности старения и расхода экстракта ягод голубики сорта «Блюкроп» (а) и «Рубель» (б)**

Зависимости кислотного числа образцов эмульсии от продолжительности старения и содержания экстракта ягод голубики показаны на рисунке 2. Исследования показали, что зависимость кислотного числа от исследуемых параметров имеет сложный характер и зависит как от количества экстракта в системе, так и от сорта ягод голубики, используемых для получения экстракта.

Так, при расходе экстракта ягод сорта «Блюкроп» 1%, а также для эмульсии без экстракта в течение 1–2 недель старения показатель возрастает, что свидетельствует об увеличении количества кислот в эмульсии, а при дальнейшем увеличении продолжительности старения эмульсии кислотное число снижается, что может быть связано со вторичными превращениями образовавшихся кислот. При содержании указанного экстракта ягод голубики в эмульсии 5% после 2 недель старения наблюдается интенсивный рост показателя, что может быть связано с развитием микроорганизмов. При использовании экстракта ягод голубики сорта «Рубель» в количестве 1–3% в течение 3 недель старения кислотное число практически не изменяется, а при введении данного компонента в количестве 5% снижается от 2,01 до 1,80 мг КОН/г.



**Рисунок 2 – Зависимость кислотного числа образцов эмульсии от продолжительности старения и расхода экстракта ягод голубики сорта «Блюкроп» (а) и «Рубель» (б)**

На основании анализа полученных экспериментальных данных и сведений литературы предложен состав эмульсионного крема, включающий основу Липодерм 4/1, рапсовое масло, масло виноградной косточки, масло ши, глицерин, пропиленгликоль, экстракт ягод голубики сорта «Рубель» (3%), воду, отдушку и консерванты. В лабораторных условиях получен образец крема и проанализирован по основным органолептическим и физико-химическим показателям в соответствии с СТБ 1673-2006 «Кремы косметические. Общие технические условия». Проведенный анализ показал соответствие полученного образца предъявляемым требованиям.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Самуйлова, Л.А. Косметическая химия. Ч. 1. Ингредиенты / Л.А. Самуйлова, Т.Н. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 324 с.
2. Основы косметической химии: базовые положения и современные ингредиенты / Т.В. Пучкова [и др.]; под общ. ред. Т.В. Пучковой. – М.: Школа косметических химиков, 2011. – 399 с.
3. Пучкова, Т.В., Кошелева О.Э. Современные подходы к проблеме повышения эффективности растительных экстрактов, используемых в косметике / Т.В. Пучкова, О.Э. Кошелева // Дизайн и технологии, 2011. – №25. – С. 57–67.
4. Кривова, А.Ю. Технология производства парфюмерно-косметических продуктов / А.Ю. Кривова, В.Х. Паронян. – М.: ДеЛипринт, 2009. – 668 с.

УДК 665.583.44

Студ. Я. О. Гаевская

Науч. рук. доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ЗУБНЫХ ПАСТ

Красивая улыбка – главная составляющая нашего обаяния, показатель здоровья и эффективный инструмент для достижения поставленной цели. Поэтому каждый из нас заботится о здоровье зубов и десен, а средства по уходу за полостью рта всегда востребованы и самыми популярными из них являются зубные пасты. Благодаря развитию медицины и внедрению современных технологий ассортимент зубных средств стремительно увеличивается. Но в условиях жесткой конкуренции рынок часто ведет себя нечестно по отношению к покупателю. Средства массовой информации обрушивают на потребителя огромный поток сведений, которые во многом противоречивы и ошибочны, а люди, к сожалению, не обладают необходимыми знаниями, чтобы разобраться, где находится правда, а где – вымысел. Мало кто из нас, покупая зубную пасту, сможет на основании прочтенного состава оценить ее качество. Поэтому сравнительный анализ свойств зубных паст представляет определенный интерес. Целью данной работы являлось определение содержания абразивов в составе зубных паст и анализ основных их физико-химических показателей.

Для исследования были отобраны зубные пасты различных производителей и назначения: детская паста «Зубной дозор» (Республика Беларусь); отбеливающая паста «Silca» (Германия); паста «Кедровая» (Республика Беларусь); паста «Dabur Herb`l» (Арабские Эмираты).

Абразивы являются обязательным компонентом любой зубной пасты и могут составлять от 10 до 50% ее объема. Анализ содержания абразивов в зубных пастах и основных физико-химических показателей определяли в соответствии с методиками, приведенными в ГОСТ 7983-99. Согласно данному нормативному документу, массовая доля абразивов в составе зубной пасты должна составлять 25–43%.

На рисунке представлены результаты определения содержания абразивов в анализируемых продуктах. Из представленных результатов исследований видно, что в составе зубной пасты «Зубной дозор» содержание абразивов ниже предъявляемых требований. Она может использоваться в период созревания эмали, предпочтительна для детских и обладающих повышенной чувствительностью зубов. В зубной пасте «Silca» количество абразивов находится на верхнем уровне допустимого значения, а в зубных пастах «Кедровая» и «Dabur Herb`l» превышает требуемое значение на 8–10%.

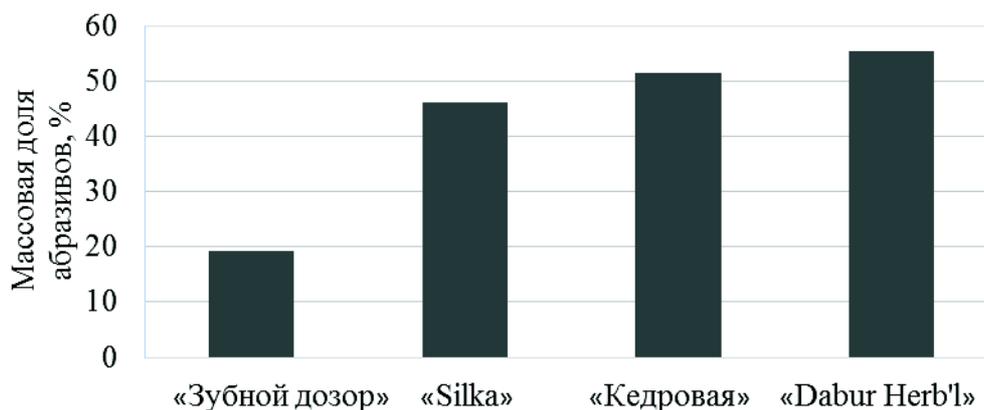


Рисунок – Содержание абразивов в зубных пастах

Повышенное содержание абразивов оказывает отрицательное воздействие на твердые ткани зуба и слизистую оболочку полости рта, поэтому зубные пасты «Кедровая», «Dabur Herb'l» можно рекомендовать для кратковременного применения.

Обязательным компонентом зубных паст является вода. В суспензии зубной пасты она выступает в роли дисперсной среды и оказывает значительное влияние на консистенцию и внешний вид продукта. Важным показателем безопасности зубных паст является концентрация водородных ионов, которое влияет на процесс восстановления кислотно-щелочного баланса полости рта. Это связано с тем, что бактерии в ротовой полости создают неблагоприятную для зубной эмали кислую среду, которую зубная паста должна нейтрализовать. Экспериментальные данные определения pH и содержания влаги и летучих веществ в зубных пастах представлены в таблице.

Таблица – Физико-химические показатели зубных паст

| Зубная паста   | Значение pH | Содержание воды и летучих веществ, % |
|----------------|-------------|--------------------------------------|
| «Зубной дозор» | 7,0         | 65,44                                |
| «Silca»        | 8,1         | 67,28                                |
| «Кедровая»     | 8,5         | 19,18                                |
| «Dabur Herb'l» | 8,7         | 37,77                                |

В соответствии с предъявляемыми требованиями значение pH зубных паст должно составлять 5,5–10,5, а содержание влаги и летучих веществ 19–45%. Из представленных данных видно, что по показателю pH все анализируемые продукты соответствуют предъявляемым требованиям, а содержание воды в зубных пастах «Зубной дозор» и «Silca» на 30% превышает регламентированные значения. Повышенное содержание влаги объясняет слишком жидкую консистенцию и сниженную плотность этих косметических продуктов.

УДК 645.687.4/.5

Студ. Е. С. Ткачук

Науч. рук.: проф. Н. В. Черная, доц. Н. В. Жолнерович  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ ПРОИЗВОДСТВА ТИССЬЮ

Бумага санитарно-гигиенического назначения (санитарно-гигиеническая бумага (СГБ) или тисью) — особый вид тонкой крепированной бумаги, имеющий низкую массу квадратного метра (обычно от 13 до 40 г/м<sup>2</sup>.) и предназначенный для переработки в бумажные санитарно-гигиенические изделия: туалетную бумагу, бумажные полотенца, салфетки, бумажные одноразовые медицинские изделия и т. п. Тисью изготавливается на специальных бумагоделательных машинах как из целлюлозы, так и вторичного волокна.

Мировой рынок производства санитарно-гигиенических средств по праву считается достаточно стабильным, рентабельным, прибыльным и динамичным. Общий выпуск санитарно-гигиенических изделий в мире за 2015 г. составил около 33,3 миллионов тонн [1]. Отраслевые эксперты разделяют рынок тисью на несколько самостоятельных сегментов: Туалетную бумагу, бумажные полотенца, салфетки, носовые платки, бумажные скатерти, косметические салфетки, салфетки специального назначения.

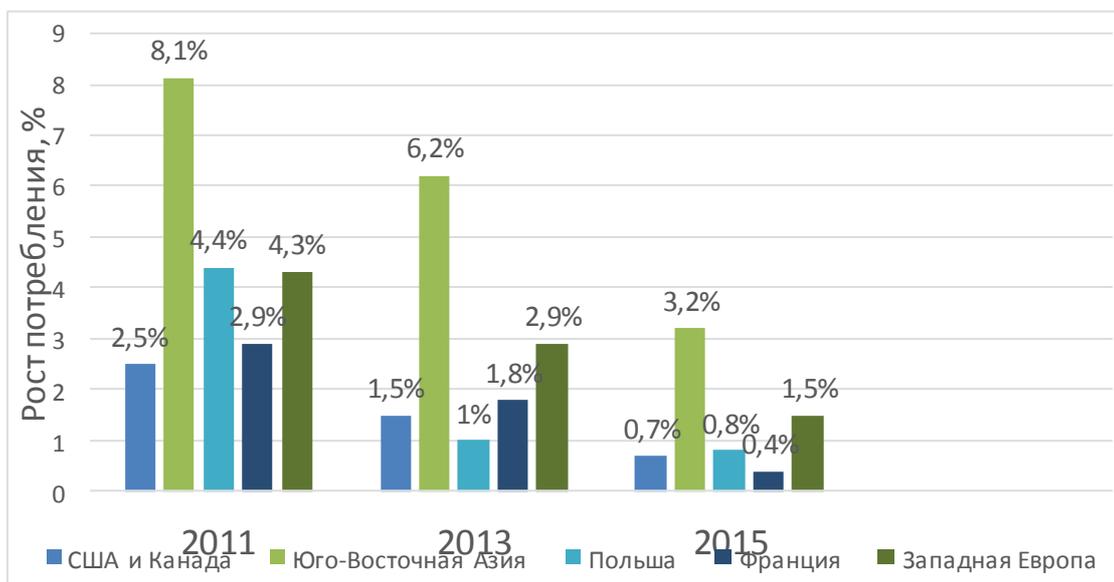


Рисунок 1 – Рост потребления тисью на мировых рынках в 2011-2015 г

Как видно из показателей, представленных на графиках, в 2015 г. рост потребления продукции тисью замедлился во всех реги-

онах мира, однако эксперты говорят о сугубо о цикличности данного процесса. Подобное спад потребления санитарно-гигиенической продукции был в 2008-2009 годах. Уже существует развернутый прогноз авторитетных специалистов об увеличении темпов роста производства санитарно-гигиенических видов бумаги и значительное расширение ассортимента выпускаемой продукции [1].

**Таблица 1 – Распределение на мировом рынке долей по основным видам тисью продукции за 2011-2015 г, %**

| Вид продукции                         | 2011   | 2013 | 2015 |
|---------------------------------------|--------|------|------|
| Туалетная бумага                      | 49,0 % | 48,5 | 48,1 |
| Бумажные полотенца                    | 12,0   | 11,5 | 11,4 |
| Салфетки общего назначения            | 14,0   | 14,0 | 13,5 |
| Влажные салфетки                      | 10,5   | 11,0 | 11,9 |
| Бумажные скатерти                     | 4,0    | 4,0  | 3,8  |
| Одноразовые носовые платки            | 5,0    | 6,0  | 6,2  |
| Прочие товары медицинского назначения | 5,5    | 5,0  | 5,1  |

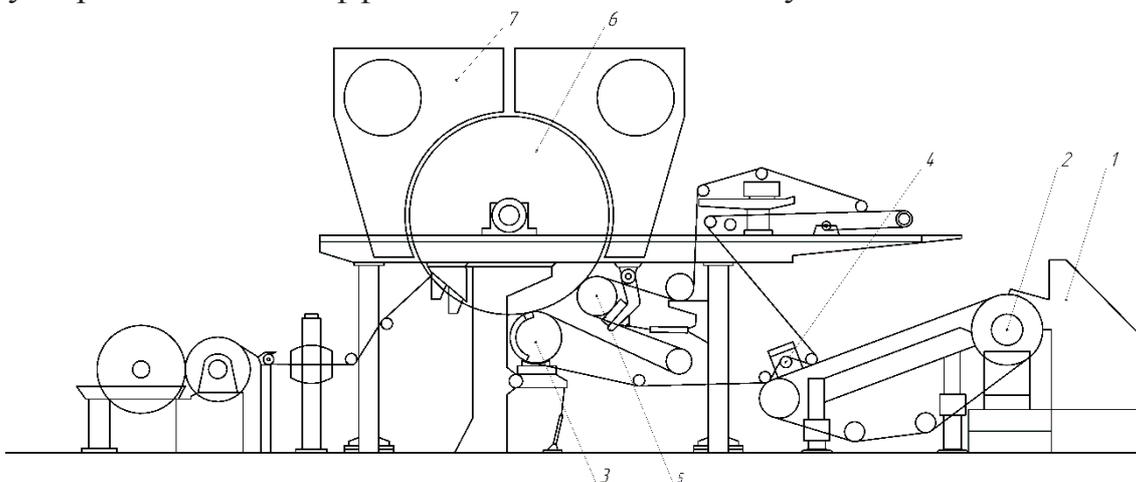
Бумага тисью производится на специализированных бумагоделательных машинах. Особенностью данных машин является сушильная часть, которая она представлена одним очень массивным и габаритным цилиндром, называемым Янки цилиндром, укрытым «сушильным колпаком». Бумагоделательные машины тисью разделяются по характеру формирующей части. Они бывают плоскосеточные, или с крэшент формером.

У плоскосеточных машин тисью мокрая часть состоит из сетки мокрых и сухих отсасывающих ящиков, гидропланок и гауч вала. При напуске массы на сетку вода проваливается под сетку, для повышения качества обезвоживания под сеткой устанавливаются отсасывающие ящики, которые при помощи вакуума «высасывают» воду [2].

Также могут быть установлены гидропланки. Принцип их действия заключается в создании вакуума в зоне контакта сетки и поверхности гидропланок, это обусловлено особенностью формы планок и гидродинамической разностью, возникающей при движении сетки. Последним обезвоживающим элементов является гауч-вал, который также оснащен вакуум насосом.

Также довольно интересным оборудованием является БДМ с наклонным сеточным столом. Сеточная часть изготовлена как наклонная сетка с отсасывающим грудным валом и гидравлическим напорным ящиком. Это исполнение применяется главным образом при низкой концентрации массы в напорном ящике (0,1 %). Съем бумаги с сеточной части в прессовую осуществляется при помощи передаточного устройства типа

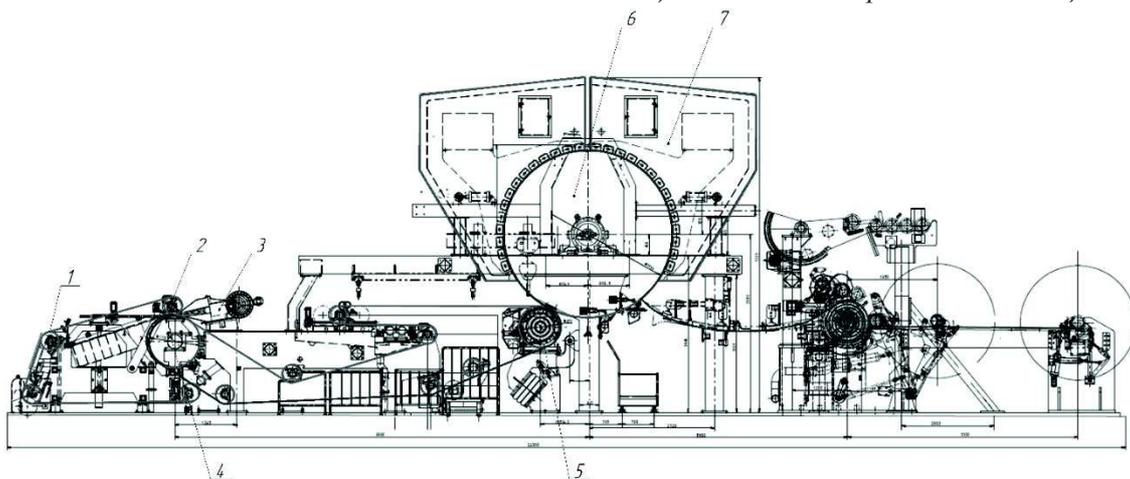
«mini Pick-up». Прессовая часть состоит из двух валов на Янки-цилиндре. Основным достоинством такого расположения сеточной части является ускоренное и более эффективное обезвоживания бумажного полотна.



1 - напорный ящик; 2 - отсасывающий грудной вал;  
3 - отсасывающий гауч-вал; 4 - передаточное устройство;  
5 - прессовый вал; 6 - Янки-цилиндр; 7 - сушильный колпак  
**Рисунок 2 – БДМ тисью с наклонным сеточным столом**

Для производства бумаги санитарно-гигиенического назначения наиболее распространены машины тисью оснащенные крешент формером. Крешент-формер состоит из напорного ящика, сетки и прессового сукна. В этой части происходит формование бумажного полотна. Из гидравлического напорного происходит впрыск массы между сукном и сеткой в промежутке между формирующим валом и грудным валом. Движение сетки происходит с помощью сетководущих валов, а движение сукна – с помощью сукноведущих валиков. Бумага, пройдя отсасывающий пресс, захватывается янки-цилиндром. Процесс обезвоживания бумажного полотна на отсасывающем прессе происходит за счет механического эффекта прессы и вакуума. Здесь заканчивается мокрая часть. [2]

Сухая часть состоит из янки-цилиндра, разогреваемого изнутри насыщенным паром, и сушильного колпака. При влажности 55–65% бумажное полотно передается на поверхность сушильного цилиндра (Янки-цилиндра) и интенсивно высыхает за счет тепла, передаваемого от цилиндра, и потоков горячего воздуха в колпаке скоростной суши. Бумага отрывается от янки-цилиндра шаберным лезвием крепирующего шабера, в результате чего происходит крепирование бумажного полотна. Влажность бумажного полотна при сходе с поверхности сушильного цилиндра составляет 4–8%.



- 1 - сукно-ведущие валики; 2 - формующий вал;  
3 - напускное устройство; 4 - грудной вал;  
5 - прессовый вал; 6 - Янки-цилиндр; 7 - сушильный колпак

**Рисунок 3 – БДМ тисью с крешент-формером**

Сушильный колпак предназначен для разогрева воздуха и устранения влажности, возникающей во время просушки бумаги на янки-цилиндре. Он состоит из вентилятора для рециркуляции воздуха, вентилятора для удаления испарений из колпака, экономайзера для рекуперации части тепла из испарений и передачи его воздуху, входящему в газовую горелку, и вентилятора, подающего свежий воздух. Существует огромное количество вариаций размещения прессовых валов и обезвоживающих элементов, что позволяет интенсифицировать процесс формования полотна и улучшить качество бумаги.

На современном этапе развития, учитывая увеличение спроса и потребностей покупателей в продукции санитарно-гигиенического назначения, исследования с целью улучшения качества бумаги данного типа можно уверенно сказать, что развитие производства бумаги тисью будет расти стабильно и динамично.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бондаренко, А.И. Тенденции развития производства санитарно-гигиенических средств / А.И. Бондаренко, А.Е. Шварц // Целлюлоза. Бумага. Картон., 2015. – №582. – С. 34-38.

2. Чичаев, В.А. Оборудование целлюлозно-бумажного производства / В.А. Чичаев. – М.: Лесная промышленность, 1981. – 287 с.

## **ВЛИЯНИЕ ПИЩЕВЫХ ЖИРОВ НА СВОЙСТВА КОРПУСОВ КОНФЕТ**

Конфеты на основе кондитерского жира – кондитерские изделия, изготовленные из сахара и жира, с добавлением или без добавления других пищевых ингредиентов с массовой долей жира не менее 18%. Конфетная масса – полуфабрикат, полученный в результате смешивания используемых компонентов (сахар, какао-порошок, арахис и др.), а корпус конфет – это конфетная масса определенной формы и размера. Цель работы заключалась в исследовании влияния вида пищевых жиров на свойства корпусов конфет.

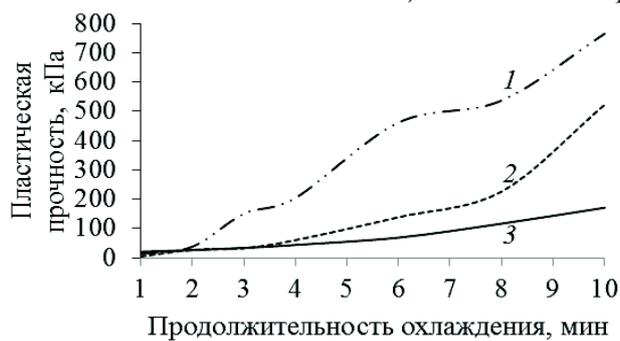
В качестве основного жирового сырья при получении шоколадных изделий используют масло какао. Это – наиболее дорогостоящий ингредиент, природный жир, и его состав и свойства значительно изменяются в зависимости от сорта какао-бобов, что влияет на стабильность свойств масла какао и показатели качества шоколадных изделий. В связи с этим разработаны альтернативы масла какао. В качестве объектов исследования для использования в составе конфет выбраны пищевые жиры:

– «Эконд 1402-36» – универсальный жир для конфетных масс, термоустойчивый, может использоваться в зимний и летний периоды; содержание твердых триглицеридов при 20°C составляет 52–67%;

– «Oilprime 1003-32» – универсальный продукт, который можно использовать для всего ассортимента хлебобулочных и кондитерских изделий, в том числе жировых начинок для вафельной продукции.

При получении корпусов конфет в их составе изменяли только используемый жир, а количество жира, а также вид и количество других ингредиентов были одинаковыми. Определение свойств корпусов конфет проводили с использованием текстурного анализатора «Brookfield CT3-10000».

Конфетная масса обладает пластичными свойствами и для нее характерна определенная структура. Изучение влияния вида жира на процесс структурообразования конфетных корпусов осуществляли путем определения изменения их пластической прочности. Пластическая прочность характеризует продолжительность процесса структурообразования конфетных корпусов и потребительские свойства готовых изделий. Динамика изменения пластической прочности полученных корпусов конфет представлена на рисунке 1.



Пищевые жиры: 1 – масло какао; 2 – «Эконд 1402-36», 3 – «Oilprime 1003-32»

**Рисунок 1 – Изменение пластической прочности корпусов конфет в зависимости от времени их охлаждения**

Как видно из рисунка 1, при увеличении продолжительности охлаждения в процессе структурообразования триглицеридов жира пластическая прочность конфетных корпусов увеличивается. Наиболее быстро процесс протекает в образце, содержащем масло какао. Пластическая прочность для проведения дальнейших технологических процессов получения конфет должна составлять 100–120 кПа. Значение показателя в 100 кПа достигается при использовании жира «Эконд 1402-36» после 5 мин, масла какао – после 2,6 мин, а жира «Oilprime 1003-32» – после 7,4 мин охлаждения корпусов конфет.

Было определено влияние вида используемого жира на твердость корпусов конфет после 3–29 суток изготовления, которую оценивали по усилию, необходимому для погружения в них индентора (цилиндра) текстурного анализатора. Показатель косвенно характеризует органолептическую характеристику «Твердость укуса», обуславливающую потребительские свойства продукта (таблица 1).

**Таблица 1 – Твердость корпусов конфет**

| Вид жира, используемого для получения корпусов конфет | Усилие погружения индентера (Н) при хранении корпусов конфет после изготовления, суток |      |      |      |      |
|---|--|------|------|------|------|
|   | 3  | 10   | 16   | 22   | 29   |
| Масло какао   | 22,8   | 29,8 | 31,0 | 35,6 | 35,8 |
| «Oilprime 1003-32»                                    | 0,9  | 1,8  | 2,1  | 2,5  | 2,5  |
| «Эконд 1402-36»                                       | 4,1  | 8,9  | 10,0 | 10,4 | 11,2 |

Для всех полученных корпусов конфет, усилие, необходимое для погружения индентора (цилиндра), повышается с увеличением продолжительности их хранения. При этом наибольшие изменения показателя происходят в течение 10 суток хранения корпусов. Для корпусов конфет полученных на основе жиров «Эконд 1402-36» и «Oilprime 1003-32» в течение 29 суток твердость увеличилась в 2,7 и 2,8 раза соответственно, а для корпусов с маслом какао – в 1,6 раза. Однако корпуса конфет с маслом какао имеют твердость, которая в несколько раз превышает показатель корпусов с другими жирами.

Конфеты на основе кондитерских жиров в процессе хранения переходят из пластичного в твердое хрупкое состояние. Было исследовано влияние вида жира и продолжительности хранения конфетных корпусов на предел их прочности, который косвенно характеризует органолептическую характеристику «Хрупкость». Предел прочности определяется наибольшим (предельным) статическим напряжением сдвига, по достижении которого нарушается целостность материала: появляются трещины или происходит излом. Определение показателя осуществляли на текстурном анализаторе «Brookfield СТ3-10000». Полученные результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Значения предела прочности корпусов конфет**

| Вид жира, используемого для получения корпусов конфет | Предел прочности (кПа) при продолжительности хранения, суток |        |        |        |        |
|---|--|--------|--------|--------|--------|
|   | 3  | 10     | 16     | 22     | 29     |
| Масло какао   | 359,5  | 1266,4 | 1749,0 | 2398,5 | 1683,0 |
| «Oilprime »   | 29,8   | 56,9   | 70,4   | 76,8   | 55,3   |
| «Эконд»   | 96,4   | 186,8  | 204,3  | 264,7  | 227,4  |

Из таблицы 2 видно, что с увеличением продолжительности хранения от 3 до 22 суток предел твердости образцов возрастает в несколько раз. Наиболее высокие значения показателя характерны для корпусов конфет, полученных с использованием масла какао, т.е. данные образцы являются наиболее хрупкими. Дальнейшее увеличение продолжительности хранения корпусов конфет до 29 суток приводит к снижению показателя у всех полученных образцов, что свидетельствует о снижении их хрупкости и увеличении пластичности.

Была проанализирована также массовая доля влаги в корпусах конфет в течение 3–29 суток их хранения, показатель определяли в соответствии с ГОСТ 5900-73. Анализ показал, что корпуса конфет на основе какао масла и жира «Oilprime 1003-32» после 22 суток хранения начали терять влагу, т.е. начали черстветь, а содержание влаги в образце на основе жира «Эконд 1402-36» не изменилось. Это значит, что данный продукт будет сохранять свои свойства на протяжении более длительного периода хранения.

Таким образом, на основе проведенных исследований можно сделать вывод, что для получения конфет вместо масла какао более целесообразно использовать жир «Эконд 1402-36», поскольку он обеспечивает лучшие показатели качества конфетных корпусов по сравнению с жиром «Oilprime 1003-32».

УДК 661.185:544.77

Студ. И. О. Бруцкая

Науч. рук. доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ АНИОННОГО ПАВ

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) в зависимости от заряда полярной группы подразделяют на анионные, катионные, амфотерные и неионогенные. В составе гигиенических моющих средств в качестве основных компонентов используют анионные ПАВ, поскольку для них характерны высокая пенообразующая способность и хорошие моющие свойства [1]. При производстве косметических продуктов применяют препараты ПАВ, состоящие из нескольких поверхностно-активных ингредиентов, содержащие в своем составе примеси, что влияет как на свойства ПАВ, так и на свойства продукции. Изучение свойств препаратов ПАВ важно для правильного выбора их расхода при разработке композиций косметических средств.

Целью работы являлось изучение пенообразования в водных растворах препарата ПАВ на основе лаурет сульфата натрия (ASCO 24-2/70). Основные характеристики препарата приведены в таблице 1.

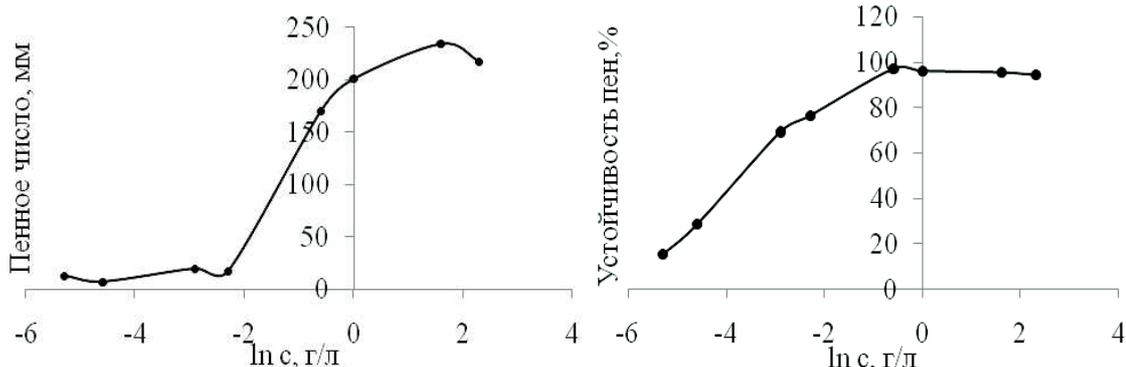
**Таблица 1 – Характеристики препарата ПАВ**

| Наименование показателя                                  | Значение показателя                      |
|--|--|
| Внешний вид  | прозрачная текучая гелеобразная жидкость |
| Содержание ПАВ, %  | 69,33                                    |
| Содержание неорганических сульфатов, %                   | 0,89                                     |
| Содержание не сульфированных органических компонентов, % | 0,42                                     |
| Значение pH 5%-ного раствора (25°C)                      | 7,28                                     |

Исследованию подвергали водные растворы с концентрацией ПАВ 0,005–10,00 г/л. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду, чтобы исключить влияние солей жесткости. Исследования проводили на приборе Росс-Майлса. Оценку пенообразующей способности растворов проводили на основании анализа пенного числа и устойчивости полученных пен, которые определяли в соответствии с методикой, приведенной в [2]. Полученные данные представлены на рисунках 1 и 2.

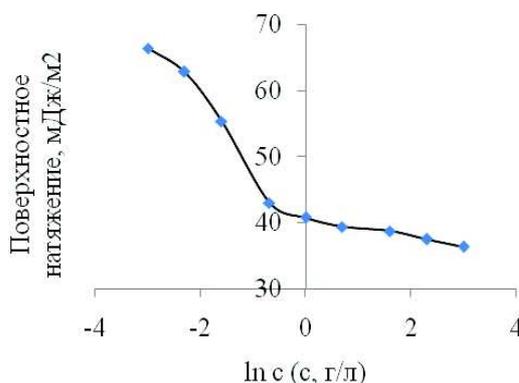
Из представленных данных видно, что при увеличении концентрации ПАВ повышается как пенное число, так и стабильность полученных пен. Максимальные значения показателей достигнуты при

концентрации ПАВ: пенное число – 5,0 г/л ( $\ln c=2,3$ ), устойчивость пен – 0,5 г/л ( $\ln c=-0,7$ ). Повышение пенообразования связано с увеличением числа поверхностно-активных компонентов, которые адсорбируются на поверхности раздела фаз и снижают поверхностное натяжение раствора. Это подтверждают данные по изучению поверхностного натяжения растворов в зависимости от концентрации ПАВ (рисунок 3).



**Рисунок 1 – Зависимость пенного числа от концентрации ПАВ**

**Рисунок 2 – Зависимость устойчивости пен от концентрации ПАВ**



**Рисунок 3 – Зависимость поверхностного натяжения от концентрации ПАВ в растворе**

Превышение указанных концентраций ПАВ в системе практически не влияет на устойчивость пен и приводит к некоторому снижению пенообразующей способности. Это объясняется тем, что растворы в данном диапазоне концентраций являются мицеллярными, что подтверждается данными рисунка 3. Известно, что в области критической концентрации мицеллообразования завершается формирование адсорбционного слоя, он приобретает максимальную механическую прочность, и процесс диффузии поверхностно-активных частиц в поверхностный слой затрудняется [3]. Некоторое снижение пенообразования можно объяснить явлением поверхностного мицеллообразования (на поверхности раздела фаз возникают участки с различной тол-

щиной адсорбционного слоя и различной плотностью упаковки молекул). По требованиям, предъявляемыми к гигиеническим моющим средствам в соответствии с СТБ 1675-2006 [4], пенное число моющих средств должно составлять не менее 100–145 мм, а устойчивость пен – не ниже 80%. Как показали исследования, для обеспечения данных показателей концентрация исследуемого ПАВ в растворе должна быть не менее 0,5 г/л.

На основе препарата ПАВ ASCO 24-2/70 был предложен состав геля для душа, содержащий также дополнительные ПАВ (монопальмитат сахарозы, бетаин), биологически активные компоненты (молочко пшеницы, витамин Е), загустители (гидроксипропилтримониумхлорид гуара, поваренная соль), консервант, краситель, отдушку и воду дистиллированную. В лабораторных условиях получен образец геля для душа и проанализирован по основным органолептическим и физико-химическим показателям. Полученный образец представлял собой полупрозрачную вязкую жидкость с характерным запахом использованной отдушки. Основные физико-химические показатели образца приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Физико-химические показатели геля для душа**

| Наименование показателя | Значение показателя |                                |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
|                         | полученного образца | в соответствии с СТБ 1675-2006 |
| Пенное число, мм        | 186                 | не менее 145                   |
| Устойчивость пены, %    | 97,8                | не менее 80                    |
| Значение pH             | 6,7                 | 5,0–8,5                        |

Представленные данные свидетельствуют о соответствии полученного образца косметического средства требованиям СТБ 1675-2006 «Изделия гигиенические моющие. Технические условия».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ланге, К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ применения / К.Р. Ланге; под науч. ред. Л.П. Зайченко. – СПб.: Профессия, 2004. – 240 с.
2. Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. – Введ. 02.06.1977; продл. 29.06.1984. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
3. Тихомиров, В.К. Пены: теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1983. – 282 с.
4. Изделия косметические гигиенические моющие. Технические условия: СТБ 1675-2006. – Введ. 01.07.2007. – Минск: Гостандарт Республики Беларусь, 2007. – 6 с.

УДК 676.064.2

Студ. И. Д. Зайцева, магистрант А. Д. Воробьев  
Науч. рук-ли: прф. Н. В. Черная, доц. Н. В. Жолнерович  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

**ПРИМЕНЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ВСПОМОГАТЕЛЬНЫХ  
ВЕЩЕСТВ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ  
СВОЙСТВ КАРТОНА ДЛЯ ПЛОСКИХ СЛОЕВ  
ГОФРИРОВАННОГО КАРТОНА**

Гофрокартон является самым распространённым материалом для создания картонно-бумажной упаковки. Наиболее высокая конкуренция на рынке продукции из гофрокартона наблюдается в сегменте гофроящиков. Этот сегмент характеризуется, с одной стороны, большой емкостью и насыщением, с другой наличием значительного количества крупных и, особенно, мелких предприятий, способных выпускать соответствующую продукцию. Одним из существенных недостатков гофрированного картона является недостаточная влагопрочность. Это значительно сужает сферу его применения в тех случаях, когда требуется сохранение прочности упаковки в условиях повышенной влажности. Между тем опыт зарубежных стран показывает, что именно использование тары из влагопрочного гофрокартона и картона с защитными свойствами наиболее эффективно, поскольку при этом значительно расширяется область применения и обеспечивается экономия материальных ресурсов для ее изготовления [1].

Эффективным способом повышения влагопрочности является применение в массе влагопрочных смол. Их действие обусловлено тем, что они вызывают нереверсируемые изменения в физических свойствах бумаги – её прочности в сухом состоянии и стойкости к воде – а не просто улучшают ее качество [2]. Интерес представляют продукты на основе полиамидаминов, а именно Kumene XRV20 и Kumene 217LX.

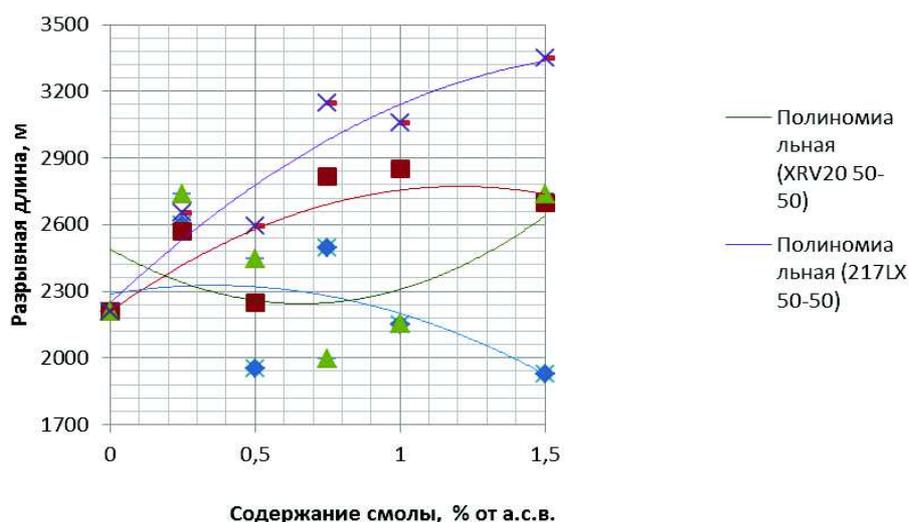
Для изучения влияния исследуемых влагопрочных смол на эксплуатационные свойства картона для плоских слоев гофрированного картона в лабораторных условиях была составлена композиция из волокнистых полуфабрикатов и химикатов, представленная в таблице 1.

Степень помола волокнистых полуфабрикатов составляла 30°ШР. При составлении композиции соблюдали следующую последовательность дозирования химикатов: проклеивающее вещество (канифольный клей марки ТМ), электролит (сульфат алюминия технический), исследуемая влагопрочная смола.

**Таблица 1 – Композиция картонной массы для изготовления картона для плоских слоев гофрированного картона**

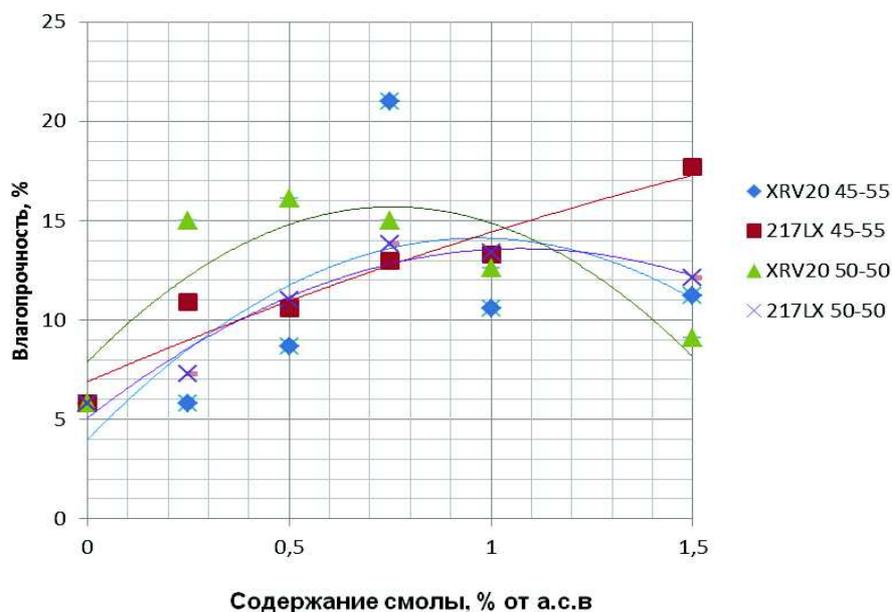
| Наименование компонента  | Значение показателя |           |
|--|---------------------|-----------|
|  | Вариант 1           | Вариант 2 |
| Целлюлоза сульфитная небеленая, %                              | 55                  | 50        |
| Макулатура, %  | 45                  | 50        |
| Канифольный клей, кг/т   | 5                   |           |
| Электролит, кг/т   | 35                  |           |
| Влагопрочная смола, % от а.с.в.<br>(Кумене XR20. Кумене 217LX) | 0–1,5               |           |

Изготовление образцов бумаги осуществляли на листоотливном аппарате по стандартной методике. Полученные образцы картона массой  $125 \text{ г/м}^2$  подвергали испытаниям с целью определения разрывной длины и влагопрочности. Полученные результаты изменения физико-механических и гидрофобных свойств образцов представлены на рисунках 1–2.



**Рисунок 1 – Изменение разрывной длины образцов картона в зависимости от вида и содержания влагопрочных смол в композиции бумажной массы**

Как видно, эффективность применения смол зависит от соотношения волокнистых полуфабрикатов в композиции бумажной массы и от вида применяемого химиката. При увеличении содержания в композиции вторичного волокна разрывная длина образцов картона снижается, что обусловлено пониженными бумагообразующими свойствами макулатурных волокон.



**Рисунок 2 – Изменение влагостойкости образцов картона в зависимости от вида и содержания влагостойких смол в композиции бумажной массы**

На основании полученных данных, можно сделать вывод о том, что при добавлении влагостойкой смолы марки Кумене 217LX в количестве 0,75% от а.с.в., разрывная длина и влагостойкость образцов картона составляет 2815 м и 13,0%. Однако важно отметить, что при использовании влагостойких смол могут возникать трудности при переработке сухого оборотного брака. По этой причине увеличение содержания влагостойких смол в композиции бумажной массы, способствующее значительному повышению влагостойкости выпускаемой продукции (более 18%) не целесообразно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мишурина, О. А. Перспективы использования влагостойкого картона и гофрокартона на рынке упаковочных материалов / О. А. Мишурина, Э. Р. Муллина, К. В. Жерякова, Н. Д. Корниенко, Ю.С. Федорова // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований, 2015. – №6. – С. 203–205.

2. Иванов, С.Н. Технология бумаги / С.Н. Иванов. – М.: Лесная промышленность, 1970. – 700 с.

УДК 665.112

Студ. А. В. Лиходиевский

Науч. рук. доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МАСЛЯНОГО ЭКСТРАКТА ГВОЗДИКИ**

При производстве косметических и лекарственных средств важное значение имеют экстракты, содержащие в качестве биологически активных веществ (БАВ) липофильные компоненты. Перспективными источниками липофильных БАВ являются масляные экстракты, содержащие активные компоненты, как растительного сырья, так и экстрагента (масла) [1]. Они являются составной частью ряда массажных и регенерационных масел, кремов, бальзамов, мазей.

В процессе хранения масляные экстракты подвергаются окислению, что сопровождается глубокими изменениями и разрушением БАВ [2]. Поэтому исследования в данном направлении представляют научный и практический интерес.

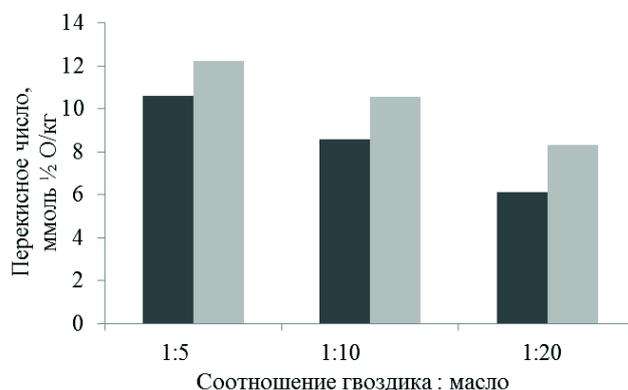
Цель данной работы заключалась в исследовании влияния условий экстрагирования и продолжительности старения на свойства масляного экстракта гвоздики.

Для получения масляного экстракта использовали пряность гвоздику, т.к. она содержит богатый комплекс витаминов (витамины группы В, витамины Е, С и К), много полезных минералов (калий, кальций, натрий, магний, медь, селен, цинк и др) и другие активные компоненты [3]. В качестве экстрагента использовали подсолнечное масло рафинированное дезодорированное.

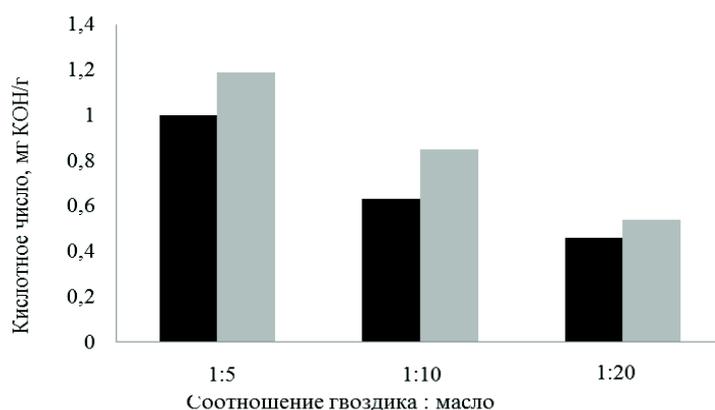
Получение масляных экстрактов проводили горячим (на водяной бане при 45–50<sup>0</sup>С) и холодным (настаивание в течении 7 суток при комнатной температуре) способами. Соотношение гвоздика : подсолнечное масло было подобрано на основании литературных данных и в обоих случаях составляло 1:5, 1:10, 1:20. После получения экстракты отделяли от растительного сырья и анализировали по основным органолептическим и физико-химическим показателям.

Анализ показал, что, по сравнению с исходным подсолнечным маслом, экстракты приобрели зеленоватый оттенок, а также легкий аромат и привкус гвоздики, что свидетельствует о переходе экстрактивных веществ растительного сырья в экстракт. Это больше проявилось в образцах, полученных горячим способом и при большем количестве гвоздики, взятом для экстрагирования (соотношение гвоздика и масла 1 : 5). Влияние условий экстрагирования на перекисное и кис-

лотное числа экстракта гвоздики, характеризующие накопление к системе продуктов окисления, представлено на рисунках 1 и 2. Показатели определяли в соответствии с методикой, приведенной в [4].



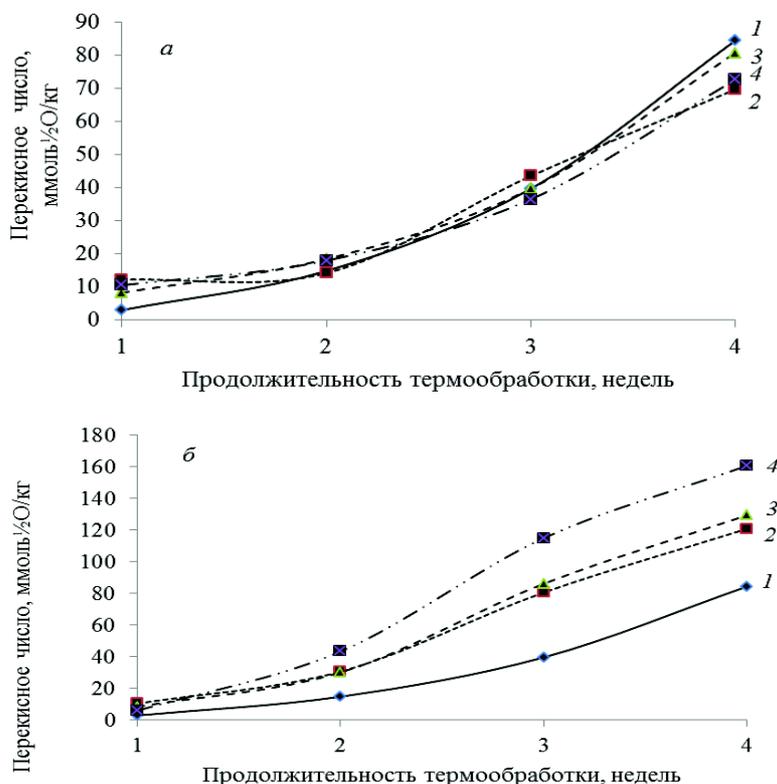
Способ получения экстракта: ■ – холодный; □ – горячий  
**Рисунок 1 – Влияние условий получения на перекисное число масляного экстракта гвоздики**



Способ получения экстракта: ■ – холодный; □ – горячий  
**Рисунок 2 – Влияние условий получения на кислотное число масляного экстракта гвоздики**

Эксперимент показал, что перекисное и кислотное числа масляного экстракта гвоздики зависят как от способа получения экстракта, так и от соотношения растительное сырье : экстрагент. Более высокие значения показателей характерны для образцов экстракта, полученных горячим способом, что закономерно, т.к. при повышении температуры ускоряются процессы окисления триглицеридов растительных масел, а также экстракция БАВ растительного сырья, могущих повлиять на данные показатели, протекает лучше. По сравнению с исходным подсолнечным маслом перекисное и кислотное числа образцов экстракта возросли от 3,8 ммоль 1/2 O/кг и 0,21 мг КОН/г соответственно, что свидетельствует о протекании окислительных процессов при получении экстракта.

Для анализа устойчивости к окислению полученные образцы экстракта подвергали ускоренному старению, для чего их выдерживали в термостате при температуре 38–40°C в течение 4 недель. Через каждую неделю термообработки определяли перекисное и кислотное числа образцов экстракта. Зависимости перекисного числа от продолжительности термообработки приведены на рисунке 3.



1 – масло; соотношение гвоздика : масло: 2 – 1:5; 3 – 1:10; 4 – 1:20

**Рисунок 3 – Зависимость перекисного числа экстракта, полученного горячим (а) и холодным (б) способами, от продолжительности термообработки**

Как видно из представленных данных, увеличение продолжительности ускоренного старения приводит к увеличению перекисного числа, как подсолнечного масла, так и полученных экстрактов гвоздики, что свидетельствует о накоплении в системе первичных продуктов окисления. Более существенно показатель возрастает в образцах экстракта гвоздики, полученных холодным способом. Так, после 4 недель старения перекисное число данных образцов составило 120,9–160,8 ммоль  $\frac{1}{2}$  O/kg, а для экстракта полученного горячим способом – в интервале 69,2–72,7 ммоль  $\frac{1}{2}$  O/kg. Это свидетельствует о большем количестве присутствующих в горячем экстракте биологически активных веществ гвоздики и их положительном влиянии на устойчивость экстракта к окислительным процессам. Следует отметить также, что

для масляного экстракта, полученного горячим способом при соотношении гвоздика : масло 1:5, перекисное число не изменялось в течение 2 недель ускоренного старения, а для соотношении 1:10 изменялось незначительно.

Анализ кислотного числа образцов масляного экстракта показал, что данный показатель изменяется незначительно в зависимости от продолжительности старения и находится в интервале 0,46–1,13 мг КОН/г для образцов, полученных холодным способом, и 0,37–1,54 мг КОН/г для образцов, полученных горячим способом.

На основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что для получения масляного экстракта гвоздики более целесообразно использовать горячий способ при соотношении гвоздика : масло 1:10. Однако для обеспечения устойчивости полученного экстракта к окислительным процессам и увеличения продолжительности его хранения присутствующих природных антиоксидантов недостаточно и требуется дополнительное их введение в систему.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тринеева, О.В. Сравнительная характеристика растительных масел и масляных экстрактов, применяемых в фармации / О.В. Тринеева, Е.Ф. Сафонова // Химия растительного сырья. – 2003. – №4. – С.77–82.
2. Паронян, В.Х. Технология жиров и жирозаменителей / В.Х. Паронян. – М.: ДеЛи принт, 2006. – 760 с.
3. Лавренов, В.К. Современная энциклопедия лекарственных растений / В.К. Лавренов, Г.В. Лавренова. – М.: ОЛМА Медиагруп, 2007. – 275 с.
4. Лабораторный практикум по химии жиров / Н. С. Арутюнян [и др.]; под ред. Н. С. Арутюняна, Е. П. Корненой. – СПб.: ГИОРД, 2004. – 264 с.

УДК 882

Студ. Д. О. Шемет

Науч. рук. ассист. М. В. Подручный  
(кафедра философии и права, БГТУ)

## **ФИЛОСОФИЯ Ф. НИЦШЕ: МОРАЛЬ ЗА ПРЕДЕЛАМИ ДОБРА И ЗЛА**

Фридрих Ницше – один из самых известных и узнаваемых философов. В современном мире, наверное, не осталось человека, который совсем ничего не слышал об одном из титанов философской мысли, чья слава не то, что не погасает на протяжении уже больше сотни лет, а с течением времени все больше разгорается. За последние десятилетия ницшеанство стало родом интеллектуальной моды для молодежи, а Ницше – кумиром многих образованных людей. В значительной степени это явление связано с трансформацией принципов морали. Но прежде, чем преступать к разбору философии Ф. Ницше, я хочу немного рассказать о биографии и взглядах на жизнь одного из самых влиятельных философов.

Фридрих Ницше родился 15 октября 1844 г. в семье пастора. Несмотря на раннюю смерть отца (1848), глубоко поразившую мальчика, он получил хорошее воспитание с очень сильной религиозной составляющей. В детстве, восхищаясь музыкой или пением хора, он мечтательно созерцал излюбленные сюжеты, воображал пение ангелов. Но не только евангельские сюжеты, а и учение оказало на него большое влияние: такие понятия, как целомудрие, духовная чистота сильно трогали его сердце. Любопытно, что один из самых жёстких критиков христианства в своей молодости писал красивые стихи, которые прославляли христианские идеалы: любовь, сострадание, терпимость.

Для многих, Ницше является именно таким «аморалистом», жизнерадостно избирающим зло вместо добра и убежденный в том, что никто не вправе потребовать у него за это отчета. На самом же деле, как мы видим, этот образ гораздо глубже и сложнее. Но Ницше, по крайней мере в какие-то моменты своей жизни, хотел бы видеть себя тем кумиром, которым он стал. Основной мотив – героизм человека, не боящегося остаться в полном одиночестве по мере того, как все человеческое отвергается им и предается посмеянию. Преодоление страха перед одиночеством является одним из наиболее убедительных показателей величия: не случайно же пустынные становились путеводными звездами для многих поколений, на целые века. Ницше, не имевший семьи, не признававший ценностей общества, хотел быть

своего рода «пустынником» философии. Более того, он желал выйти из «пустыни» подобно пророку, чтобы возвестить новую эру – эру сверхчеловека. Поэтому в самом удачном своем произведении он вкладывает свои идеи в уста пророка, но правда не христианского, а персидского Заратустры.

Почитатели Ницше именно таким себе его и представляют: подобным доктору Фаусту, который силой (хотя и с помощью дьявола) вырывает у природы все ее тайны. Здесь центральным идеалом является свобода, не признающая Бога. Он предполагает новую религиозную веру – веру человека в свои собственные силы, и новое религиозное поклонение – «сверхчеловеку».

Основной подспудный мотив творчества Фридриха Ницше, и особенно его философии, главный двигатель и, вместе с тем, угроза его жизни – это таинственная сила, которая действовала через него, как через гения, но вместе с тем сама по себе, и Ницше создавал это. Иногда он боялся ее, чаще – гордился ей, как своим высшим отличием от «простых смертных». Из этого следует, что идеал полной свободы, самодостаточности есть неверная интерпретация устремлений философа. Действительно, с тех пор как Ницше потерял веру в Бога, он уже не находил для себя идеала, которому бы мог поклониться: каждый новый идеал оказывался фальшивым, и все свое творчество он посвятил, фактически, разоблачению идеалов – общественного блага, морали, гуманизма, самостоятельности, рассудка, научной объективности и мн. др. Это была радикальная «переоценка ценностей», но не с целью отказа от всех ценностей вообще, а с целью создания новых ценностей.

Кто же должен был создать эти новые ценности? Сам Ницше писал о себе: «Я один из тех, которые диктуют ценности на тысячи лет» [1]. Ответ на этот вопрос – может быть, главная цель Ницше как философа, который отрицал Бога и искал Ему замену. Он нашел ее, как ему казалось, в идее прогресса. Человечество, в согласии с теорией Дарвина, оказывается само лишь промежуточным видом: ему, в ходе естественного отбора (борьбы сильных особей со слабыми), предстоит еще стать сверх-человечеством. Отсюда видно, как несправедливо называть Ницше гуманистом. По его убеждению, человек есть лишь то, что должно быть преодолено. «Человек – это канат, натянутый между животным и сверхчеловеком, – канат над пропастью. В человеке ценно то, что он мост, а не цель» [2]. Но миллионы людей вообще не пытаются подняться вверх из-за вполне понятного страха: с того момента, когда вы начинаете подниматься, возникает

возможность сорваться вниз, упасть. Маленький неверный шаг... а ужасная пропасть совсем рядом. Человек может стать много хуже любого животного.

Но также Человек может превзойти даже богов, ибо все боги выдуманы людьми. Он может достичь гораздо более величественной реальности, чем его вымыслы – и в этом его высота.

Подведем итог. Ницше не имеет прямого отношения к тому, каким образом были интерпретированы его идеи не только в философии, но и в социально-политической практике. Ницше говорил в своих последних работах о том, какие катаклизмы ждут людей в наступающем веке. Он предвидел возникновение тоталитарных систем, однако, не предупреждал о них, но сам был виртуозным искусителем. Хотя это и не говорит о том, что Ницше радовался бы возникновению, например, фашистской диктатуры. Скорее всего, он бы не смог жить, окруженный столькими запретами. Он любил свободу и не любил «этих новейших спекулянтов идеализма, которые нынче закатывают глаза на христианско-обывательский лад и пытаются путем нестерпимо наглого злоупотребления дешевым агитационным средством, моральной попой, возбудить все элементы рогатого скота в народе» [3]. Разумеется, существует ответственность мыслителей за свои идеи. Но допустимо ли смешивать ее с ответственностью за дела? Любая новая политическая система предполагает значительное перекраивание прошлого, при котором любые учения, вплоть до античной философии могут превратиться в оружие для избития политического противника. Однако за толкование ответственность несет прежде всего интерпретатор. Тем более, что в случае Ницше с его афористической манерой изложения не требовалось излишнего умственного напряжения, чтобы свести всю труднейшую для понимания глубину его философии броским лозунгом вроде «морали господ и морали рабов», «грядущего сверхчеловека».

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ницше, Ф. В. Так говорил Заратустра. М.: Эксмо-Пресс, 2015. – С. 170-174.
2. Ницше, Ф. В. По ту сторону добра и зла. Прелюдия к философии будущего. М.: Эксмо-Пресс, 2015. – С. 26, 107-109.
3. Ницше, Ф. В. Рождение трагедии, или Эллинство и пессимизм. М.: Пальмира, 2013. –С. 115–128.

УДК 159.9+316.6

Студ. М. С. Землянская  
Науч. рук. ассист. М. В. Подручный  
(кафедра философии и права БГТУ)

## **СОЦИАЛЬНО-ПСИХОЛОГИЧЕСКИЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ПЕРВОГО ВПЕЧАТЛЕНИЯ**

**Введение.** Человек не может жить обособленно. На протяжении всей своей жизни мы вступаем в контакт с окружающими нас людьми, формируем межличностные взаимоотношения, целые группы людей образуют связи между собой и таким образом каждый из нас оказывается субъектом бесчисленных и многообразных отношений. То, как мы относимся к собеседнику, какие отношения с ним формируем, чаще всего зависит от того, как мы воспринимаем и оцениваем партнера по общению. Человек, вступая в контакт, оценивает каждого собеседника, как по внешнему виду, так и по поведению. В результате сделанной оценки формируется определенное отношение к собеседнику, и делаются отдельные выводы о его внутренних психологических свойствах. Данный механизм восприятия одним человеком другого является неременной составной частью общения и относится к социальной перцепции. Понятие социальная перцепция было впервые введено Дж. Брунером в 1947 году, когда был разработан новый взгляд на восприятие человека человеком.

**Основная часть.** Социальную перцепцию определяют, как восприятие внешних признаков человека, сопоставление их с его личностными характеристиками, толкование и прогнозирование на этом основании его действий и поступков [1]. Таким образом, в социальной перцепции непременно присутствует оценка другого человека, и выработка в зависимости от этой оценки и произведенного объектом впечатления определенного отношения в эмоциональном и поведенческом аспекте. Этот процесс познания одним человеком другого, оценивание его и формирование определенного отношения является неотъемлемой частью человеческого общения и может быть условно назван перцептивной стороной общения.

Изучение перцепции показывает, что можно выделить ряд универсальных психологических механизмов, обеспечивающих сам процесс восприятия и оценки другого человека и позволяющих осуществлять переход от внешне воспринимаемого к оценке, отношению и прогнозу.

Основными механизмами познания другого человека в процессе общения являются идентификация, эмпатия и рефлексия [2].

Идентификация (от лат. – тождественность) отражает простой эмпирический факт, что одним из самых простых способов понимания другого человека является уподобление ему себя. Это, разумеется, не единственный способ, но в реальных ситуациях взаимодействия люди пользуются таким приемом, когда предположение о внутреннем состоянии партнера по общению строится на основе попытки поставить себя на его место.

Эмпатия (от греч. – сопереживание) – это способность к постижению эмоционального состояния другого человека в форме сопереживания. Только в этом случае имеется в виду не рациональное осмысление проблем другого человека, а, скорее, эмоциональный отклик на его проблемы. Эмоциональная природа эмпатии проявляется именно в том, что ситуация другого человека не столько продумывается, сколько прочувствуется.

Рефлексии (от лат. – обращение назад) – это осознание того, как партнер понимает меня, своеобразный удвоенный процесс зеркальных отношений друг с другом, умение посмотреть на себя со стороны глазами другого.

Исходя из анализа механизмов восприятия поведения другого человека у нас появляется возможность объяснить процесс формирования первого впечатления. На формирование первого впечатления влияют не только определенные особенности личности, которая является объектом познания, но и личностные качества познающего, воспринимающего человека: это и сформировавшиеся «эталоны», и закрепленные в сознании стереотипы, и степень уверенности человек в себе самом, и привычное его отношение к людям. Чрезвычайно важный вопрос более общего плана – вопрос о роли установки (бессознательной предрасположенности) в процессе восприятия человека человеком. Различают три типа установки на восприятие другого человека:

- позитивная – мы переоцениваем положительные качества и даем человеку большой аванс, который проявляется в неосознаваемой доверчивости;
- негативная – воспринимаются в основном отрицательные качества другого человека, что выражается в недоверчивости, подозрительности;
- адекватная – установка на то, что у каждого человека есть как положительные, так и отрицательные качества.

Описаны три наиболее типичные схемы формирования первого впечатления о человеке. Каждая схема инициируется определенным фактором, присутствующим в ситуации знакомства. Выделяют факто-

ры превосходства, привлекательности партнера и отношения к наблюдателю.

*Фактор превосходства* связан с тем, что человек, который превосходит наблюдателя по важному параметру, оценивается им гораздо выше и по остальным значимым параметрам. Иначе говоря, происходит его общая личностная переоценка. При этом, чем неувереннее чувствует себя наблюдатель в данный момент, в данной конкретной ситуации, тем меньше нужно усилий для запуска этой схемы. Так, в экстремальной ситуации люди часто готовы доверять тем, кого не стали бы слушать в спокойной обстановке.

*Фактор привлекательности* обеспечивает реализацию схемы, связанной с восприятием партнера как чрезвычайно привлекательного внешне. Ошибка, допускаемая в этом случае, состоит в том, что внешне привлекательного человека люди также склонны переоценивать по другим важным для них психологическим и социальным параметрам.

*Фактор отношения к наблюдателю* регулирует включение схемы восприятия партнера, в основе которой лежит характер отношения к наблюдателю. Ошибка восприятия в этом случае состоит в том, что людей, которые хорошо к нам относятся или разделяют какие-то важные для нас идеи, мы склонны позитивно оценивать и по другим показателям.

**Заключение.** Реальные основания для понимания другого человека по его внешности и элементам поведения действительно есть. Это достоверно установлено сейчас психологическими исследованиями. В них показано, что почти все детали внешнего облика человека могут нести информацию о его эмоциональных состояниях, отношении к окружающим его людям вообще, о его отношении к себе, о том, как он чувствует себя в общении в данной ситуации.

Вероятно, в том, что перед человеком никогда не стоит задача «просто воспринять» другого. Первое впечатление – это не самоцель. В самом деле, общение наше строится существенно различным образом в зависимости от того, с кем мы общаемся, т.е. для каждой степени превосходства, для каждой категории партнеров есть как бы разные техники общения. Особенно хорошо это видно на примере общения взрослых с маленькими детьми. Как многие взрослые не умеют разговаривать с малышами, как часто маленькие дети испытывают трудности в общении с незнакомыми взрослыми. Причина этих неуспехов - отсутствие у тех и других адекватной техники общения при таком огромном и явном превосходстве по всем параметрам. Те же

самые моменты проявляются в неудачах общения многих образованных людей с «сильными мира сего».

Выбор техники общения в каждом конкретном случае определяется характеристиками партнера. Поэтому наиболее важные в данной ситуации характеристики партнера-это те, которые позволяют его отнести к какой-то категории, группе. Именно эти характеристики и воспринимаются наиболее точно.

Опираясь на знание особенностей и механизмов восприятия людьми друг друга, можно дать некоторые рекомендации: развивать наблюдательность, обращать внимание на все особенности внешнего облика и психологического склада человека (чтобы не получилось потом: «А я и не заметил»); стремиться получить о человеке полную информацию (чтобы не домысливать); давать по возможности полную информацию о себе (чтобы не было слухов); говорить с партнером на его языке (учитывать приоритетный канал восприятия); пояснять свои действия (чтобы не было претензий и разочарований); объективно оценивать партнера и делать выводы беспристрастно [3].

Однако важно знать, что при формировании мнения о человеке на основе первого впечатления (что в нашей жизни зачастую необходимо) – первое познание не дает точного представления о человеке, и никто не застрахован от ошибок. Не следует слишком категорично судить о людях по первому впечатлению.

Таким образом, всегда восприятие любого другого одновременно и верное, и неверное, правильное и неправильное, оно более точное в отношении главных в данный момент характеристик, по которым мы строим поведение, и менее точное в отношении остальных. Однако, зная механизмы «первого впечатления» можно избежать многих ошибок восприятия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Социальная перцепция / Андреева Л. А. // Новая философская энциклопедия : в 4 т. / пред. науч.-ред. совета В. С. Стёпин. – М.: Мысль, 2010. – С. 428.
2. Организационное поведение / Громова О. Н., Латфуллин Г. Р. – СПб.: Питер, 2008. – С. 45, 49-54.
3. Бэрон Р., Брин Д. Социальная психология: ключевые идеи. – СПб.: ГринТри, 2003. – С. 78-95.

УДК 1:11/13

Студ. К. А. Сасновская  
Науч. рук. ассист. М. В. Подручный  
(кафедра философии и права БГТУ)

## **РЕФЛЕКСИЯ КАК ПРЕДМЕТ ФИЛОСОФСКОГО АНАЛИЗА**

Категория рефлексии имеет междисциплинарный статус. Определение данного явления можно обнаружить как в психологической, так и в социологической, философской и биологической литературе. Данная статья представляет собой попытку обобщения толкований данного феномена в различных исторических типах философии.

Древнегреческие философы первыми ввели понятие рефлексии в активный интеллектуальный оборот в значении самопознания человека. Сократ считал важнейшей задачей человека познание своей духовной активности в ее познавательной функции. В философии Сократа обращается внимание на гносеологический, психологический и этический аспекты проблемы рефлексии. Сократ принял призыв дельфийского Аполлона: «Познай самого себя» – как руководство к действию, прежде всего, в форме обуздания произвольной «дерзости», отклоняющей поступки человека от воли богов. Принцип самопознания понимается у Сократа как отказ от внешних космологических интуиций его предшественников-натурфилософов и обращение к внутреннему миру человека, осознающего свое божественное происхождение. В этом смысле самопознание является добродетелью, а рефлексия трактуется как категория этики (пайдейи), занимающейся исправлением искажений идеального состояния души, естественно возникающих в результате ее общения с телом. В истолковании знания как «припоминания» (анамнесис), согласно Сократу, рефлексия служит способом возвращения в глубины памяти к идеям как творящим первообразам вещей.

Платон указывал на важность самопознания в связи с воспитанием такой добродетели, как благоразумие, которое он определял, как знание самого себя. Платон продолжает гносеологическую тенденцию Сократа. Вместе с тем Платон сумел обогатить учение о рефлексии, объединив послылки космологического интуитивизма натурфилософов и сократовского дискурса, в результате чего сложилась его позитивная концепция диалектики, в которой существенную системообразующую роль играет рефлексия. Платон определяет диалектику как искусство обращения от теней к свету как подлинному источнику происхождения всех вещей. Диалектика есть вершина всех знаний, поскольку она одна способна сводить полученные другими науками результаты к

единству, рефлектируя их сущность. Символ пещеры и происходящих в ней событий является адекватной мифологической моделью действующей рефлексии – отражения света от стены пещеры и стихийно-вихревого его возвращения к своему беспредпосылочному началу, Единому Благу, захватывая при этом в свой поток и увлекая к Абсолюту душу философа, рефлектирующую не по собственному субъективному произволу, а в соответствии и в подражании (мимесисе) объективным законам и структурам распространения этого света в условиях телесного существования души.

У Аристотеля рефлексия рассматривается как качество божественного разума, который в своей чистой теоретической деятельности полагает себя в качестве предмета, и тем самым обнаруживает единство предмета знания и знания, мыслимого и мысли, их тождество.

Фактически, в античной философии отсутствует принадлежность рефлексии человеческому разуму, она не рассматривается как средство осмысления индивидуальной, личностной духовной активности.

В эпоху средневекового теоцентризма понимание рефлексии и отношение к ней начинает кардинально меняться: рефлексия рассматривалась как способность существования божественного разума, как формы ее реализации: дух познает истину поскольку возвращается к самому себе. Проблема соотношения веры и разума по-разному решалась представителями различных направлений средневековой теологии и философии, зачастую предлагавших альтернативные и конкурирующие подходы к исследованию этой темы. Так, например, Августин полагал, что наиболее достоверное знание – это знание человека о собственном бытии и сознании. Углубляясь в свое сознание, человек достигает истины заключенной в душе. Для Августина Блаженного вера есть обращение к Богу, в процессе которого преображается разум.

Мыслители Возрождения выдвинули идею человека как микрокосма, в которой в концентрированной форме возрождается все силы макрокосма. Они исходили из того, что познание природных сил есть вместе с тем и самопознание человека, и наоборот. В философии эпохи Возрождения понятие рефлексии становится одним из важнейших характеристик человеческого бытия, отражая целостность и возможности развития человека как личности, а также движение и способы его познания.

С течением времени понятие рефлексии расширилось, что было связано с одной из важнейших проблем философии Нового времени –

проблемы обоснования, источника знаний человека. Так, Декарт отождествлял рефлексию со способностью индивида сосредоточиться на содержании своих мыслей, отвлекаясь от всего внешнего, телесного. В «Метафизических размышлениях» Декарта мы находим такое истолкование, что добытое с помощью рефлексии сознание о самом себе – единственное достоверное положение – является основанием для последующих заключений о существовании бога, физических тел и так далее [1].

Философии Нового времени также принадлежит заслуга определения категории «рефлексия». Определение сформулировал Дж. Локк: «Рефлексия представляет собой отражение, отклонение как перенос осознаваемых внутренних деятельностей души в сферу божественного, разумного» [2]. Рефлексия по Д. Локку выполняет следующие функции: получение знания о внутренних деятельностях души и осознание этих деятельностей.

Таким образом, в философии Нового времени трактуется личность, как познающий субъект, которому присуще особая способность к рефлексированию. Эта способность содержит два аспекта: рефлексия как познание деятельности души есть вместе с тем и составная часть души, и механизм ее изменения.

Свой вклад в разработку проблем рефлексии внесли И. Кант, Г. Лейбниц, Г. Гегель. Критикуя различия Д. Локка, они показали, что для нас невозможно рефлексировать постоянно и явным образом над всеми нашими мыслями, иначе рефлексия происходила бы постоянно до бесконечности, не будучи в состоянии перейти к какой-нибудь новой мысли. В соответствии с концепцией Лейбница рефлексия выступает как способность монад и апперцепции к осознанию представлений своего собственного содержания, – необходимо подчеркнуть, что за таким истолкованием стоит новое видение рефлексирующей активности человеческого разума. Кант рассматривал рефлексию в связи с изучением оснований познавательной способности, и объясняет ее как неотъемлемое свойство рефлексирующей способности суждения. Если определяющая способность суждения выступает, когда под общее подводится частное, то рефлексирующая способность нужна в том случае, если дано только частное, а общее надо найти. В философии Гегеля рефлексия фактически представляет собой движущую силу развития духа. В «Феноменологии духа» Гегеля рефлексия выступает как форма само развертывания духа, как основание, позволяющее переходить от одной формы духа к другой. Таким образом, в классической немецкой философии рефлексия как бы снова «отделяется» от

бытия человека и разрабатывается как абстрактная философская категория в онтологическом и гносеологическом аспектах.

В XIX-XX веках в философии понятие рефлексии становится центральным, выражая специфику философского опыта. Философия всегда истолковывалась как рефлексия о знании, взгляд же на проблемы рефлексии выражает стремление отстоять отделение философии от предметно-чувственной деятельности, ограничить ее предмет самознанием знания. Рефлексия стала рассматриваться не только в традиционных онтологическом и гносеологическом аспектах, но и в аксиологическом, и философско-антропологическом, а также в контексте проблематики сознания и деятельности.

Для М.К. Мамардашвили смысл и основная функция философствования состоит в рефлексивном осмыслении человеком опыта своего индивидуального бытия с помощью системы категорий и по законам движения мысли, разработанных в философии [3]. Взятая в таком контексте, рефлексия антропологизируется, становится способом понимания субъектом собственного бытия и мышления, и отношения его мышления к миру внешних объектов.

Таким образом, в современной философии рефлексия является одновременно формой существования философского знания, основным методом его получения, а также средством взаимодействия с частными областями знаний. Помимо традиционной, ретроспективной функции рефлексии – критического анализа, накопленного наукой знания – активно применяется ее конструктивная, творческая функция: разработка ценностей, целей, программ и самих средств научной деятельности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Декарт, Р. Метафизические размышления. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1984. – С. 67.
2. Локк, Дж. Опыт о человеческом разумении. – М.: Ивента, 2004. – С. 56.
3. Мамардашвили, М. К. Стрела познания: набросок естественно-исторической гносеологии. — М.: Школа «Языки русской культуры», 1997. — С. 102-105.

УДК 316.4.06

Магистрант И.К. Клепацкий  
Науч. рук. д-р филос. наук проф.,  
член-корр. НАН Беларуси П.А. Водопьянов  
(кафедра философии и права БГТУ)

## **ПРИРОДА И ТИПЫ НАУЧНЫХ РЕВОЛЮЦИЙ**

История, если ее рассматривать не просто как хранилище фактов, расположенных в хронологическом порядке, могла бы стать основой для решительной перестройки тех представлений о науке, которые сложились в науке к настоящее время. Представления эти возникли главным образом на основе изучения научных достижений, изложенных в научных.

Конкуренция между различными группами научного сообщества является единственным историческим процессом, который эффективно приводит к отрицанию некоторой ранее общепринятой теории или к признанию другой.

Научные революции – это, прежде всего, перестройка оснований в науке, приводящая к перестройкам исследовательских стратегий, определяющих основания науки. Это значит, что перестраивается, кардинально меняется вся исследовательская стратегия, представления о целях научной деятельности и способах их достижения, меняется научная картина мира, философские идеи и принципы, обосновывающие цели, методы, нормы и идеалы научного исследования. В зависимости от того, какой компонент основания науки перестраивается, различают две разновидности научных революций.

1-я состоит в том, что идеалы и нормы научного исследования остаются неизменными, а картина мира перестраивается.

2-я состоит в том, что одновременно с картиной мира радикально меняются не только идеалы и нормы науки, но и ее философские основания.

Первая научная революция сопровождалась перестройкой видения физической реальности, созданием идеалов и норм классического естествознания.

Вторая научная революция, хотя и закончилась окончательным становлением классического естествознания, тем не менее, способствовала началу пересмотра идеалов и норм научного познания, сформировавшихся в период 1-й научной революции.

Третья и четвёртая научные революции привели к пересмотру всех оснований классической науки.

Подобно выбору между конкурирующими политическими институтами, выбор между конкурирующими парадигмами оказывается выбором между несовместимыми моделями разработанными в науке. Вследствие того что выбор носит определяющий характер, он не детерминирован и не может быть детерминирован просто ценностными характеристиками процедур нормальной науки. Последние зависят частично от отдельно взятой парадигмы, а эта парадигма и является как раз объектом разногласий. В случае, когда парадигмы обсуждаются на предмет выбора парадигмы, вопрос об их значении по необходимости попадает в замкнутый круг: каждая группа использует свою собственную парадигму для аргументации в защиту этой же парадигмы.

Наука при определённых условиях может развиваться полностью кумулятивным образом, причём многие учёные придерживаются убеждения, что дело обстоит именно так, а большинство все еще, вероятно, допускает, что простое накопление знания по крайней мере является идеалом, который, несомненно, осуществился бы в историческом развитии, если бы только оно так часто не искажалось человеческой субъективностью.

Однако при повторной проверке области, которую учёные уже охватили, можно предположить, что кумулятивное приобретение новшеств не только фактически случается редко, но в принципе невозможно. Устоявшиеся норма проведения исследований, являющееся кумулятивным, обязано своим успехом умению ученых постоянно отбирать проблемы, которые могут быть разрешены благодаря концептуальной и технической связи с уже существующими проблемами. Если учёные стремятся решать проблемы, поставленные существующим уровнем развития науки и техники, то это значит, что они знают, чего нужно достичь, соответственно этому они создают инструменты и направляют свое мышление на решение проблемы. Непредсказуемые новшества, новые открытия могут возникать только в той мере, в какой учения, касающиеся как возможностей его инструментов, так и природы, оказываются ошибочными. Часто важность сделанного открытия будет пропорциональна степени и силе аномалии, которая предвещала открытие. Таким образом, должен, очевидно, возникнуть конфликт между парадигмой, которая обнаруживает аномалию, и парадигмой, которая позднее делает аномалию закономерностью. Но если возникновение новых теорий вызывается необходимостью разрешения аномалий по отношению к существующим теориям в их связи с природой, тогда успешная новая теория должна допускать предсказания, которые отличаются от предсказаний, выводимых из предше-

ствующих теорий. Такого отличия могло бы и не быть, если бы обе теории были логически совместимы. В процессе своей ассимиляции вторая теория должна заменить первую.

Необходимость изменить значение установленных и общеизвестных понятий – основа революционного воздействия теории Эйнштейна. Хотя это изменение более тонкое, нежели переход от геоцентризма к гелиоцентризму, от флогистона к кислороду или от корпускул к волнам, но полученное в результате его концептуальное преобразование имеет не менее решающее значение для разрушения ранее установленной парадигмы. Именно потому, что такое преобразование не включает введения дополнительных объектов или понятий, переход от ньютоновской к эйнштейновской механике иллюстрирует с полной ясностью научную революцию как смену понятийной сетки, через которую ученые рассматривали мир.

Основания науки обеспечивают рост знания до тех пор, пока общие черты системной организации изучаемых объектов учтены в картине мира, а методы освоения этих объектов соответствуют сложившимся идеалам и нормам исследования.

Перестройка картины мира и идеалов познания требует особых идей, которые позволяют перегруппировать элементы старых представлений о реальности и процедурах её познания, элиминировать часть из них, включить новые элементы с тем, чтобы разрешить имеющиеся парадоксы и ассимилировать накопленные факты. Такие идеи формируются в сфере философского анализа познавательных ситуаций науки. Они играют роль весьма общей эвристики, обеспечивающей интенсивное развитие исследований.

В дискуссиях по проблемам научных революций в конце XX века определяется устойчивая тенденция междисциплинарного, комплексного исследования научных революций как объекта философско-методологического, историко-научного и культурологического анализа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Степин, В.С. Научная революция как выбор новых стратегий исследования. / В.С. Стёпин, В.Г. Горохов, М.А. Розов. – М.: Гардарики, 1998. – 386 с.
2. Степин, В.С. Философия науки и техники, / В.С. Стёпин, В.Г. Горохов, М.А. Розов. – М.: Гардарики, 1996. – 457с.
3. Поппер, К. Логика и рост научного знания. Избранные работы. / К. Поппер. – М.: Прогресс, 1983. – 608 с.

4. Kuhn, T. S. The Structure of Scientific Revolutions. / Т. Кун. Структура научных революций. М.: 1975. – 659 с. Перевод с английского: И. З. Налетов.

5. Шваб, К. Вторая эра машин: работа, прогресс и процветание в эпоху блестящих технологий. / К. Шваб, Э. Бринйолфссон, Э. МакАфи. – М.: W. W. Norton & Company, 2014. – 263 с.

УДК 008+321](476)

Магистрант О. М. Лапич

Науч. рук. доц., канд. филос. наук. П. М. Бурак

(кафедра философии и права, БГТУ)

### **ПРОБЛЕМЫ СОХРАНЕНИЯ И РАЗВИТИЯ БЕЛОРУССКОЙ НАЦИОНАЛЬНОЙ КУЛЬТУРЫ И ГОСУДАРСТВЕННОСТИ В «ЭПОХУ ГЛОБАЛИЗАЦИИ»**

В истории человечества современный период многие исследователи называют эпохой глобализации. Этот процесс вызвал значительные сдвиги в культуре Республики Беларусь, обострив ее проблемы. Глобализация – это исторический процесс сближения нации и народов, между которыми постепенно стираются традиционные границы.

С одной стороны, глобализация представляет собой объективный процесс формирования и последующего развития единого общемирового финансово-экономического пространства на базе новых, преимущественно компьютерных технологий. С другой стороны, «идеологи» глобализации, прежде всего США, связывают ее с процессом «размывания» национальных и культурных различий между странами, с гомогенизацией и универсализацией мира [1].

В настоящее время информационная глобализация все больше воздействует на динамику культуры. Она ускоряет процессы межкультурной коммуникации, увеличивает темпы взаимного информационного обмена между национальными культурами, привнося новые импульсы в их развитие. На основании работ отечественных и зарубежных авторов можно выделить представленные в таблице подходы к развитию культуры в условиях глобализации.

**Таблица – Глобальные тенденции в развитии культуры**

| Наименование                  | Авторы                                | Характеристика  |
|-------------------------------|---------------------------------------|---|
| 1                             | 2                                     | 3   |
| Концепция глобальной культуры | М. Арчер,<br>Р. Барнет,<br>Э. Гидденс | Понятие «глобальная культура» выражает процесс усиления взаимосвязанности и взаимозависимости постепенно утрачивающих свои этнические и национальные черты «локальных культур». |

| 1   | 2   | 3  |
|---|---|--|
| Концепция одностороннего культурного влияния  | Ф. Буэлл,<br>Д. Макквейл,<br>Г. Г. Пирогов                                | Глобализация культуры трактуется как процесс распространения стандартизированной «массовой» культуры, «нивелировки» и «вестернизации» национальных культур «по образцу» стран-лидеров.   |
| Концепция «глобальной локализации»            | К. З. Акопян,<br>У. Бек,<br>Р. Робертсон                                  | В условиях развития информационных технологий усиливается диверсификация культуры, более интенсивными становятся межкультурные взаимодействия.   |
| Концепция новых стратегий трансляции культуры | М. Делягин,<br>Д. В. Иванов,<br>М. Кастельс,<br>Дж. Къеза,<br>А. И. Уткин | Интернационализация информационных потоков создает предпосылки своеобразной «виртуализации» мира. Обостряются проблемы диспропорции в межкультурной коммуникации, возникают трудности адаптации национальных культур к современному «электронному империализму». |
| Концепция «культурной гибридизации»           | Е. М. Бабосов,<br>Б. С. Ерасов,<br>П. В. Малиновский                      | Фиксирует образование «гибридных форм» в культуре. Конкретное выражение они получают, в интертекстуальности национальных культур, в усилении ассимиляционных процессов на почве западной «массовой культуры».  |

Лишенные традиционных механизмов распространения культурных ценностей, национальные культуры утрачивают способность к самовоспроизводству, что и приводит к культурной гомогенизации, часто именуемой «макдональдизацией» или «кока-колизацией» культуры, поскольку именно McDonald's и Coca-cola являются одними из ее характерных символов.

Противоречивость глобализации выражается в том, что этот процесс, во-первых, развивается с различной скоростью в разных регионах мира, во-вторых, увеличивает возможности обновления культуры и обуславливает возникновение новых угроз ее разрушения. Влияние информационной глобализации на сферу белорусской национальной культуры имеет ряд позитивных и негативных тенденций.

Выделяют следующие проявления угроз информационной глобализации по отношению к культурам национальных типов [2]:

- неприемлемая модификация национальной культуры вследствие активизации межкультурного информационного обмена;
- коммерциализация культуры, усиление позиций развлекательной «поп-культуры» часто в ущерб национально-ориентированному культурному производству;
- исчезновение ряда традиционных форм национальной культуры;

– нарастание опасности прекращения самобытного национально-культурного развития под воздействием глобальной культурной семантики и форм ее трансляции.

Кроме негативных тенденций в развитии культуры, информационная глобализация способствует ускорению процессов межкультурной коммуникации, увеличивая темпы взаимного обмена между национальными культурами. Глобализация сообщает дополнительные импульсы раскрытию творческого потенциала белорусской национальной культуры, которые выражаются в следующих тенденциях:

- активном развитии фестивального движения;
- организации и проведении международных и республиканских конкурсов и выставок;
- развитию национального языка;
- возрождении историко-культурного наследия Республики Беларусь;
- децентрализации белорусской культуры;
- активизации интереса к культуре «малой Родины»;
- открытости границ для межкультурного диалога, что формирует предпосылки обогащения национальной белорусской культуры образцами мировой культуры.

Геополитическое положение Республики Беларуси таково, что она неминуемо испытывает влияние западных стран. С учетом западных ценностей при выработке собственной стратегии развития национальной культуры белорусам необходимо основываться на особенностях своего менталитета, который сложился исторически и обуславливает наше единство. К такого рода особенностям относятся: толерантность, неагрессивность, отсутствие стремления к разжиганию конфликтов, миролюбивость и уважительное отношение к своим предкам. Для того чтобы вписаться в глобальное социокультурное пространство, Республике Беларусь необходимо предпочесть такие аксиологические стандарты, которые позволят избежать культурного изоляционизма, а с другой – не превратиться в элемент унифицированной масс-культуры [3].

При подобных условиях глобальные тенденции могут стать важным источником новых возможностей обогащения и развития национальной культуры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Саликов, А. Э. Самобытность национальной культуры: к определению понятия / А. Э. Саликов // Мастацкая адукацыя і культура. – 2009. – № 1. – С. 28.

2. Павловская, О. А. Безопасность Беларуси в гуманитарной сфере: социокультурные и духовно-нравственные проблемы / О. А. Павловская [и др]; под ред. О. А. Павловской; Нац. Акад. Наук Беларуси, Ин-т философии. – Минск.: Навука, 2010. – 519 с.

3. Жарина, Л. В. Проблема сохранения культур в условиях глобализации / Л. В. Жарина // Труды БГТУ. – 2014. – № 5. – С. 60.

УДК 111

Соискатель А.Н. Матяс

Науч. рук. д-р филос. наук, проф.,  
член. – корр. НАН Беларуси П. А Водопьянов  
(кафедра философии и права, БГТУ)

### **ПРОСТРАНСТВЕННО – ВРЕМЕННАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ БЫТИЯ**

Исторически сложились два подхода в интерпретации пространства и времени – субстанциональный и реляционный. Первый из них связан с пониманием пространства и времени как самостоятельных сущностей; наряду с материей. Пространство сводилось к бесконечной пустоте, вмещающей все тела, время к "чистой" длительности.

Представление о свойствах пространства и времени сформированы прежде всего в рамках классической физики. Современное же естествознание в принципе допускает существование 5, 6 и т. д. - мерных физических миров. Более того, некоторые физические теории допускают существование 10 и 11-мерных структур и обратимых во времени процессов в микромире.

Еще в античные времена мыслители задумывались над природой и сущностью пространства и времени. Так, одни из них отрицали возможность существования пустого пространства или, по их выражению, небытия. К ним относятся представители Эгейской школы в Древней Греции. Знаменитый врач и философ из г. Акраганта, Эмпедокл, утверждал реальность изменения и движения. Он говорил, что рыба, например, передвигается в воде, а пустого пространства не существует[1].

Коренное изменение пространственной и всей физической картины произошло в гелиоцентрической системе мира, развитой Н. Коперником в работе «Об обращениях небесных сфер». Признав подвижность Земли, Н. Коперник в своей теории отверг все ранее существовавшие представления о ее уникальности, «единственности» центра вращения во Вселенной. Тем самым теория Н. Коперника не только изменила существовавшую модель Вселенной, но и направила

движение естественнонаучной мысли к признанию безграничности и бесконечности пространства.

Новая физическая гравитационная картина мира, опирающаяся на строгие математические обоснования, представлена в классической механике И. Ньютона, получившая обоснование в теории тяготения.

Распространив на всю Вселенную закон тяготения, И. Ньютон рассмотрел и возможную ее структуру. Он пришел к выводу, что Вселенная является не конечной, а бесконечной. Так, в рамках *ньютоновской гравитационной модели Вселенной* утверждается представление о бесконечном пространстве, в котором находятся космические объекты, связанные между собой силой тяготения.

*Реляционная концепция* пространства и времени оформилась как учение, имеющее строгое математическое обоснование в теории относительности А. Эйнштейна. Пространство и время рассматриваются им не только в неразрывной, связи между собой, но и в соотношении с системой материальных тел. Эта идея зрела подспудно в математике уже давно. Н. Лобачевский, Б. Риман убедительно показали возможности построения непротиворечивой геометрии, существенно отличной от геометрии Евклида.

Согласно А. Эйнштейну, материальная система сама формирует свои пространственно-временные отношения. В соответствии со *специальной теорией относительности* (СТО) пространственно-временные свойства тел зависят от скорости их движения. Пространственные размеры сокращаются в направлении движения при приближении скорости тела к скорости света в вакууме, а временные процессы в быстро движущихся системах замедляются.

Важный вклад в понимание в пространство и время внес Г. Минковский. Он показал органическую взаимосвязь пространства и времени, которые оказались компонентами единого четырехмерного континуума.

Смысл введенного Г. Минковским представления о едином четырехмерном мире состоит в том, что пространству и времени отводится роль проекций. При таком подходе, например, трехмерная геометрия становится частью четырехмерной физики. Что касается пространства и времени по отдельности, то они становятся в рамках данной теории эмпирическими объектами и представляют собой по сути дела «проекции» единого пространства-времени на соответствующую систему отсчета».

Далее, в центре внимания оказалась сама операция геометризации, гравитации (т. е. истолкование ее как искривления пространства).

Это породило целое направление в физике, связанное с построением геометризованных единых теорий поля (т. е. попыток в этом же плане истолковать и другие поля).

В середине прошлого века астрофизик Н.Козырев ввел в динамическое описание Мира новую, обладающую "активными" свойствами сущность, не совпадающую ни с веществом, ни с полем, ни с пространством в обычном их понимании. Сам автор, называя эту сущность "потокот времени", никогда не связывал ее с какой-либо из философских концепций.

В концепции Н.Козырева можно выделить несколько дополняющих друг друга аспектов:

1. Утверждение об открытости Вселенной по отношению к энергии "потока времени", вследствие чего этот поток является одним из источников энергии астрономических тел и причиной несоблюдения второго начала термодинамики в масштабах Вселенной.

2. Утверждение о потоке как о некотором "носителе", необходимым для "превращений причин в следствия", то есть поток Н. Козырева оказывается источником возникновения нового в Мире.

3. Утверждение об "излучении" или "поглощении" потока любым неравновесным процессом и о влиянии потока на многие свойства тел - модуль упругости, вес, теплопроводность, плотность, сопротивление электрическому току, выход электронов в фотоэффекте, объем и др.

4. Утверждение о силовом неклассическом влиянии потока на вращающиеся тела.

Попытку построить конкретную физическую модель временной субстанции применил Л.Шихобалов, который на основании объединения субстанциональной концепции времени и фундаментального положения современной физики о том, что время и пространство образуют единое четырехмерное многообразие, введено представление о пространственно-временной субстанции.

Одним из новшеств также является квантование пространства-времени. Квантование пространства-времени, общее название обобщений теории элементарных частиц, основанных на гипотезе о существовании конечных минимальных расстояний и промежутков времени. Ближайшей целью таких обобщений является построение непротиворечивой теории, в которой все физические величины получались бы конечными[2].

Вселенная разная в разных местах и меняется со временем. Трактовки антропного принципа предполагают всего лишь, что люди,

скорее всего, очутятся в тех регионах пространства и времени, которые лучше всего подходят для их эволюции и существования. В том, что мы по чистой случайности живем в области, законы физики в которой идеально подходят для существования человека, нет ничего загадочного. Насколько тонкая настройка нужна законам физики, чтобы мы могли существовать? Однако, большинство физиков лелеют надежду, что когда-нибудь они сумеют разработать *Теорию Всего*, основанную исключительно на основных принципах *общей теории относительности*[3].

На основании рассмотренного материала приходим к следующим выводам:

И в субстанциональном и в реляционном подходах, время - это движение материи. В субстанциональных подходах делается акцент на носителях движения, а в реляционных - на самом движении.

Таким образом, отличие рассматриваемых подходов оказывается в нюансах исходных постулатов: в субстанциональном подходе постулируется материя в неидентифицируемых современными экспериментальными технологиями формах и ее упорядоченное движение, в реляционных подходах постулируется материя в известных формах, а упорядочение движения не упоминается. То есть можно заметить, что субстанциональный и реляционный подходы, вводя время через разные виды различных форм материи, составляют не оппозицию, а дополнение друг к другу.

В их противопоставлении может оказаться более важным то, что субстанциональные концепции тяготеют к парадигме открытого Мира, а реляционные - опираются на представление о замкнутых и изолированных системах, но это уже не есть оппозиция "реляция или субстанция".

## ЛИТЕРАТУРА

1. Национальный Интернет – портал Республики Беларусь [Электронный ресурс] / StudFiles. – Москва, 2014. – Режим доступа: <http://www.studfiles.ru>. – Дата доступа: 02.03.2017

2. Пространство, время, движение / Д.И.Блохинцев, И.В.Кузнецов [и др] / Главная редакция физико-математической литературы; под общей редакцией Д.И.Блохинцева. – Москва «Наука», 1971. – 343с.

3. И.Д.Новиков «Как взорвалась Вселенная» / И.Д.Новиков – 68 выпуск. – Москва. «Наука», 1988. – 178 с.

УДК 101:502

Магистрант Е. И. Семейко  
Науч. рук. доцент П. М. Бурак  
(кафедра философии и права, БГТУ)

## **ИДЕЯ ГАРМОНИИ ЧЕЛОВЕКА, ОБЩЕСТВА И ПРИРОДЫ НА РАЗЛИЧНЫХ ИСТОРИЧЕСКИХ ЭТАПАХ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

В нынешний переломный момент человеческая история приобретает трагическое «звучание», что связано с обострением глобальной проблемы взаимоотношений человека, общества и природы. В этой связи среди многочисленных социально значимых вызовов современной цивилизации, сложившихся на пороге третьего тысячелетия, главное место заняла проблема выживания человечества и сохранения жизни на Земле.

Все это заставляет задуматься над следующими вопросами: какими же должны быть отношения человека и природы, как найти гармонию с природой, почему недостаточно говорить, например, только об их единстве?

Отношение человека к природе было различным в разные исторические времена. В первобытном обществе человек полностью подчинялся природе. Он признавал господство природы над собой, довольствовался в своей жизни в основном естественными благами, стремился найти гармонию в отношениях с природой, чтобы наилучшим образом приспособиться к ней. В античности человек и природа мыслились как единое целое. Идеал общества – стремление жить в согласии с природой. Идеал человеческой жизни мыслился только в гармонии с природой.

Мир в воззрениях древних выступал как человечески-природное единство, взаимопроникновение человеческого и природного. Поэтому человеческая деятельность естественно вплеталась в жизнь вещей, которые сами выводились из объективированных условий и определений человеческой деятельности. Вода, земля, огонь и воздух являлись первыми естественными условиями и предметами труда [1].

В эпоху Средневековья отношение человека к природе меняется. В средневековой христианской философии утверждался приоритет Бога как Творца всего сущего и ущербность природы. Люди обратились к поискам сверхъестественного в собственном внутреннем мире. Они искали решение проблем исключительно тяжелой жизни в религиозной сфере. Она призвана дать надежду каждому.

Согласно Священному писанию, человек – высшее творение Бога, поэтому он является господином и хозяином природы и волен распоряжаться ею по своему разумению. Так в европейском мышлении постепенно возникает и укрепляется идея господства человека над природой [2].

В эпоху Возрождения мыслители возвращаются к античным идеалам понимания природы. Бог и природа не противопоставляются, а наоборот, сближаются. В качестве чувственно эстетического идеала философы Возрождения выдвинули лозунг «Назад к природе» [3].

В Новое время (эпоха промышленного производства) природа воспринимается человеком как безразмерная кладовая ресурсов для его жизни. Необходимо познать ее объективные законы с тем, чтобы преобразовывать природу в соответствии со своими потребностями и интересами. Природа превращается в сферу активной практической деятельности человека (считается его «мастерской»), масштабы которой постоянно растут. Однако недостаточно высокий уровень развития науки в сочетании с установками на овладение энергетическими источниками в течение нескольких столетий привели к хищническому ограблению природы. Рост производственной деятельности стимулировал научно-технический прогресс и, наоборот. Оба взаимосвязанных процесса породили экологические проблемы.

В XX в. все больше заявляет о себе идея равенства человека и природы, необходимости своеобразного диалога между ними. Такой диалог должен происходить в двух формах: теоретической – научного познания природы с целью все более глубокого овладения ее законами, и практической – деятельности по использованию природы и одновременно ее сохранению и развитию. В итоге должно быть найдено такое соотношение, которое учитывало бы интересы и тенденции развития и человека, и природы. В современной науке для обозначения этих целей используется понятие коэволюции, обозначающее процесс совместного развития биосферы и человеческого общества.

Необходимость перехода к новому типу развития стала очевидна после того, как явственно проявились результаты изменения природы в процессе развития цивилизации. Проблема истощения озонового слоя, глобальное изменение климата, кислотные атмосферные осадки, загрязнение мирового океана, катастрофическое сокращение лесов и опустынивание, вот лишь некоторые из глобальных экологических проблем, с которыми столкнулось человечество. Все эти проблемы, сложившиеся в результате природопокорительской

стратегии развития человечества, обусловили необходимость разработки новой стратегии – устойчивого развития.

Устойчивое развитие – это процесс изменений, в котором эксплуатация ресурсов, направление инвестиций, ориентация научно-технического и социального развития согласованы друг с другом и укрепляют нынешний и будущий потенциал для удовлетворения человеческих потребностей, т.е. развитие, которое обеспечивает неубывающее во времени – от поколения к поколению – качество жизни людей и природного капитала. Концепция устойчивого развития подразумевает неограниченно долгое существование и развитие человечества. Она появилась в результате объединения трех основных составляющих: экономической, социальной и экологической.

Соединение достижений научно-технической революции с гармоничными и справедливыми общественными отношениями создает необходимые условия и предпосылки для установления гармоничных отношений человека и природы на новой, социальной, технической и научной основе. Новое историческое единство общества и природы исключает одностороннее господство человека над природой и подчинение его природе, а выражает тенденцию активного формирования коэволюционного взаимодействия между ними. С одной стороны, природа превращается человеческой деятельностью в фактор планомерного, рационально организованного процесса жизнедеятельности общества, с другой – человеческая деятельность становится фактором сохранения и воспроизводства природы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гайдено, П. П. Философия природы в Античности и в Средние века / Общ. ред. П. П. Гайдено, В. В. Петров. – М.: Прогресс-Традиция, 2000. – 608с.

2. Межуев, В. М. Идея культуры. Очерки по философии культуры / В. М. Межуев. – М.: Прогресс-Традиция, 2006. – 408 с.

3. Любичанковский, В. А. Эволюция взаимоотношений общества и природы В. А. Любичанковский // Журнальный клуб Интерлос. – 2007. – №1 [Электронный ресурс]. – 15 марта 2017. – Режим доступа: <http://intelros.ru>.

**Секция  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
И ТЕХНИКИ**

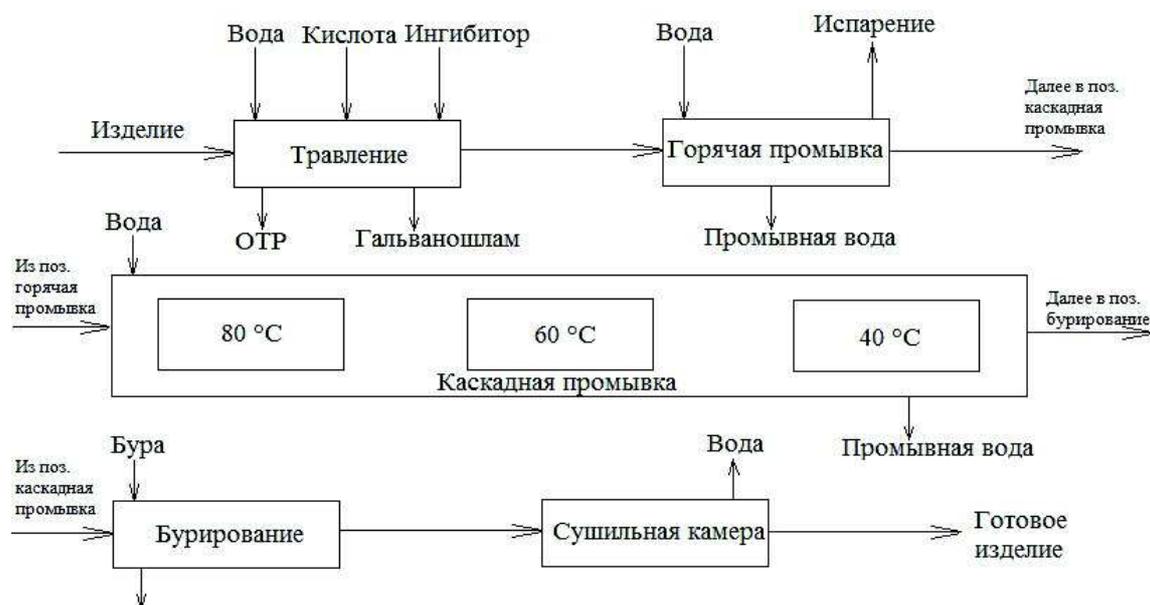
УДК 621.357

Студ. Д.Н. Рылко, Д.В. Шавко, Н.Н. Рылко  
 Науч. рук. доц., к.т.н., А.В. Лихачева  
 (кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ОАО «РЕЧИЦКИЙ МЕТИЗНЫЙ ЗАВОД»

В производственном цикле ОАО «Речицкий метизный завод» образуются разные по составу производственные отходы. На предприятии много внимания уделяется природоохранной деятельности, в том числе и переработке отходов. Так на предприятии, отработанные сернокислые травильные растворы перерабатываются с получением железного купороса, который реализуется не только на территории Республики Беларусь, но и в других странах.

Травление металлоизделий является одним из наиболее крупномасштабных технологических процессов, реализованных на предприятии. На рисунке 1 представлена принципиальная схема процесса травления черных металлов.



**Рисунок 1 – Принципиальная схема процесса травления черных металлов**

Как видно из рисунка 1, в процессе травления образуются следующие отходы:

- отработанные травильные растворы;
- промывные сточные воды;
- гальванические шламы.

Кроме того, при очистке промывных сточных вод на локальных очистных сооружениях образуется осадок сточных вод.

Исходя из предположительного состава образующихся отходов было выбрано направление переработки отходов – получение железосодержащих пигментов.

Цель работы – сравнительный анализ способов получения железосодержащих пигментов из отходов гальванического производства ОАО «Речицкий метизный завод».

Задачи исследований:

- произвести анализ состава и свойств отходов, образующихся в гальваническом производстве ОАО «Речицкий метизный завод»;
- изучить процесс получения железосодержащих пигментов из отработанных травильных растворов и других отходов гальванического производства ОАО «Речицкий метизный завод»;
- определить свойства полученных пигментов;
- определить элементный и фазовый состав полученных пигментов.

В данной работе объектами исследований являлись:

- отработанный травильный раствор, образующийся на ОАО «Речицкий метизный завод» (травление осуществляется серной и соляной кислотами);
- гальваношлам, образующийся в результате процесса травления;
- сульфат железа (II), образующийся в результате регенерации серноокислых отработанных травильных растворов в травильном отделении цеха горячего цинкования;
- железосодержащий отход, образующийся в результате регенерации флюса;
- осадки сточных вод;
- железосодержащие пигменты полученные из серноокислых и серноокислых отработанных травильных растворов;
- железосодержащие пигменты полученные из других отходов ОАО «Речицкий метизный завод».

Для того чтобы проанализировать состав отходов их подвергали сушке и прокаливанию, после чего измельчали и пакетировали, а затем методом рентгенофлуоресцентного и рентгенофазового анализа исследовали состав обработанных отходов.

В таблице 1 приведены результаты рентгенофлуоресцентного анализа отходов ОАО «Речицкий метизный завод».

Результаты анализа показали, что состав гальваношлама, отработанного травильного раствора, железосодержащего отхода, образующегося в результате регенерации флюса и железного купороса (хло-

ридного травления) содержат достаточно большое количество железа и не относятся к многокомпонентным, так как содержат 3–4 элемента.

**Таблица 1 – Результаты рентгенофлуоресцентного анализа прокаленных отходов ОАО «Речицкий метизный завод»**

| Элемент | Содержание элемента в отходе, % мас. |                    |                                 |  |   |
|---------|--------------------------------------|--------------------|---------------------------------|--|---|
|         | гальваношлам из ванн травления       | осадок сточных вод | отработанный травильный раствор | железосодержащий отход, образующийся при регенерации флюса | железный купорос (сульфатно-кислого травления)* |
| Si      |                                      | 3,30               |                                 |  |   |
| S       | 17,82                                | 1,58               | 23,48                           |  | 22,47   |
| Cl      | 0,76                                 | 3,16               | 2,09                            | 7,30   | 0,69  |
| Cr      |                                      | 7,00               |                                 |  |   |
| Fe      | 77,22                                | 45,83              | 71,74                           | 87,07  | 72,27   |
| Cu      |                                      |                    |                                 |  |   |
| Zn      | 4,20                                 | 33,91              | 2,78                            | 5,62   | 4,57  |
| P       |                                      |                    |                                 |  |   |
| K       |                                      | 1,36               |                                 |  |   |
| Ca      |                                      | 3,91               |                                 |  |   |

Примечание: \* - анализировали сухую пробу отхода

По результатам рентгенофазового анализа в отходах были обнаружены следующие соединения:

1. Состав сухого гальваношлама характеризуется наличием:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит,  $\text{FeOOH}$ ,  $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{SiO}_2$ .

2. Состав прокаленного гальваношлама характеризуется наличием:  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{ZnCl}_2$ .

3. В состав прокаленного отработанного травильного раствора входит –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{FeOOH}$  – гетит,  $\text{FeSO}_4$ .

4. В состав сухого железосодержащего отхода, образующегося в результате регенерации флюса –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – магнетит,  $\text{FeO}$ .

5. В состав прокаленного железосодержащего отхода, образующегося в результате регенерации флюса –  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит,  $\text{ZnCl}_2$ .

6. В состав исходного железного купорос (хлоридного травления) входит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{FeOOH}$  – лепидокрокит,  $\text{FeSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

7. В состав прокаленного железного купорос (хлоридного травления) входит –  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – магнетит,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – гематит,  $\text{Fe}_2\text{O}_4\text{Zn}$  – франклинит,  $\text{ZnCl}_2$ .

По результатам рентгенофазового анализа, мы сделали предположение, что эти отходы после термической обработки могут обла-

дать пигментными свойствами, так как в их состав входит достаточно большое количество соединений железа и поэтому для этих отходов определялись показатели, нормируемые для пигментов:

- рН водной суспензии.
- Содержание растворимых солей, %.
- Маслосодержание, г/100 г пигмента.
- Укрывистость, г/м<sup>2</sup>.
- Цвет пигмента.
- Содержание железа (III), %.

В таблице 2 приведены результаты определения указанных выше показателей для материалов, полученных из отходов ОАО «Речицкий метизный завод».

**Таблица 2 – Результаты анализа материалов, полученных из отходов ОАО «Речицкий метизный завод»**

| Наименование отхода  | Наименование показателя |                                 |                                  |                                |                                   |
|--|-------------------------|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|
|  | рН                      | Содержание растворимых солей, % | Маслосодержание, г/100г пигмента | Укрывистость, г/м <sup>2</sup> | Содержание оксида железа (III), % |
| Гальваношлам из ванн травления (сухой)   | 6,5                     | 1,2                             | 48,8                             | 39,57                          | 65                                |
| Гальваношлам из ванн травления (прок.)   | 6,0                     | 1,2                             | 42,8                             | 11,88                          | 83                                |
| Сульфат железа (II), образующийся при регенерации солянокислых отработанных травильных растворов (прок.) | 6,0                     | 0,01                            | 40,9                             | 7,16                           | 77                                |
| Железосодержащий отход, образующийся в результате регенерации флюса (прок.)                              | 6,0                     | 0,8                             | 32,6                             | 27,83                          | 91                                |
| Пигмент – красная охра   | 6,0-7,5                 | Не определяется                 | 25-40                            | 65-115                         | 12-75                             |

Полученные результаты сравнивали с характеристиками железосодержащих пигментов таких производителей как: ПТП «Ухоловский Пигмент» (Уфа), ООО «Пангея», Компания Пигмент (Нижний Новгород) и предприятиями Республики Татарстан. Было установлено, что материалы, полученные из отходов, могут использоваться в качестве пигментов марки – красная охра.

УДК 504.064.47:628.386

Студ. М.Л. Кравченко, Н.Н. Рылко

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ХЛОРАММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА**

Процесс нанесения гальванических покрытий сопровождается образованием отработанных технологических растворов (электролиты нанесения покрытий) и промывных вод, которые отводятся на очистные сооружения.

Основной причиной потери работоспособности электролитов цинкования является загрязнение вредными примесями, которые попадают в электролит как с деталями, так и из окружающей среды (электроды, токопроводы, оборудование цеха и т.п.).

Сбросы отработанных растворов по объему составляют 0,2-0,3% от общего количества сточных вод, а по общему содержанию сбрасываемых загрязнений достигают 70%. Периодичность замены растворов электролитов составляет от 1 до 4 раз в год и зависит от их состава и условий эксплуатации.

Наличие в составе отработанных растворов электролитов хромофорных элементов (цинка) позволяет предположить возможность получения пигментов на их основе. Рядом ученых предлагается получение пигментов осаждением ионов тяжелых металлов из отработанных электролитов цинкования, однако число таких работ ограничено, не установлены наилучшие осадители и условия осаждения хромофорных соединений, не изучено влияние состава отработанного электролита на свойства пигментов, не выявлены закономерности формирования их структуры.

Белорусские предприятия, потребляющие пигменты, работают в основном на импортном сырье – до 80 % необходимого количества пигментов поставляется из Германии, Чехии, Китая, Испании и др. При производстве пигментов используется дорогое химически чистое сырье, также ввозимое из-за рубежа. В связи с этим, увеличение объема производства пигментов, особенно на основе отходов, является для Республики Беларусь чрезвычайно актуальным и выделено как наиболее перспективное направление.

Целью работы является получение пигментов из отработанных хлораммонийных электролитов цинкования сложного состава.

Объектами исследования являются:

– блескообразователи СБЦ-1 и СБЦ-2, которые используются в составе электролитов цинкования на ОАО «Амкодор»;

– модельные отработанные электролиты цинкования, которые приготавливаются исходя из следующего состава (моделируют отработанные электролиты цинкования, образующиеся на ОАО «Амкор»):  $C(\text{ZnCl}_2) = 70$  г/л,  $C(\text{NH}_4\text{Cl}) = 100$  г/л,  $C(\text{СБЦ-1})$  до 30 г/л или  $C(\text{СБЦ-2})$  до 5 г/л;

– фильтрат (маточный раствор), который образуется на стадии фильтрования осадка, образующегося при осаждении цинка из отработанных электролитов цинкования;

– промывная сточная вода, которая образуется при отмывке пигмента от растворенных солей;

– пигменты, полученные из отработанных электролитов цинкования.

Работы по получению пигментов на кафедре промышленной экологии проводятся давно, но в них не проводились исследования, направленные на изучение влияния примесей, содержащихся в отработанных электролитах цинкования, на условия осаждения хромоформных соединений цинка, а также на качество получаемых осадков.

Известно, что хлораммонийные электролиты цинкования включают в себя не только соль цинка, хлорида аммония, но и блескообразователи. Вследствие чего в отработанных электролитах цинкования содержатся все выше названные компоненты, но в меньших концентрациях, чем в исходном электролите.

К числу наиболее распространенных блескообразователей, которые используются в Республике Беларусь относятся блескообразователи СБЦ-1 и СБЦ-2.

В проведенной работе мы моделировали исследования во всем диапазоне концентраций блескообразователей (рисунок 1), таким образом принималась во внимание и минимальная концентрация и максимально возможная (то есть когда блескообразователь не расходуется).

После моделирования условий проводимых исследований, мы снимали показания дифференциальных и интегральных кривых потенциометрического титрования отработанных хлораммонийных электролитов цинкования 1н раствором фосфата натрия, сперва не содержащих СБЦ, а затем содержащих СБЦ-1 или СБЦ-2 в разных концентрациях. Примеры результатов исследований представлены на рисунке 2.

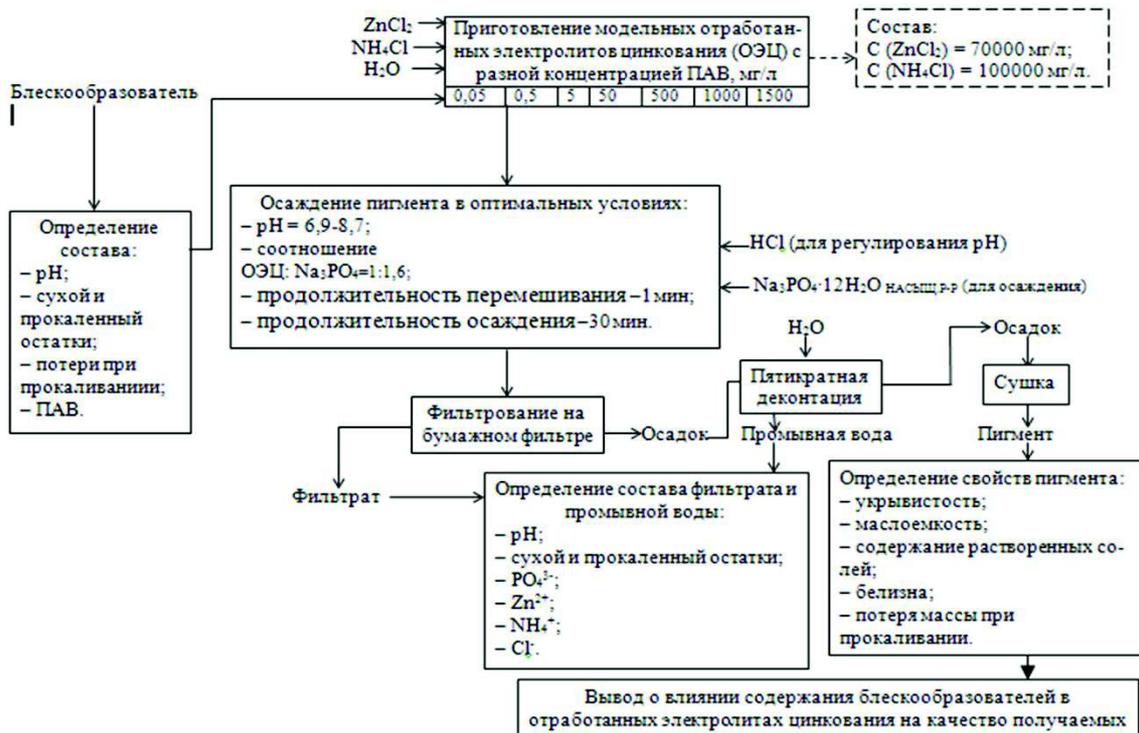


Рисунок 1 – План эксперимента

По литературным данным было установлено, что первый пик на дифференциальных кривых потенциметрического титрования соответствует фосфату цинка, а второй – цинк-аммоний фосфату. Как видно из полученных результатов, в присутствии СБЦ-1 образуется два названных вещества, а при использовании СБЦ-2 только одно вещество – фосфат цинка.

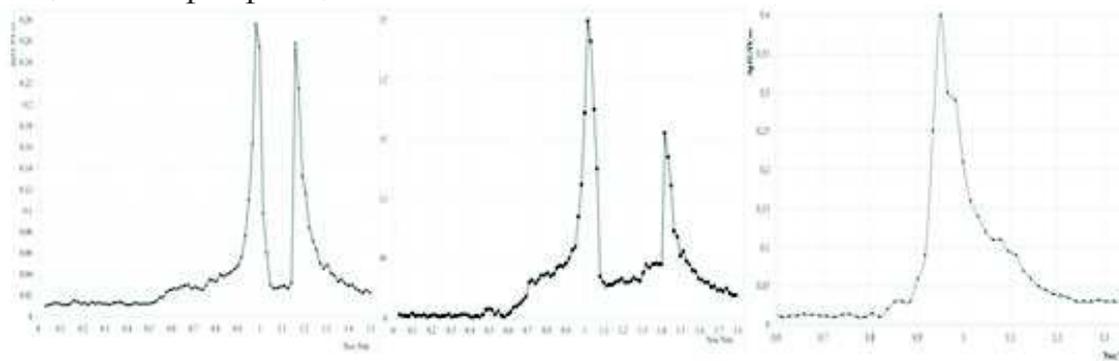


Рисунок 2 – Дифференциальные кривые потенциметрического титрования 1 н раствором фосфата натрия модельных электролитов: 1 – не содержащего блескообразователя, 2 – содержащего СБЦ-1 (5000 мг/л), 3 – содержащего СБЦ-2 (3000 мг/л)

Используя построенные кривые, определяли величину pH и отношение осадителя к осаждаемому металлу, соответствующее

началу осаждения фосфата цинка и цинк-аммоний фосфата для отработанных электролитов содержащих СБЦ-1 или СБЦ-2.

В ходе исследований установлено:

– Изменение концентрации СБЦ-1 существенно влияет на условия осаждения фосфата цинка, при этом чем меньше концентрация, тем большее влияние оказывается. Следует отметить, что осаждение фосфата цинка начинается при более низких значениях рН, а именно от 5,4 до 6, вместо 6,2 (для пробы не содержащей блескообразователь), а заканчивается при более высоких.

– Блескообразователь СБЦ-1 влияет на рН начала осаждения цинк-аммоний фосфата, при этом тенденция снижения рН начала осаждения цинк-аммоний фосфата в большей степени наблюдается при увеличении концентрации СБЦ-1. Но интересно заметить, что на окончание осаждения цинк-аммоний фосфата СБЦ-1 влияет незначительно.

– Присутствие СБЦ-1 в отработанных электролитах цинкования влияет на количество осадителя, которое необходимо добавить к отработанному электролиту для осаждения присутствующего в нем цинка. Следует отметить, что при определенном соотношении начинается осаждение и фосфат цинка и цинк-аммоний фосфата, и определить какое именно из двух веществ осаждается весьма затруднительно. Также видно, что присутствие СБЦ-1 влияет на окончание осаждения цинк-аммоний фосфата.

– В присутствии СБЦ-2 цинк осаждается в виде только фосфата цинка, при этом начало осаждения происходит при меньших значениях величины рН. Диапазон рН, при котором начинается осаждение шире, чем в пробах в которых блескообразователь отсутствует, а именно от 5,3 до 6,0 вместо 6,2. СБЦ-2 влияет и на окончание осаждения, но не зависит от концентрации блескообразователя.

– В присутствии СБЦ-2 осаждение фосфата цинка начинается при меньшем количестве добавляемого осадителя.

По полученным результатам были определены оптимальные параметры получения пигментов из отработанных электролитов цинкования. В работе были определены свойства полученных пигментов по таким показателям, как массовая доля водорастворимых веществ, маслосъемкость, укрупненность, потеря массы при прокаливании. В ходе исследований нами было установлено, что наличие в составе отработанного хлораммонийного электролита цинкования блескообразователей, позволяет получать пигмент с лучшими характеристиками.

УДК 621, 535.34, 535.37

Студ. Д.М. Куличик, А.Б. Куватова

Науч. рук. ст. преп. В.И. Романовский, ассист. Е.В. Крышилович  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ ОТХОДОВ СТАНЦИЙ ОБЕЗЖЕЛЕЗИВАНИЯ МЕТОДОМ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОГО ГОРЕНИЯ ИЗ РАСТВОРОВ**

Для хозяйственно-питьевого водоснабжения населения, в основном, используется вода из подземных источников, которая имеет повышенное содержание железа. В ходе процесса обезжелезивания на фильтрах накапливаются железосодержащие осадки. В состав осадков обезжелезивания входят: Fe, Ca, Mn, Al, Si, C, O. Содержание железа может варьироваться от 35 до 75% в зависимости от состава подземных вод и состояния водозаборных сооружений.

На данный момент известно много направлений использования железосодержащих осадков, однако, в Беларуси они нигде не используются.

Для получения высокодисперсных каталитических материалов из осадков обезжелезивания был выбран метод экзотермического горения из растворов. Данный метод характеризуется дешевизной, простотой, быстротой, получением высокодисперсных и однородных порошков, не высокими энергозатратами.

Синтез каталитических материалов методом экзотермического горения из раствора представляет собой окислительно-восстановительную реакцию в ходе которой происходит образование наноразмерных оксидов металлов.



Данным методом были получены порошки разных составов ( $\text{Fe}_x\text{O}_y$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_x\text{O}_y:\text{ZnO}$ ), а так же покрытия оксид железа на носители (антрацит, шамот, катионит).

Модифицированный оксидом железа антрацит был испробован для процесса обезжелезивания на модельной установке, представляющей собой колонки диаметром 20 мм и высотой 1,7 м. Высота загрузки составляла: 0,5 м верхний каталитический слой (исследуемые образцы) и 1,0 м нижний фильтрующий слой (кварцевый песок).

На основании полученных, на модельной установке, экспериментальных данных была построена графическая зависимость (рисунок 1).

Полученные результаты испытаний свидетельствуют о том, что:

– при использовании образцов антрацитов, покрытых оксидами железа, остаточная концентрация  $Fe_{\text{общ}}$  в первых порциях фильтрата в 3,4 раза меньше, чем при использовании исходного антрацита;

– зарядка поверхности исходного антрацита происходит через 6 часов после включения фильтра в работу, в то время как модифицированные антрациты обеспечивают высокую эффективность в первых порциях воды

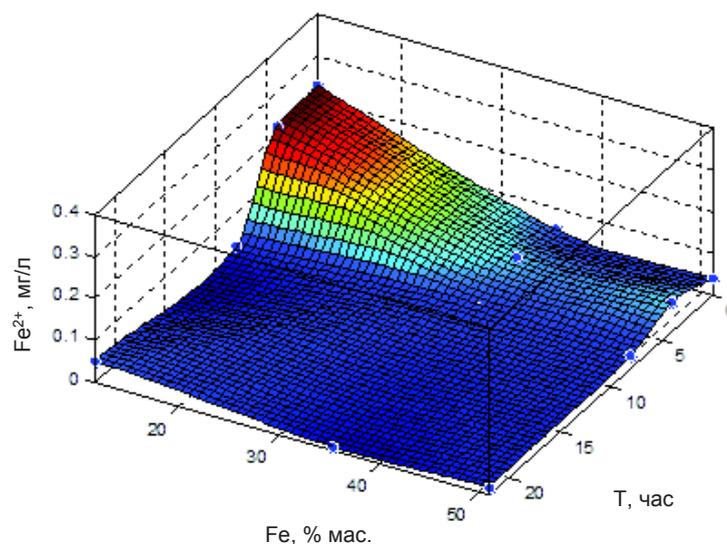


Рисунок 1 – Результаты экспериментов на модельной установке

Полученные порошки составов  $Fe_xO_y:MoO_3$ ,  $Fe_xO_y:ZnO$  с различными использованными топливами были испробованы в процессе деструкции красителей.

Для анализа каталитической активности окисления органических веществ использовались водные растворы красителей объёмом 50 мл, в которые помещались навески катализатора (25 мг), затем стеклянный стакан с полученным раствором ставился на магнитную мешалку и обрабатывался ультрафиолетовым излучением в течении 45 минут. Источником ультрафиолетового излучения служила ртутно-кварцевая лампа ДРТ-400, излучающая в диапазоне 240–320 нм и мощностью лучистой энергии 36 Вт.

Результаты деструкции красителей представлены на рисунках 2–3. Используемые катализаторы: 1 – без катализатора; 2 –  $Fe_xO_y:MoO_3$ , топливо глицин; 3 –  $Fe_xO_y:MoO_3$ , топливо карбамид; 4 –  $Fe_xO_y:MoO_3$ , топливо лимонная кислота; 5 –  $Fe_xO_y:ZnO$ , топливо глицин; 6 –  $Fe_xO_y:ZnO$ , топливо карбамид; 7 –  $Fe_xO_y:ZnO$ , топливо лимонная кислота.

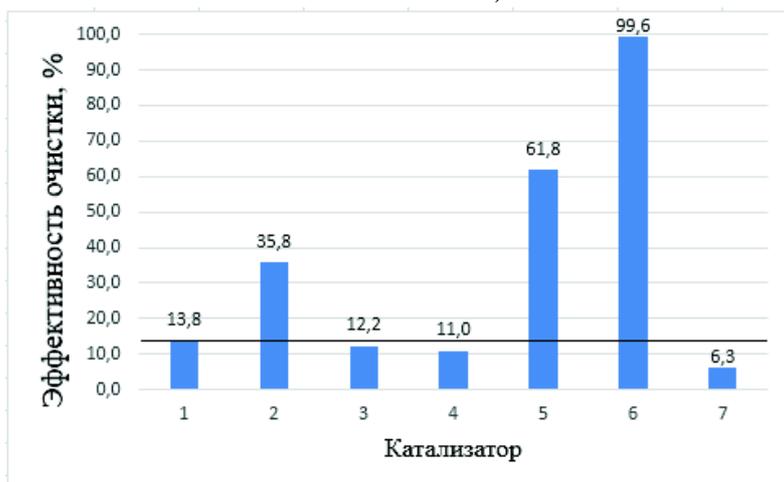


Рисунок 2 – Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных веществ по красителю телону кислотному синему

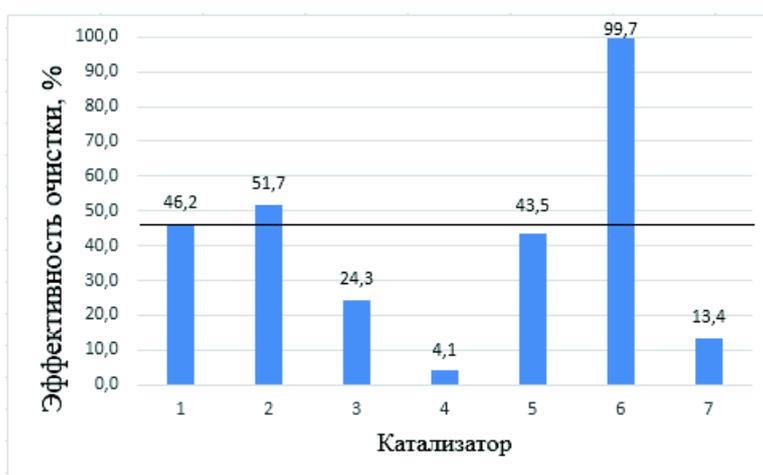


Рисунок 3 – Сравнительный анализ каталитической активности синтезированных веществ по красителю цибакронусуперчерному

По полученным данным можно сделать вывод, что получение каталитических материалов из отходов обезжелезивания является перспективным для водоподготовки и очистки сточных вод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Chemistry of nanocrystalline oxides materials combustion synthesis, properties and applications / K.C. Patil, M.S. Hedge, Tanu Rattan
2. Zhiqin Cao, Mingli Qin, Baorui Jia, Yueru Gu, Pengqi Chen, Alex A. Volinsky, Xuanhui Qu: One pot solution combustion synthesis of highly mesoporous hematite for photocatalysis // Ceramics International 41 (2015) 2806–2812.
3. Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials / Arvind Varma, Alexander S. Mukasyan, Alexander S. Rogachev, Khachatur V. Manukyan. – 2016.

УДК 504.064.47:628.386

Студ. К.Ю. Шаметько

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина, асп. В.И. Чепрасова  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ С ПОЛУЧЕНИЕМ ПИГМЕНТОВ**

В машиностроении широкое распространение получили процессы гальванического никелирования. Никелевые покрытия являются одними из наиболее распространенных декоративно-защитных покрытий. По площади покрываемых деталей никелирование занимает второе место, уступая только цинкованию. В бывшем СССР на никелирование приходилось, по данным на 1986 г., 29% от общей площади покрытий, а в США гальваническое никелирование является самым распространенным и используется более чем на 450 заводах [1].

Гальваническим способом никелем покрывают изделия из стали и цветных металлов (медь и ее сплавы) для защиты их от коррозии, декоративной отделки поверхности, повышения сопротивления механическому износу и для специальных целей. Никелевые покрытия имеют высокую антикоррозионную стойкость в атмосфере, в растворах щелочей и в некоторых органических кислотах [2].

Вместе с тем гальваническое производство оказывает негативное воздействие на окружающую среду, прежде всего на гидросферу вследствие образования большого количества сточных вод. Они могут быть разделены на низкоконцентрированные, содержащие менее 1 г/л  $Ni^{2+}$  (промывные сточные воды), и высококонцентрированный (отработанные технологические растворы), которые характеризуются большим содержанием загрязняющих веществ. Наиболее опасными из них являются отработанные электролиты никелирования (ОЭН) вследствие большого содержания в них  $Ni^{2+}$  (более 20 г/л) и его высокой токсичности. Никель оказывает канцерогенное и мутагенное действие на живые организмы, обладает аллергенным действием, влияет на кроветворение и углеводный обмен. Высокая токсичность соединений никеля обусловила низкие значения ПДК никеля в воде (0,1 мг/л в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения и 0,01 мг/л в воде рыбохозяйственного назначения).

В настоящее время в Республике Беларусь промывные сточные воды поступают на локальные очистные сооружения, где чаще всего реализованы такие методы очистки, как реагентный, электрокоагуляция или гальванокоагуляция. В большинстве случаев отработанные электролиты, которые образуются от одного раза в квартал до одного

раза в два года и характеризуются малыми объемами, сбрасываются с промывными сточными водами, что приводит к резкому повышению концентрации ионов тяжелых металлов и нарушению работы очистных сооружений. Вместе с тем, с отработанными электролитами теряется большое количество ценных и дефицитных металлов. Так, оценочный расчет показывает, что для группы установок химического никелирования общей производительностью 10000 м<sup>2</sup>/год при средней толщине покрытия 18 мкм с ОЭН теряется 266 кг никеля. По данным кировского регионального центра по сбору и переработке гальваноотходов в принятых за 2002-2003 года отходах гальванических производств кировских предприятий содержится 1,68 т никеля, причем около половины этого количества обусловлено сбросом концентрированных ОЭН [3].

Таким образом, сбор концентрированных отработанных электролитов никелирования и извлечение из них никеля является актуальной экологической и экономической проблемой.

К настоящему времени разработаны разнообразные физико-химические методы извлечения никеля из концентрированных стоков: электролиз с объемно-пористым электродом, ионный обмен, электролиз, обратный осмос. Их общим недостатком является сложность используемого оборудования и его обслуживания. Большинство предлагаемых схем могут быть эффективны для непрерывных процессов. В случае периодического образования ОЭН более целесообразным является реагентное извлечение никеля в виде малорастворимых соединений.

В гальваническом производстве используются различные электролиты никелирования, но наибольшее распространение получил сульфатный электролит, содержащий сульфат никеля NiSO<sub>4</sub>, хлорид натрия NaCl, борную кислоту H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> и различные добавки (блескообразователи, смачиватели и т.д.). В процессе эксплуатации электролит теряет свои свойства вследствие загрязнения различными примесями и продуктами их разложения. В работе для исследований был отобран отработанный сульфатный электролит никелирования одного из белорусских предприятий. Концентрация никеля в нем составила 54,1 г/л (концентрацию Ni<sup>2+</sup> определяли титриметрическим методом с мурексидом).

Высокая концентрация Ni<sup>2+</sup> в ОЭН и его хромофорные свойства позволяют предположить возможность получения на его основе пигментов. В качестве реагента для осаждения Ni<sup>2+</sup> был выбран фосфат натрия, т.к. среди никельсодержащих пигментов наибольший интерес представляет фосфат никеля, обладающий повышенными антикорро-

зионными свойствами. Полученные осадки отделяли от раствора фильтрованием, отмывали от водорастворимых солей и сушили при температуре 80°C.

Для определения расхода осадителя использовали метод потенциометрического титрования. Кривые потенциометрического титрования (КПТ) строили в координатах pH – соотношение эквивалентов осадителя  $\text{PO}_4^{3-}$  и катиона металла  $\text{Ni}^{2+}$  ( $N_{\text{PO}_4^{3-}}/N_{\text{Ni}^{2+}}$ ).

Интегральная кривая потенциометрического титрования имела пологий характер, что может быть связано с образованием неустойчивых соединений, при которых равновесие системы (горизонтальный участок кривой, параллельный оси абсцисс) устанавливается с течением достаточно длительного времени (рис. 1). В связи с этим, определить интервал осаждения  $\text{Ni}^{2+}$  фосфатом натрия на основании интегральной КПТ не удалось.

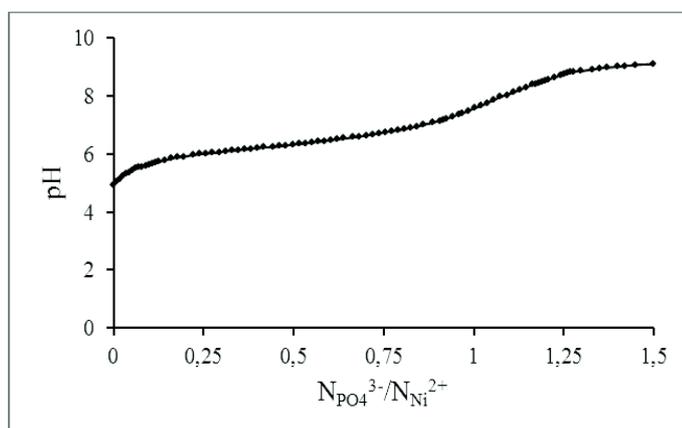


Рисунок 1 – Интегральная КПТ

Для определения интервала осаждения была построена дифференциальная КПТ (рис.2).

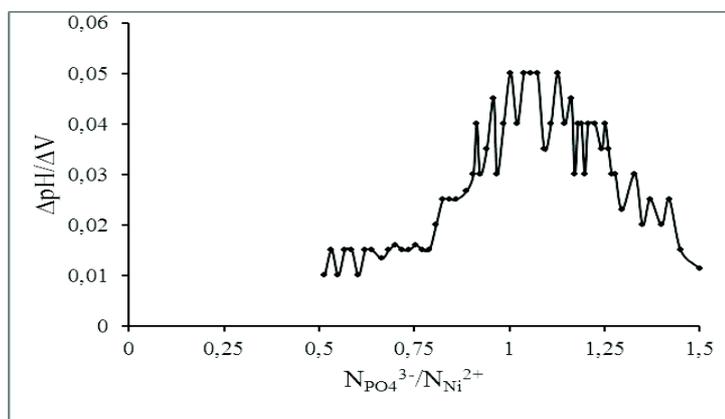


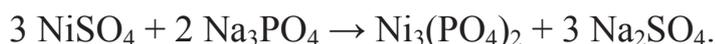
Рисунок 2 – Дифференциальная КПТ

Из дифференциальной КПТ видно, что осаждение протекает в диапазоне  $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$  от 0,9 до 1,5, что соответствует рН от 7,2 до 9,1. В этом диапазоне рН было проведено осаждение  $Ni^{2+}$  фосфатом натрия из ОЭН (таблица).

**Таблица – результаты осаждения  $Ni^{2+}$  фосфатом натрия из ОЭН**

| рН осаждения | $N_{PO_4^{3-}}/N_{Ni^{2+}}$ | Остаточная концентрация $Ni^{2+}$ в фильтрате, г/л | Выход осадка, г на 1 л электролита |
|--------------|-----------------------------|--|------------------------------------|
| 7,2          | 0,9                         | 1,438  | 271,3                              |
| 7,5          | 1                           | 1,056  | 274,5                              |
| 8,2          | 1,2                         | 0,880  | 310,8                              |
| 9,1          | 1,5                         | 0,112  | 343,7                              |

Все образовавшиеся осадки были рентгеноаморфны, но исходя из химического состава ОЭН и осадителя, предположительно образуется аморфный фосфат никеля по реакции:



Однако элементный состав полученных осадков, определенный на электронном сканирующем микроскопе JSM-5610 LV (JEOL, Япония), свидетельствует, что при избытке осадителя также образуется натрийникельфосфат  $NaNiPO_4$ , количество которого увеличивается с повышением избытка  $Na_3PO_4$ .

Фосфат никеля и натрийникельфосфат имеют светло-зеленый цвет, нерастворимы в воде и могут использоваться в качестве пигментов. Для подтверждения этого в дальнейшем будут определены такие их свойства, как укрывистость, маслосмолность, рН водной суспензии и цветность.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Обезвреживание ионов цинка в сточных водах гальванических производств. Аналитическая справка / Информэлектро. Аналитический центр. М., 1991.
2. Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. М.: Глобус, 2002. – 352 с.
3. Лобанова Л.Л. Технология утилизации никеля из отработанных растворов химического никелирования и ванн улавливания: дис. на соискание ученой степени кандидата технических наук : 05.17.03 : защищена 16.12.2004. – Киров, Вятский государственный университет, 2004.

УДК 504.064.47:628.386

Студ. Д. В. Дацкевич

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина, асп. В.И. Чепрасова  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## ПОЛУЧЕНИЕ БЕЛЫХ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ХЛОРАММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Одной из важнейших проблем гальванического производства является образование отработанных растворов электролитов, которые характеризуются высокой концентрацией ионов металлов (до 250 г/л) и небольшим расходом (до 1,5 м<sup>3</sup>), определяемым объемом гальванических ванн [1]. В процессе эксплуатации электролиты постепенно теряют свою работоспособность вследствие загрязнения вредными примесями. Периодичность замены растворов электролитов составляет от одного до четырех раз в год и зависит от их состава и условий эксплуатации.

Наиболее распространенными являются цинковые покрытия, как наиболее дешевый и надежный способ защиты от коррозионного разрушения металлических конструкций. В практике гальванотехники по различным причинам чаще всего используются хлораммонийные (аммиакатные) электролиты цинкования. В связи с этим в качестве объекта исследований был выбран отработанный хлораммонийный электролит одного из белорусских предприятий, состав которого определялся в лабораторных условиях (таблица 1).

**Таблица 1 – Содержание основных компонентов в исследуемом отработанном электролите цинкования**

| Концентрация, г/л |                              |                 |                     |                  |                  | рН  |
|-------------------|------------------------------|-----------------|---------------------|------------------|------------------|-----|
| Zn <sup>2+</sup>  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | Cl <sup>-</sup> | Fe <sub>общее</sub> | Fe <sup>3+</sup> | Fe <sup>2+</sup> |     |
| 36,0              | 44,71                        | 107,2           | 0,762               | 0,021            | 0,741            | 5,5 |

Как видно из таблицы 1, исследуемый отработанный электролит характеризуется достаточно высокой концентрацией Zn<sup>2+</sup>, что свидетельствует о перспективности его использования для получения цинксодержащих пигментов.

Исходя из состава известных белых цинксодержащих пигментов, в качестве осадителя был выбран фосфат натрия, т.к. фосфат цинка Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O обладает высокими антикоррозионными свойствами и низкой токсичностью, повышает адгезию и улучшает защитные свойства лакокрасочных материалов. Для определения количества осадителя был выбран метод потенциометрического титрования. Кри-

вые потенциометрического титрования (КПТ) строили в координатах рН – соотношение эквивалентов осадителя  $\text{PO}_4^{3-}$  и катиона металла  $\text{Zn}^{2+}$  ( $N_{\text{PO}_4^3}/N_{\text{Zn}^{2+}}$ ). Для определения точек эквивалентности применялся дифференциальный метод – строили дифференциальные КПТ.

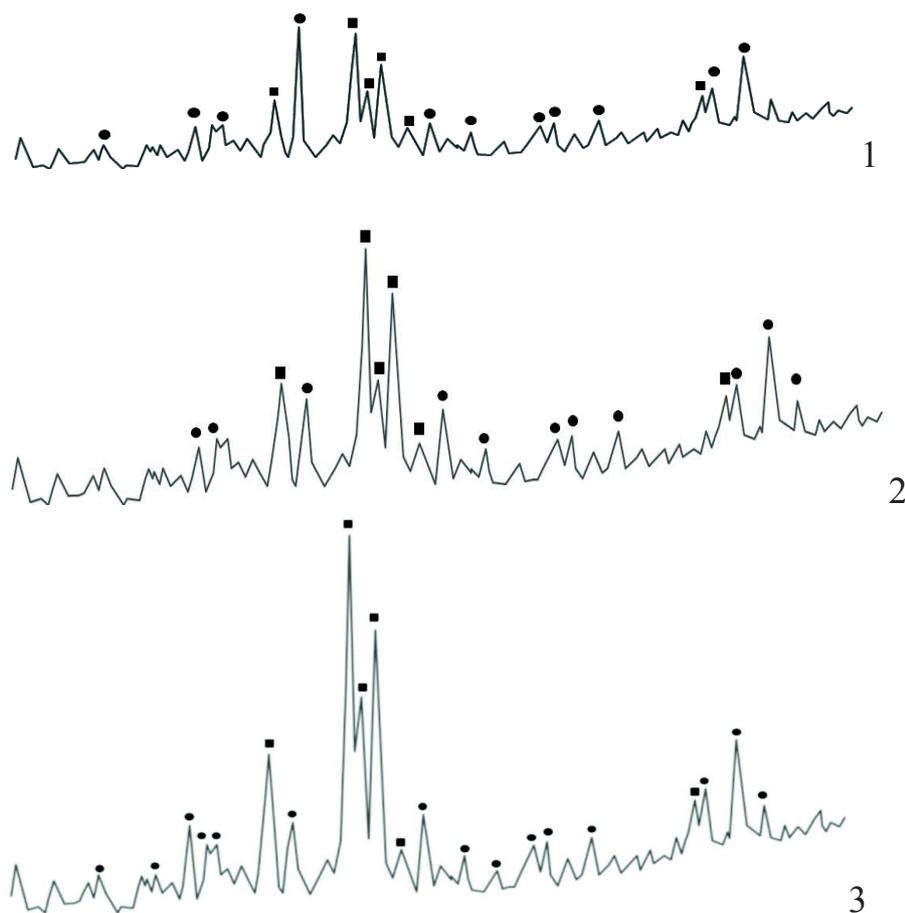
Вначале исследования проводили на модельных растворах электролитов, составы которых приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Составы модельных растворов электролитов цинкования**

| Обозначение электролита | Концентрация компонентов, г/л |                    | Исходное значение рН модельных электролитов |
|-------------------------|-------------------------------|--------------------|---|
|                         | ZnCl <sub>2</sub>             | NH <sub>4</sub> Cl |   |
| N-0                     | 50                            | 0                  | 5,0   |
| N-10                    | 50                            | 10                 | 5,1   |
| N-30                    | 50                            | 30                 | 5,3   |
| N-50                    | 50                            | 50                 | 5,5   |
| N-100                   | 50                            | 100                | 5,8   |

На дифференциальной кривой потенциометрического титрования модельного электролита N-0 наблюдается один пик при рН около 7,0. Он соответствует осаждению ортофосфата цинка, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. На всех остальных КПТ наблюдается несколько пиков: при рН 7,0; 8,0 и 8,8. Второй и третий пики соответствуют двухстадийному осаждению цинкаммонийфосфата. С увеличением содержания NH<sub>4</sub>Cl в модельных электролитах высота первого пика, соответствующего осаждению  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , уменьшается, а двух последующих, соответствующих осаждению  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ , увеличивается. Это свидетельствует о более интенсивном осаждении цинкаммонийфосфата при большей концентрации хлорида аммония в модельном электролите. Это подтверждается данными рентгенофазового анализа (рисунок 1).

На рентгенограмме осадка, полученного из модельного электролита N-0, наблюдаются характеристические пики только ортофосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ . На рентгенограммах остальных осадков, полученных из модельных электролитов N-10, N-30, N-50 и N-100, наблюдаются характеристические пики как ортофосфата цинка  $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , так и цинкаммонийфосфата  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$ . Причем при повышении концентрации хлорида аммония в модельном электролите от 10 до 100 г/л интенсивность характеристических пиков  $\text{ZnNH}_4\text{PO}_4$  увеличивается приблизительно в 2 раза.



**Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов, полученных осаждением  $Zn^{2+}$  фосфатом натрия из модельных электролитов цинкования:  
 1 – N-10; 2 – N-30; 3 – N-100. ■ -характеристические пики  $ZnNH_4PO_4$ ;  
 ● - характеристические пики  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$**

Полученные на модельных электролитах данные подтвердились на реальном отработанном электролите цинкования. При осаждении из него  $Zn^{2+}$  фосфатом натрия также образуется смесь  $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$  и  $ZnNH_4PO_4$  с преобладанием последнего, что обусловлено высокой концентрацией хлорида аммония в отработанном электролите (табл.1). Полученный материал может использоваться в качестве белого пигмента, что подтверждают его свойства (белизна 97%, укрывистость 93,4 г/м<sup>2</sup>, маслосъемность 23,3 г/100г).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марцуль, В.Н. Экологические вопросы организации гальванического производства / В.Н. Марцуль, О.С. Залыгина // Экология на предприятии, № 8 (38) , август 2014 г. – С. 34-49.

УДК 549.67

Студ. Е.Н. Дорошко

Науч. рук. ассист., канд. техн. наук И.Ю. Козловская  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ХИМИЧЕСКАЯ АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ**

Сточные воды предприятий химических отраслей промышленности содержат большое количество ионов тяжелых металлов. Они представляют серьезную опасность с точки зрения их биологической активности, вследствие мутагенного, канцерогенного и патогенного воздействия на биоту.

Для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов применяют различные методы, в том числе и сорбционные. Используют сорбенты на основе активированных углей, цеолитов, природных материалов и др. Эти материалы имеют высокую стоимость и преимущественно экспортируются в Республику Беларусь. Вместе с тем, на предприятиях накапливаются утратившие активность цеолитсодержащие катализаторы в виде отходов, свойства которых позволяют переводить их в ранг вторичных ресурсов и использовать в качестве сорбционных материалов.

В качестве объекта исследования был выбран отработанный цеолитсодержащий катализатор крекинга нефти (ОКК), образующийся на МНПЗ в количествах около 3500 т/год. Согласно Классификатору отходов образующихся в Республике Беларусь, ОКК относится к блоку 5, группе 8 «Прочие катализаторы испорченные, загрязненные и их остатки не вошедшие в группу 8В». ОКК – композиционный материал, содержащий алюмосиликатную матрицу и цеолит, которые могут участвовать в процессах сорбции. ОКК представляет собой мелкосферический порошок с размером микрогранул 20–100 мкм, удельная поверхность – 90 м<sup>2</sup>/г, а удельный объем пор – 0,6 см<sup>3</sup>/г.

Целью данного исследования является изучение способов химической активации ОКК с получением сорбентов тяжелых металлов.

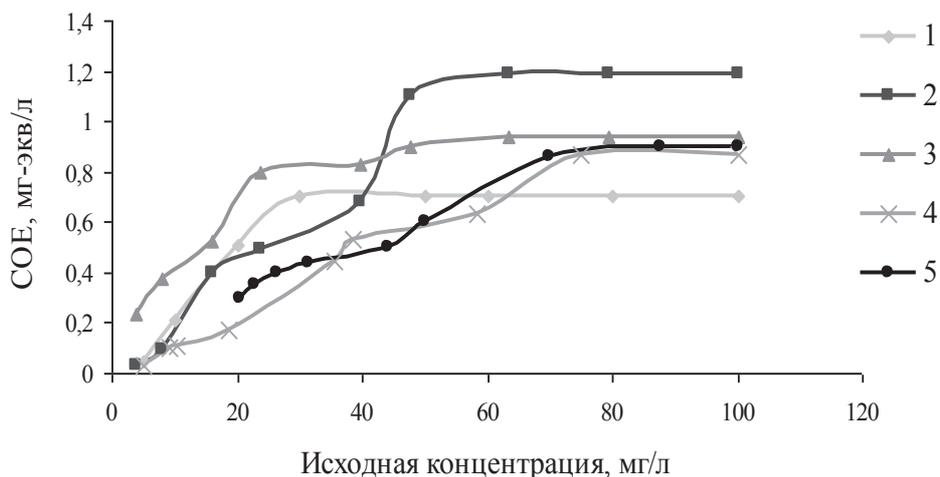
Задачи, с помощью которых достигается цель исследования:

- изучение различных способов активации ОКК (кислотная, солевая, щелочная);
- анализ состава и свойств полученных сорбентов;
- определение сорбционной емкости (СОЕ) по Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup> полученных сорбентов.

Для получения из ОКК цеолитсодержащих сорбентов проводили кислотную активацию (10 %-ми растворами HCl и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), щелочную активацию (10 %-м раствором NaOH), а также солевую актива-

цию (10 %-м раствором NaCl). Далее устанавливали значение сорбционную емкость полученных сорбентов по ионам  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$ . Параллельно проводили исследования с ОКК без обработки. По результатам исследований строили изотермы сорбции и определяли ПСОЕ полученных сорбентов.

На рисунке 1 представлены изотермы сорбции  $\text{Fe}^{3+}$  полученными сорбентами и ОКК без обработки.



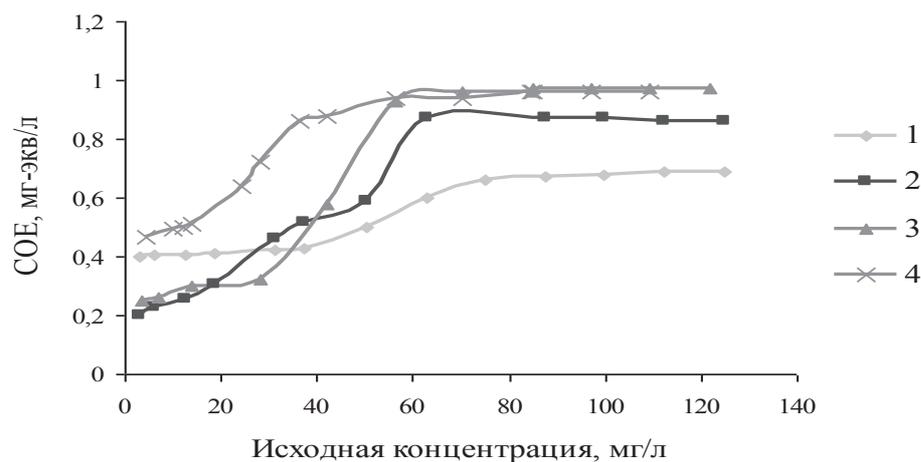
1 – ОКК; 2 – обработка HCl; 2 – обработка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – обработка NaCl;  
4 – обработка NaOH

**Рисунок 1 – Изотермы сорбции  $\text{Fe}^{3+}$**

Как видно из рисунка, химическая активация позволяет увеличить ПСОЕ ОКК по ионам  $\text{Fe}^{3+}$  от 24 до 70%. Наиболее эффективной является обработка растворами кислот. Сорбционная емкость полученного сорбента повышается с 0,7 мг-экв/л до 1,2 мг-экв/л при обработке раствором HCl и до 0,94 мг-экв/л при обработке раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Щелочная и солевая активация не приводят к столь существенному повышению сорбционной емкости.

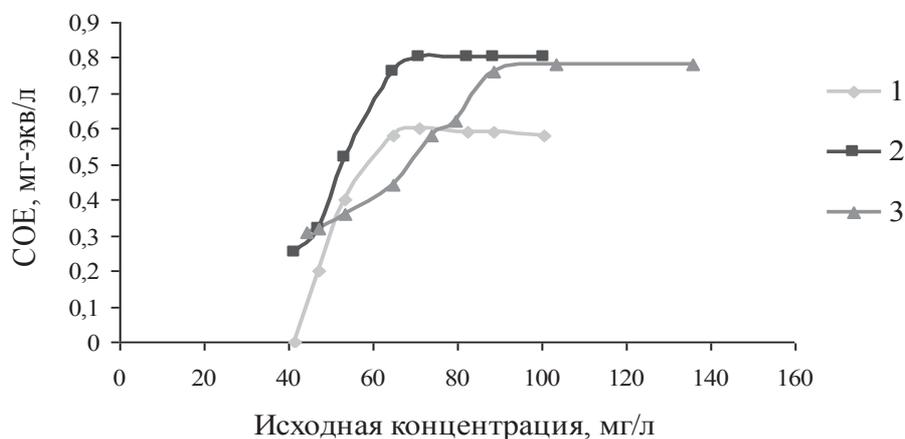
При сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  получены аналогичные результаты. Установлено, что обработка растворами кислот приводит к увеличению СОЕ от 39 до 41%, а солевая обработка – на 25%. Сорбционная емкость полученного сорбента повышается с 0,7 мг-экв/л до 0,96 мг-экв/л при обработке HCl и до 0,97 мг-экв/л при обработке H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Результаты после обработки 10% раствором NaOH требуют повторения (рисунок 2).

Для ионов  $\text{Ni}^{2+}$  наблюдается такая же зависимость. СОЕ повышается от 23 до 38%. Сорбционная емкость полученного сорбента возрастает с 0,6 мг-экв/л до 0,8 мг-экв/л при обработке раствором HCl и до 0,78 мг-экв/л при обработке раствором H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (рисунок 3).



1 – ОКК; 2 – обработка HCl; 2 – обработка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – обработка NaCl

**Рисунок 2 – Изотермы сорбции Cu<sup>2+</sup>**



1 – ОКК; 2 – обработка HCl; 2 – обработка H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – обработка NaCl

**Рисунок 3 – Изотермы сорбции Cu<sup>2+</sup>**

Полученные изотермы сорбции для трех металлов позволяют сделать вывод о том, что для цеолитсодержащих материалов, к которым относится ОКК, наиболее эффективно проводить активацию с использованием растворов кислот. Повышение сорбционной емкости объясняется dealюминированием матрицы и цеолита, образованием активных центров с положительным зарядом, участвующих в сорбции за счет ионного обмена, а также увеличением доступности цеолита для сорбируемых ионов. Сорбенты из отработанного катализатора крекинга, полученные путем кислотной активации, могут быть использованы при очистке производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов.

УДК 628.161

Студ. Н.А. Федченко

Науч. рук. доц. Л.А. Шибeka

(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА**

Особенностью использования водных ресурсов Республики Беларусь является широкое применение подземных вод в народном хозяйстве. Согласно данным за 2015 год [1] на подземные воды приходится 59% всех добытых в стране пресных вод, что обусловлено высоким их качеством. Вместе с тем, согласно проводимым ежегодным исследованиям подземные воды Республики Беларусь характеризуются повышенным содержанием в них соединений железа, что обусловлено гидрогеологическими особенностями территории. По данным за 2015 год в водные объекты страны поступило 870 млн. м<sup>3</sup> сточных вод. В составе сточных вод присутствуют соединения тяжелых металлов. Общее количество соединений железа, меди, цинка, никеля и хрома, сбрасываемых со сточными водами в 2015 году, составило 313,4 т. Причем на соединения железа приходится более 88% всех сбрасываемых со стоками тяжелых металлов.

Цель работы – поиск новых материалов для очистки природных и сточных вод от соединений железа.

Исследование проводили на модельных растворах в диапазоне концентраций ионов трехвалентного железа в пробе от 20 до 200 мг/дм<sup>3</sup>. Выбор рабочих концентраций металла в растворе определялся содержанием ионов железа в природных поверхностных и подземных водах и в промывных сточных водах гальванических производств. Содержание ионов железа определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой [2].

В качестве материалов, применяемых для очистки сточных вод от соединений железа, в работе использовались отработанные измельченные ионообменные смолы и их механические смеси. Содержание рассматриваемых материалов в пробе составляло 0,4 г/дм<sup>3</sup>. Эффективность очистки воды оценивали путем расчета коэффициента извлечения (Ки), отражающего количество ионов металла, извлекаемых 1 мг навески используемого материала.

Отработанные ионообменные смолы являются отходами производства и практически не используются. В работе использовали отработанные ионообменные смолы: анионит марки АВ-17-8 и катионит марки КУ-2-8. В соответствии с классификатором отходов Республи-

ки Беларусь [3], рассматриваемые отработанные ионообменные смолы относятся к отходам 3 и 4 классов опасности соответственно.

Для увеличения поверхности соприкосновения твердой и жидкой фаз проводили измельчение ионообменных смол до размеров частиц менее 1 мм. Для повышения эффективности извлечения соединений металла из раствора (за счет образования комплексов с участием функциональных групп катионита (К), анионита (А) и ионов железа) в пробу добавляли ионообменные смолы при массовом соотношении К:А = 1:1, 2:1, 3:1 и 4:1.

В работе проводили исследования по извлечению ионов трехвалентного железа из воды, а также соединений железа с гуминовыми веществами (поскольку в природных водах такие соединения часто встречаются и трудно удаляются в процессах водоподготовки). Полученные результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Извлечение соединений железа из воды измельченными отработанными ионообменными смолами**

| Начальная концентрация железа, мг/дм <sup>3</sup>                      | Ки (мг/г) при использовании катионита (К) и анионита (А) и их смесей (при массовом соотношении К:А) |         |         |         |         |         |
|--|---|---------|---------|---------|---------|---------|
|  | Катионит  | Анионит | К:А=1:1 | К:А=2:1 | К:А=3:1 | К:А=4:1 |
| Извлечение ионов Fe (III) из воды                                      |   |         |         |         |         |         |
| 20   | 43  | 1       | 40      | 40      | 39      | 39      |
| 40   | 63  | 1       | 52      | 55      | 55      | 55      |
| 60   | 72  | 16      | 68      | 68      | 61      | 60      |
| 80   | 72  | 101     | 74      | 74      | 72      | 68      |
| 100  | 72  | 134     | 74      | 73      | 72      | 69      |
| Извлечение соединений Fe (III) из воды в присутствии гуминовых веществ |   |         |         |         |         |         |
| 20   | 51  | 3       | 3       | 3       | 3       | 3       |
| 40   | 108   | 5       | 27      | 7       | 42      | 5       |
| 60   | 144   | 23      | 45      | 22      | 67      | 53      |
| 80   | 171   | 30      | 45      | 43      | 69      | 69      |
| 100  | 177   | 30      | 57      | 62      | 69      | 69      |

Наилучшие результаты очистки воды от ионов трехвалентного железа наблюдаются для отработанного измельченного анионита (Ки=134 мг/г). Это, вероятно, обусловлено наличием в отработанном анионите соединений (извлеченных ранее смолой из воды на станции водоподготовки) с функциональными группами, способными взаимодействовать с ионами железа, присутствующими в растворе.

Максимальные значения коэффициентов извлечения Fe(III) из раствора при использовании катионита и смесей ионитов находятся в одном диапазоне (Ки=69-74 мг/г) и изменяются незначительно при

изменении состава ионообменных смол. Предельные значения  $K_i$  для катионита и смесей ионообменных смол примерно в два раза меньше максимальных величин коэффициента извлечения ионов железа при применении отработанного анионита.

Наилучшей способностью извлекать ионы железа в присутствии гуминовых веществ характеризуется отработанный измельченный катионит ( $K_i = 177$  мг/г). Наименьшей способностью извлекать ионы железа из раствора характеризуется измельченный неотработанный анионит ( $K_i = 30$  мг/г). Полученные результаты являются закономерными, так как ионы железа способны вступать во взаимодействие (прежде всего за счет реакции ионного обмена) с ионами металлов, присутствующими в матрице катионита.

Использование смесей ионообменных смол приводит (по сравнению с анионитом) к увеличению коэффициента извлечения. При этом, с ростом доли катионита в смеси увеличивается  $K_i$  соединений железа. Вместе с тем, предполагаемого значительного влияния применение смесей ионообменных смол на величину коэффициента извлечения не оказывает. Вероятно, образование сложных трех- и (или) четырехкомпонентных комплексов различного состава с участием отработанных катионита, анионита, ионов железа и гуминовых веществ в этом случае не происходит или вклад этих процессов в эффект очистки воды от соединений железа незначителен.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности использования отработанных измельченных ионообменных смол в процессах доочистки природных и сточных вод от ионов трехвалентного железа и соединений гуминовокислого железа.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды Беларуси: экол. бюл. 2015 г. – Минск, 2016. – 323 с.
2. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов» / А.В. Лихачева, Л.А. Шибека. – Минск: БГТУ, 2011. – 204 с.
3. Об утверждении классификатора отходов, образующихся в Республике Беларусь: Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь №85 от 08.11.2007 г. (в ред. постановлений Минприроды от 30.06.2009 г. №48, от 31.12.2010 г. №63, от 07.03.2012 г. №8) – 94 с.

УДК 66.074.7

Студ. Т.С. Новик

Науч. рук. доц., канд. техн. наук Т.А. Жарская  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ АДСОРБЦИОННОЙ  
ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОРМАЛЬДЕГИДА**

На предприятиях деревообрабатывающей промышленности, занимающихся синтезом карбамидо-формальдегидных смол (КФС) и производством на их основе древесно-стружечных плит (ДСП), ежегодно образуется значительное количество загрязненных сточных вод. Данные по определению состава сточных вод приведены в таблице 1.

**Таблица 1. Усредненный состав сточных вод ОАО «Ивацевичдрев»**

| Показатели состава                                    | Нормированное значение показателя | Фактическое значение показателя |
|---|-----------------------------------|---------------------------------|
| pH  | 6,5 – 9,0                         | 7,9                             |
| Взвешенные вещества, мг/дм <sup>3</sup>               | 250                               | 416                             |
| Нефтепродукты, мг/дм <sup>3</sup>                     | 0,8                               | 5,5                             |
| Азот аммонийный, мг/дм <sup>3</sup>                   | 30                                | 177                             |
| БПК <sub>5</sub> , мг O <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup> | 286                               | 960                             |
| Фосфор фосфатный, мг/дм <sup>3</sup>                  | 2,2                               | 5,42                            |
| Хлориды, мг/дм <sup>3</sup>                           | 300                               | 99                              |
| Сульфаты, мг/дм <sup>3</sup>                          | 100                               | 44                              |
| Формальдегид, мг/дм <sup>3</sup>                      | 0,35                              | 33,5 - 55                       |

Из таблицы видно, что превышение наблюдается по многим показателям, однако большинство загрязнителей удаляется из воды существующими на предприятии методами. Формальдегид остается в воде с концентрацией, превышающей установленные нормативы для сброса в городскую канализацию, поэтому доочистка сточных вод от формальдегида - актуальная проблема для предприятия.

Известно достаточно много методов очистки сточных вод от формальдегида: биологические, физико-химические и химические, но наиболее универсальными являются сорбционные методы. Адсорбционная очистка эффективна во всем диапазоне концентраций примеси в воде, однако более всего ее преимущества сказываются при низких концентрациях загрязнений. Поэтому блок адсорбционной очистки, как правило, включают в схему на заключительной стадии обезвреживания воды, когда из нее удалена основная масса взвешенных частиц, эмульгированных смол и масел. Именно такая ситуация существует на ОАО «Ивацевичдрев».

О целесообразности использования адсорбционной очистки сточной воды свидетельствуют и данные экономических исследований по сравнению использования некоторых методов очистки сточных вод (табл.2).

**Таблица 2 - Стоимость очистки сточных вод различными методами**

| Метод очистки          | Удельные капит. затраты, у.е/м <sup>3</sup> | Себестоимость оч-ки, у.е/м <sup>3</sup> | Приведенные затраты, у.е/м <sup>3</sup> |
|------------------------|---|---|---|
| Биохимический          | 0,42–2,0                                    | 0,09–1,20                               | 0,14–1,44                               |
| Электрохимический      | 1,94–5,56                                   | 0,41–2,53                               | 0,64–3,60                               |
| Дистилляция и сжигание | 4,60–9,50                                   | 0,76–6,30                               | 1,31–7,44                               |
| Адсорбционный          | 1,50–2,75                                   | 0,65–1,46                               | 0,80–1,70                               |

Для сорбции органических веществ применяют углеродные пористые материалы – активные угли, дробленые материалы различного органического происхождения, сорбенты на основе целлюлозы и другие. Многие из них являются достаточно дорогостоящими и импортируются в нашу республику.

Целью данной работы явилось исследование возможности сорбционной доочистки сточных вод ОАО «Ивацевичдрев» от формальдегида. В качестве адсорбента был использован отход шинной промышленности – резиновая крошка, получаемая при размоле изношенных автопокрышек. Резиновая крошка относится к группе нетоксичных материалов и согласно классификации вредных материалов относится к 4-му классу опасности. Удельная поверхность резиновой крошки с размером частиц до 1 мм при различных способах размолы составляет:

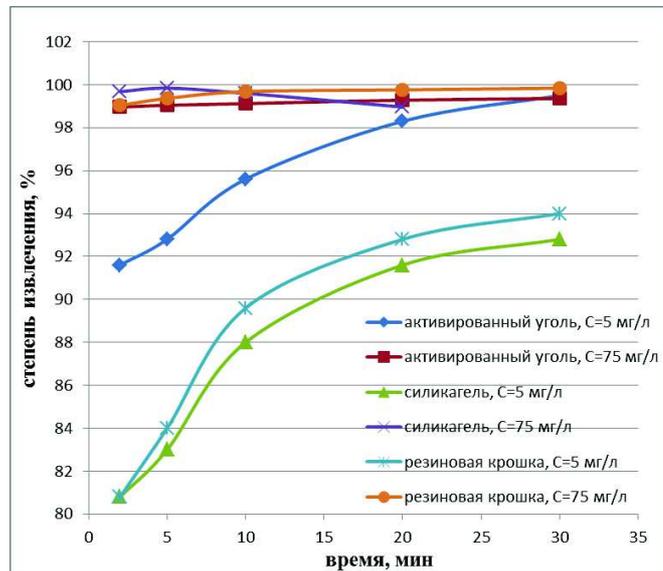
каскадный в дробилках – 1200-1500 см<sup>2</sup>/г; высокотемпературный сдвиговый – 2500-3200 см<sup>2</sup>/г; ударно-волновой – 5000-3000 см<sup>2</sup>/г.

Для сравнения параллельно проводили исследования сорбционных свойств силикагеля и активированного угля. В качестве объектов исследования применяли модельные растворы с концентрацией формальдегида от 5 до 75 мг/л. Выбор диапазона концентраций был обусловлен его преимущественным содержанием в сточных водах ОАО «Ивацевичдрев». Методика эксперимента включала исследование процессов сорбции формальдегида на выбранных сорбентах в статических условиях при постоянной температуре. Масса адсорбента во всех опытах была постоянной. В качестве переменных использовали время проведения процесса и концентрацию формальдегида в адсорбате. Определение формальдегида в растворе проводили методом, основанном на его количественном взаимодействии с солянокислым гидроксиламином. Выделившиеся ионы Н<sup>+</sup> оттитровывали стандарт-

ным раствором NaOH в присутствии метилового оранжевого. Количественные данные работы представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Зависимость адсорбции от времени и концентрации сорбента**

| <i>Концентрация 5 мг/л</i>  |   |                  |                      |                  |
|-----------------------------|---|------------------|----------------------|------------------|
| Время перемешивания, мин    | Количество адсорбированного формальдегида, $M_{адс}$ , мг |                  | Степень очистки X, % |                  |
|                             | Активированный уголь                                      | Резиновая крошка | Активированный уголь | Резиновая крошка |
| 2                           | 0,092   | 0,081            | 91,6                 | 80,8             |
| 5                           | 0,093   | 0,082            | 92,8                 | 82               |
| 10                          | 0,096   | 0,092            | 95,6                 | 91,6             |
| 20                          | 0,098   | 0,093            | 98,3                 | 92,8             |
| 30                          | 0,1   | 0,094            | 99,5                 | 94               |
| <i>Концентрация 75 мг/л</i> |   |                  |                      |                  |
| Время перемешивания, мин    | Количество адсорбированного формальдегида, $M_{адс}$ , мг |                  | Степень очистки X, % |                  |
|                             | Активированный уголь                                      | Резиновая крошка | Активированный уголь | Резиновая крошка |
| 2                           | 1,484   | 1,486            | 98,96                | 99,04            |
| 5                           | 1,486   | 1,490            | 99,04                | 99,36            |
| 10                          | 1,487   | 1,495            | 99,12                | 99,68            |
| 20                          | 1,489   | 1,496            | 99,28                | 99,76            |
| 30                          | 1,490   | 1,498            | 99,36                | 99,84            |



**Рисунок 1 – Изотермы сорбции формальдегида**

Приведенные данные свидетельствуют о возможности применения резиновой крошки в качестве адсорбента для доочистки сточных вод от формальдегида. Оптимальное время адсорбции для достижения требуемой степени очистки во всем диапазоне исследуемых концентраций составляет от 20 до 30 минут.

УДК 666.972

Студ. Т.М. Судникович

Науч. рук. зав. кафедрой, доц., к.т.н. А.А. Мечай

(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВА МИНЕРАЛЬНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ПРЕДОТВРАЩЕНИЯ ВЫСОЛОВ НА ПОВЕРХНОСТИ БЕТОНА**

Современная насыщенность строительного рынка разнообразными материалами требует от производителей высокой конкурентоспособности производимой продукции по всем показателям. В связи с этим наряду с качественными характеристиками предъявляются требования к декоративным свойствам материалов [1].

Здания и сооружения в процессе строительства и эксплуатации подвергаются агрессивному воздействию окружающей среды - перепадам температур, воды и влаги, газов и аэрозолей различного химического состава и на фасадах зданий из бетона, кирпича, природного и искусственного камня, оштукатуренных и облицованных керамической плиткой, на тротуарных и фасадных бетонных плитах появляются высолы (выцветы, налет).

Солевой налет на фасадах не только ухудшает внешний вид зданий и сооружений и портит городской пейзаж, но и разрушают бетон. Противогололедные средства, содержащиеся в атмосфере оксиды азота, сернистого и других газов, отработавшие автомобильные газы и промышленные выбросы, химически реагируя с солями на поверхности фасадов, способны образовывать агрессивные соединения, разрушающие бетон и кирпич в процессе эксплуатации.

Высолы также являются причиной появления значительных механических напряжений, от которых с течением времени разрушаются бетон и кирпич. Такие напряжения возникают от знакопеременного изменения объема солей при потере или присоединении кристаллизационной воды и могут быть более значительными, чем даже вызываемые действием замерзающей в порах материалов воды [2].

На поверхности цементных бетонов часто образуются высолы в виде белых пятен, налетов, потеков, ухудшающих внешний вид зданий. Появление высолов обусловлено наличием в цементе растворимых солей, в первую очередь сульфатов, щелочей и гидроксида кальция, которые при взаимодействии с углекислым газом воздуха образуют на поверхности бетона не растворимый в воде карбонат кальция.

Возникновению высолов способствуют повышенная пористость цементного камня, большое количество воды затворения, введение в цемент добавок, содержащих растворимые соли. К увеличению высокообразования приводит пониженная температура окружающей сре-

ды, к снижению – более тонкий помол цемента, введение активных минеральных добавок.

Таким образом, целью настоящей работы являлось исследование влияния различных добавок на высолообразование.

В качестве основных сырьевых материалов в работе использовали ПЦ марки 500 Д0 производства «ОАО БЦЗ», ОАО «Красносельск-стройматериалы», «ОАО Кричевцементношифер», песок с модулем крупности менее 1,25. Исследовали влияние следующих добавок на свойства бетона: трепел, глина, кремнегель.

Оценка результатов исследований проводилась визуально по наличию и количеству высолов на поверхности бетона.

Была проведена серия экспериментов, в ходе которых было установлено:

1. На основании визуальной оценки определено, что оптимальной является дозировка кремнегеля, составляющая 0,25 % от массы цемента.

2. Из предоставленных предприятием ЗАО «Парад» добавок (шифры №1 – №6) наилучшие результаты показала добавка №4, основным действующим веществом которой является РСАМ (расширяющий сульфаталюминатный модификатор).

3. С увеличением содержания трепела (0,25 – 1,0 от массы цемента), наличие высолов на поверхности образцов снижается. Это связано с взаимодействием извести и других растворимых минералов с образованием нерастворимых соединений, в следствии чего поры уплотняются и проницаемость изделия снижается. Исходя из визуальной оценки установлено, что оптимальной дозировкой трепела в бетонной смеси является 1% от массы цемента.

На рисунке 1 представлены образцы контрольного состава и состава с добавкой трепела (1% от массы цемента). Данные по прочностным свойствам образцов приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Прочностные свойства образцов бетона**

| Состав   | Предел прочности при изгибе, МПа | Предел прочности при сжатии, МПа |
|--|----------------------------------|----------------------------------|
| Контрольный образец                              | 4,85                             | 8,85                             |
| Состав с содержанием трепела 1% от массы цемента | 4,85                             | 9,48                             |

Данные по прочности показывают, что добавка трепела не оказывает существенного влияния на изменение физико-механических свойств бетона. Следовательно, его можно использовать в качестве добавки для предотвращения высолообразования.



**Рисунок 1 – Образцы бетона контрольного состава и состава с добавкой трепела (1% от массы цемента)**

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены оптимальные дозировки добавок, значительно снижающих высолообразование на поверхности бетона. Результаты могут быть использованы на предприятиях по производству бетона и железобетона.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Краснобай, Н.Г. Производство железокисных пигментов для строительства / Н.Г. Краснобай, Л.П. Лейдерман, А.Ф. Кожевников // Строительные материалы. 2001. - №8.
2. Гидрофобизация фасадов и придание им водоотталкивающих свойств [Электронный ресурс]. – 2017. – Режим доступа: <http://zadobavko.ru/stati/33-gidrofobizaciya-fasadov.html> – Дата доступа 15.03.2017.

УДК 666.973.6/666.972.16

Студ. Д.Н. Тупик

Науч. рук. канд. тех. наук, ассистент Е.И. Барановская  
(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## ПОЛУЧЕНИЕ НАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА С УЛУЧШЕННЫМИ СВОЙСТВАМИ

На сегодняшний день производство автоклавного ячеистого бетона как эффективного строительного материала является одним из самых перспективных направлений развития промышленности строительных материалов. Наибольший интерес в технологии строительных материалов принадлежит теплоизоляционному автоклавному ячеистому бетону со средней плотностью 250 – 300 кг/ м<sup>3</sup>. Основным фактором, ограничивающим широкое производство и применение теплоизоляционного ячеистого бетона, является его недостаточная прочность при низкой плотности и теплопроводности. В связи с этим особое внимание заслуживает использование добавок, улучшающих физико-механические характеристики бетона.

На сегодняшний день самым актуальным и перспективным направлением в промышленности строительных материалов является использование нанотехнологий, что дает возможность получения новых улучшенных характеристик строительных материалов и способов более эффективного влияния на эти свойства. Значительный интерес представляют углеродные нанотрубки. Связи между атомами углерода в графитовом листе являются самыми сильными среди известных, поэтому бездефектные углеродные трубки на два порядка прочнее стали и приблизительно в четыре раза легче.

Нанотрубки представляют собой нитевидные наночастицы из атомов углерода или других элементов, содержащие протяженную внутреннюю полость. По химическому составу нанотрубки могут относиться к простым веществам, бинарным, тройным и более сложным соединениям, а также иметь слоистое строение из двух и более веществ. Наиболее распространенные и изученные углеродные нанотрубки образуются при сворачивании графеновых плоскостей. Общий вид структуры данного материала представлен на рисунке 1.

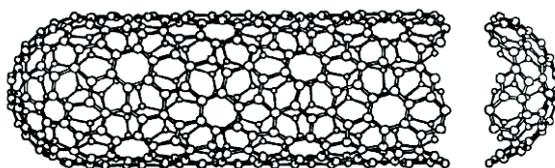


Рисунок 1 – Общий вид структуры углеродной нанотрубки

Углеродные нанотрубки выполняют функцию центров направленной кристаллизации продуктов гидратации и твердения и обеспечивают при своих малых концентрациях, по сравнению с добавками электролитами и микроармированием игольчатыми кристаллами с применением добавок, качественное изменение структуры вяжущих систем.

Эффективность введения углеродных наноматериалов (УНМ) в цемент и цементные композиции в целом основывается на использовании высокого уровня энергии поверхности частиц УНМ, которые могут служить центрами кристаллизации, ускоряя процесс образования кристаллогидратов и обеспечивает повышение набора прочности цементного камня. Другим вариантом эффективности УНМ является эффект армирования. Нанотрубки по сути являются полыми волокнами, имеющими заданную прочность, и абсолютно инертны по отношению к любым кислотам и щелочам. Введенные в бетонную смесь нанотрубки армируют цементный камень, превращая его в композиционный материал. Эффект возникает за счет направленного регулирования кристаллизационных процессов [1].

Особенность и уникальность применения УНМ, характеризующихся огромным потенциалом поверхности ультрадисперсных частиц, заключается в достижении положительного результата, выраженного ростом прочности цементного камня при дозировках в сотых и даже тысячных долях процента от массы цемента.

Особенностью УНМ является значительная длина при малых размерах поперечного сечения, которое может быть в диаметре менее 1 нм. Такой волокнообразный материал, характеризующийся значительной прочностью на растяжение, может оказать огромное влияние на прочностные характеристики цементного камня и бетона. Малые поперечные размеры нановолокон при длине, значительно превышающей размеры собственно гидрокристаллов силикатов, алюминатов и ферритов кальция, соответствующих 8,0–15,0 нм, обеспечивают предпосылки для защемления волокон в межплоскостных пространствах соседствующих поверхностей множества гидрокристаллов, что и обеспечивает эффект армирования нано- и микроструктуры объема новообразований затвердевшего цементного камня. Следствием этого является рост его прочности на растяжение и сжатие [2].

На кафедре химической технологии вяжущих материалов были разработаны составы ячеистого бетона с использованием углеродных нанотрубок различной дозировки. Для проведения испытаний были подготовлены образцы автоклавного теплоизоляционного ячеистого бетона с дозировками углеродных нанотрубок 5, 10, 15 и 20 г/т вяжущего.

В качестве основных сырьевых материалов при производстве теплоизоляционного бетона в соответствии с СТБ 1570–2005 были использованы: портландцемент марки М500, известь негашеную кальциевую с содержанием активных СаО и MgO 72–73 мас.%, песок молотый кварцевый с содержанием общего SiO<sub>2</sub> не менее 85 мас.%, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1. В качестве основных модифицирующих наноконпонентов применялись УНТ (ТУ ВУ 690654933.001-2011 Углерод наноструктурированный технический активированный «Арт-нано») в виде порошка.

Приготовление ячеистобетонной смеси производили в лабораторном блендере WARING 8011S (Германия). Последовательность загрузки материалов в мешалку была следующей: вода с температурой 45–50 °С, песок, цемент, известково-песчаное вяжущее. После перемешивания в течение 1 мин в смеситель подавали заданное количество водной суспензии алюминиевой пудры и смесь перемешивали еще 30 с.

Формование изделий осуществляли литьевым способом в разборные металлические формы с размерами 70 × 70 × 70 мм. Перед заполнением формы производили ее смазку трансформаторным маслом и подогрев до температуры 35–40°С. Гидротермальную обработку сырца осуществляли в лабораторном автоклаве фирмы TESTING (Германия) при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и соответствующей этому давлению температуре 184,0°С.

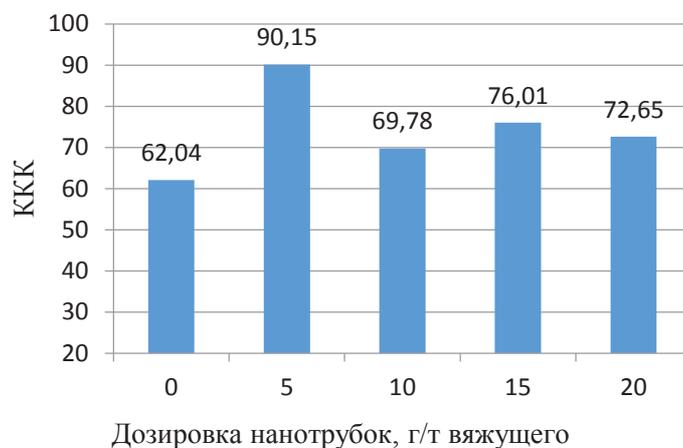
При проведении эксперимента УНТ вводили в состав ячеистобетонных смесей, рассчитанных на получение бетона с маркой по плотности D350. Составы сырьевых смесей рассчитывались в соответствии с производственными данными по технологии Xella.

Результаты испытаний образцов (кубы 7 × 7 × 7 см) на прочность предоставлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Физико-механические свойства ячеистого бетона с использованием УНТ в виде порошка**

| Состав | Средняя плотность бетона, кг/м <sup>3</sup> | Предел прочности при сжатии, МПа | Коэффициент конструктивного качества (ККК) |
|--------|---|----------------------------------|--|
| 1-0    | 350   | 0,76                             | 62,04                                      |
| 1-1    | 338   | 1,03                             | 90,15                                      |
| 1-2    | 349   | 0,85                             | 69,78                                      |
| 1-3    | 346   | 0,91                             | 76,01                                      |
| 1-4    | 350   | 0,89                             | 72,65                                      |

На рисунке 2 представлены зависимости ККК от дозировки нанотрубок.



**Рисунок 2 – Зависимость ККК ячеистого бетона от дозировки УНТ**

По результатам исследований установлено, что оптимальной дозировкой при введении нанотрубок на стадии помола песка и гипса является дозировка 5 г/т вяжущего, повышение прочности при этом составляет 35% по сравнению с контрольным образцом. Проведенные исследования позволили установить положительное влияние углеродных нанотрубок на процесс формирования структуры продуктов гидросиликатного твердения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гритель, Г.Б. Перспективы наноструктурированного бетона в строительстве / Г.Б. Гритель, С.В. Глазкова // Бетон и железобетон.– 2011. – №6. С. 40–44.
2. Механические свойства композитных бетонов, модифицированных углеродными нанотрубками / И.Н. Мазов [и др.] // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 5.

УДК 666.844

Студ. Е.А. Ерёменко

Науч. рук. ассист. М.В. Попова

(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЭСТРИХ – ГИПСА НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

В настоящее время в промышленности строительных материалов актуальными являются проблемы экологии, ресурсо- и энергосбережения. Поэтому разработка новых и совершенствование существующих технологий, позволяющих использовать промышленные отходы в качестве сырья для производства строительных материалов является одной из наиболее важных задач.

В Республике Беларусь в отвалах ОАО «Гомельский химический завод» накопилось свыше 20 млн.т. фосфогипса – отхода производства экстракционной фосфорной кислоты. По содержанию основного вещества его можно отнести к гипсовому сырью первого сорта, т.к содержание  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  составляет не менее 96%. Основной причиной, сдерживающей применение фосфогипса, является наличие в его составе примесей, в частности, водорастворимых соединений фосфора. Для устранения влияния последних на свойства получаемого вяжущего можно либо удалять их путем многократной промывки фосфогипса водой, либо связывать в нерастворимые соединения при нейтрализации. Данные технологии основаны на использовании свежего фосфогипса. Более рациональным является использование отвального фосфогипса, который в течение длительного времени подвергался воздействию атмосферных осадков, и практически не содержит кислых примесей ( $\text{pH}=6,8-7$ ) [1].

К наиболее перспективным направлениям утилизации отвального фосфогипса является его использование в производстве гипсовых вяжущих материалов, в частности, в производстве высокообжигового гипсового вяжущего (эстрих-гипса).

Основное применение эстрих-гипса – бесшовные полы и подготовки под линолеум, растворы для кирпичной кладки и штукатурки, изделия из искусственного мрамора и др. На данный момент производство такого типа вяжущего в Республике Беларусь и странах СНГ отсутствует, однако потребность в эстрих-гипсе есть благодаря тому, что изделия на основе высокообжигового гипса хорошо сопротивляются истиранию, а также мало-, тепло- и звукопроводны, обладают по сравнению с изделиями из гипсового вяжущего более высокой моро-

зостойкостью, повышенной водостойкостью и меньшей склонностью к пластическим деформациям.

Основной проблемой при использовании высокообжиговых гипсовых вяжущих является интенсификация процесса гидратации нерастворимого ангидрита. Ускорение твердения ангидрита вызывают вещества, которые либо повышают растворимость гидратирующейся твердой фазы, либо способствуют образованию зародышей гидратной фазы. Растворение твердой фазы ангидрита ускоряют минеральные кислоты, растворимые соли сильных кислот. Известно, что в присутствии разноименных ионов растворимость  $\text{CaSO}_4$  повышается, что объясняется влиянием ионной силы раствора на средний коэффициент ионной активности сульфата кальция. Способствуют образованию зародышей гидратной фазы различные сульфаты, обеспечивающие более быструю кристаллизацию сульфата кальция из раствора [2].

Исходя из вышеизложенного, целью данной работы являлось получение эстрих-гипса на основе техногенного сырья с использованием добавок-активаторов различной природы.

В качестве сырьевых материалов использовали фосфогипс ОАО «Гомельский химический завод», мел белорусских месторождений, глина Веселовского месторождения, пыль газоочистки ОАО «Белцветмет». В качестве добавок-активаторов использовали карбонат калия, сульфат калия и железный купорос.

Составы сырьевых смесей разрабатывались таким образом, чтобы обеспечить образование в обожженном продукте наряду с нерастворимым ангидритом силикатов и алюминатов кальция, продукты гидратации которых, как предполагается, будут участвовать в формировании прочной водостойкой структуры твердеющего гипсового камня.

Получение эстрих-гипса осуществлялось при температуре обжига  $1100^\circ\text{C}$ , время выдержки – 30 мин, дозировка изменялась в составе композиции от 0 до 2%. В качестве контрольного использовали образец эстрих-гипса без добавок-активаторов. Нормальная густота высокообжигового гипсового вяжущего составила 20–25%.

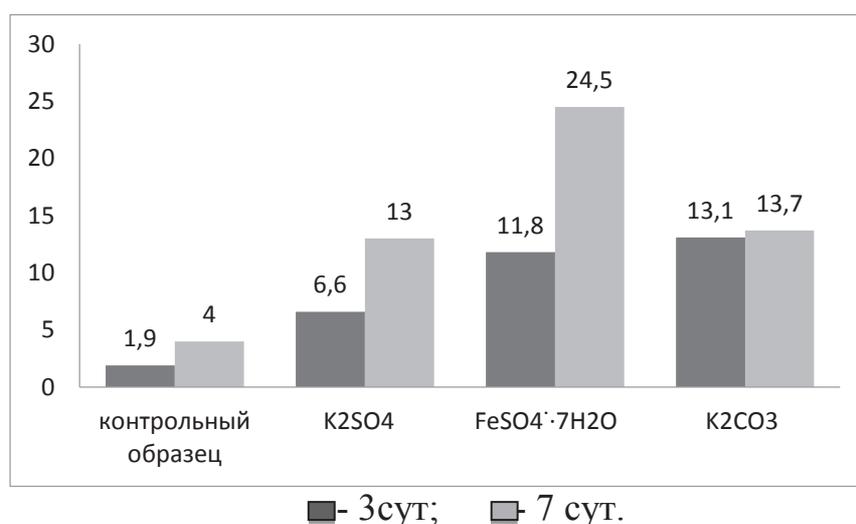
Для определения предела прочности при сжатии высокообжигового гипсового вяжущего из теста нормальной густоты формовались образцы-кубики размером  $20 \times 20 \times 20$  мм, которые твердели в воздушно-сухих условиях.

Прочность на сжатие образцов эстрих – гипса с добавками-активаторами в возрасте 7 суток составила 13,7 – 24,5 МПа, тогда как прочность контрольного образца составила 4 МПа (рисунок 1).

Сроки схватывания полученных составов эстрих-гипса представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Сроки схватывания составов эстрих-гипса с различными добавками-активаторами**

| Составы эстрих-гипса                 | Сроки схватывания       |                        |
|--------------------------------------|-------------------------|------------------------|
|                                      | начало схватывания, мин | конец схватывания, мин |
| с добавкой 1,5 % $K_2SO_4$           | 14                      | 31                     |
| с добавкой 1% $K_2CO_3$              | 7                       | 68                     |
| с добавкой 1,5% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ | 15                      | 33                     |



**Рисунок 1 – Зависимость прочности образцов от времени твердения**

Повышение прочности образцов эстрих-гипса обусловлено образованием нерастворимых соединений, способствующих уплотнению твердеющей системы, что и приводит к росту прочности. Кроме того, образующийся при затворении водой высокообжигового гипсового вяжущего  $Ca(OH)_2$  активирует процесс гидратации ангидрита и продукты его взаимодействия с добавками также способствуют более интенсивной гидратации ангидрита, что и приводит к сокращению сроков схватывания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние и перспективы применения гипсовых вяжущих в строительстве / Коровяков В.Ф. // Строительство. – 2003. – №1, с.14–16.
2. Вопросы твердения ангидритовых вяжущих / Е.В. Сулимова [и др.] // Строительные материалы. – 1993. – №7. – С. 25-26.

УДК 691.3

Студ. К.Ю. Суховская

Науч. рук. зав. кафедрой, доц., канд. техн. наук А.А. Мечай  
(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА**

Силикатный кирпич является одним из основных строительных материалов, который применяется для возведения несущих стен многоэтажных сооружений и для строительства перегородок во внутренней части помещений. Его применяют также при строительстве подвалов, крыш, при реконструкции зданий, а также для отделки.

Силикатный кирпич обладает высокими прочностными характеристиками, хорошими эстетическими свойствами, четкой геометрией. К его достоинствам также можно отнести и экологичность.

Для получения силикатного кирпича используются два основных сырьевых материала: песок и известь, которая является дорогостоящим компонентом (в среднем 200 руб. за 1 т.). С целью снижения себестоимости целесообразно в состав сырьевой смеси вводить различные отходы и побочные продукты промышленности вместо известково-песчаного вяжущего или извести. Использование отходов промышленности должно способствовать не только снижению себестоимости, но и сохранению высоких прочностных характеристик, морозостойкости и водостойкости.

В качестве таких побочных продуктов промышленности могут использоваться керамзитовая пыль, образующаяся после обжига в печи,  $K_2SO_4$  и после автоклавный отход ячеистого бетона.

Выбор данных компонентов обусловлен следующими факторами. Отход производства керамзита содержит дегидратированные глинистые минералы, которые могут взаимодействовать с  $Ca(OH)_2$  во время тепловлажностной обработки. После автоклавный отход ячеистого бетона содержит готовые центры кристаллизации, способствующие интенсификации процесса образования гидросиликатов во время автоклавной обработки.

В источнике [1] были зафиксированы высокие прочностные характеристики образцов силикатного кирпича с добавлением  $K_2SO_4$ .

В данной научной работе изучалось влияние указанных отходов промышленности на свойства силикатных изделий. Использование отходов промышленности в производстве силикатного кирпича позволит не только снизить его себестоимость, но и решить локальные экологические проблемы.

Введение отходов производства керамзита в смесь способствует повышению сырцової прочности силикатного кирпича. Это обусловлено тем, что развитая поверхность керамзитовой пыли предопределяет увеличение числа контактов между частицами при уплотнении и связанное с этим повышение прочности сцепления и механического зацепления [1]. Помимо улучшения физико-механических характеристик, введение отходов производства керамзита позволит получить окрашенную декоративную колотую поверхность.

Наблюдается значительное увеличение водопоглощения образцов с керамзитовой пылью (по сравнению с бездобавочными), которое обусловлено тем, что в сырьевую смесь дополнительно вводится глинистый минерал.

Глинистая часть, находящаяся в объеме силикатного кирпича, способна к дополнительному поглощению влаги из окружающей среды, что может негативно сказаться в дальнейшем, как на морозостойкости, так и на водостойкости готовых изделий.

Производилась замена известко-песчаного вяжущего (ИПВ) на керамзитовую пыль в количестве 5%, 7,5%, 10%, 12,5%, 15%, 17,5%.

Результаты исследования представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Результаты исследования влияния керамзитовой пыли на свойства силикатного кирпича**

| Замена ИПВ, % | Прочность, МПа | Водопоглощение, % | Плотность, кг/м <sup>3</sup> |
|---------------|----------------|-------------------|------------------------------|
| 0             | 20,2           | 6,7               | 2113                         |
| 5             | 18,6           | 8,5               | 2053                         |
| 7,5           | 18,8           | 8,8               | 2074                         |
| 10            | 20,9           | 8,4               | 2102                         |
| 12,5          | 21,6           | 8,3               | 2109                         |
| 15            | 21,9           | 8,6               | 2144                         |
| 17,5          | 22,1           | 8,5               | 2166                         |

Из представленных результатов можно выявить следующую зависимость: при увеличении дозировки керамзитовой пыли наблюдается незначительное увеличение прочности, которое, вероятнее всего, обусловлено влиянием дегидратированных глинистых минералов на процесс гидросиликатного твердения.

Изучалось также влияние  $K_2SO_4$  на свойства силикатного кирпича и на процесс гашения извести. Экспериментальным путем были получены следующие результаты: температура и время гашения извести без добавления сульфата калия составили соответственно 88°C и 4 мин; температура и время гашения извести с добавлением сульфата

калия в количестве 2% от массы извести составили соответственно 80 °С и 8 мин.

Поскольку  $K_2SO_4$  оказывает замедляющее воздействие на процесс гашения, его следует вводить после заглаживания силикатной смеси при ее доувлажнении.

При введении  $K_2SO_4$  в силикатную смесь с дозировкой 0,2 %, 0,3%, 0,4 % от массы силикатной смеси получены следующие результаты прочности на сжатие, водопоглощения, плотности и коэффициента водостойкости.

Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Влияние  $K_2SO_4$  на свойства силикатного кирпича**

| Содержание $K_2SO_4$ , % | Прочность на сжатие, МПа | Водопоглощение, % | Плотность, кг/м <sup>3</sup> | Коэффициент водостойкости |
|--------------------------|--------------------------|-------------------|------------------------------|---------------------------|
| 0                        | 21                       | 6,7               | 2108                         | 0,822                     |
| 0,2                      | 31                       | 7,6               | 2129                         | 0,765                     |
| 0,3                      | 29,5                     | 7                 | 2130                         | 0,807                     |
| 0,4                      | 29                       | 7,1               | 2152                         | 0,925                     |

Введение  $K_2SO_4$  в сырьевую смесь способствуют значительному повышению прочности силикатного кирпича. Замена ИПВ на керамзитовую пыль также способствует увеличению прочности готовых изделий, но уже в меньшей степени. Данные обстоятельства являются предпосылкой для использования  $K_2SO_4$  и керамзитовой пыли в производстве силикатного кирпича.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сырьевая смесь для изготовления силикатного кирпича: пат. 2465235 Российская Федерация, МПК С 04В 28/20, С 04В 111/20 / Н.И. Алфимова, Н.Н. Шаповалов; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова". – № 200531164; заявл. 22.06.2011; опубл. 27.10.2012.

2. Черкасов, А.В. Малоэнергоемкая технология вяжущих композиций с управляемым расширением на основе магнийсодержащих материалов / Дис. канд. техн. наук / Белгород, 2006. – С. 56-57.

УДК 691.3

Магистрант. А.А. Ярошук

Науч. рук. зав. кафедрой, доц., канд. техн. наук А.А. Мечай

(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА БЫСТРОТВЕРДЕЮЩИХ СУЛЬФОАЛЮМОФЕРРИТНЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ТЕХНОГЕННОГО СЫРЬЯ**

Большое разнообразие строительных конструкций, особенности их сооружения и существенные различия условий эксплуатации при разных видах агрессивных воздействий вызвали необходимость создания цементов со специальными техническими свойствами, которые могли бы использоваться при строительстве гидроэлектростанций, автомобильных дорог и аэродромов, морских и океанских сооружений, при промышленном производстве сборных обычных и железобетонных конструкций и др.

Весьма перспективным в настоящее время является производство быстротвердеющих сульфоалюмоферритных цементов с использованием техногенного сырья. Производство такого вяжущего обеспечивает не только утилизацию отходов промышленности, но и существенно снижает выбросы  $\text{CO}_2$  в атмосферу [1].

Главным и необходимым результатом лабораторных исследований было получение специального гидравлического вяжущего вещества, обладающего способностью быстро затвердевать и набирать прочность в короткие сроки. Таковыми являются быстротвердеющие цементы.

На основе фосфогипса, мела и алюмосиликатного сырья были разработаны два состава для обжига с разным соотношением компонентов (обозначение составов далее по тексту «Состав 1» и «Состав 2»).

Сырьевые компоненты подвергались совместному помолу в шаровой мельнице. Полученная сырьевая мука смешивалась с водой и формовалась для обжига в печи. Температура обжига состава № 1 и состава № 2 –  $1150^\circ\text{C}$  и  $1200^\circ\text{C}$  соответственно. Скорость подъёма температуры  $5^\circ\text{C}$  в минуту. Время обжига в обоих случаях составляет 2 часа.

Обожжённый материал подвергался помолу в шаровой мельнице. Таким образом, получили 2 состава цемента – «Состав 1» и «Состав 2».

Далее проводились исследования свойств полученных материалов.

Прежде всего, было определено содержание свободного  $\text{CaO}_{\text{св}}$  в цементе с помощью этил-глицератного метода.  $\text{CaO}_{\text{св}}$  во всех образцах отсутствовал, что говорит об однородности сырьевой смеси.

Водоцементное отношение (В/Ц) составило 0,3 для двух составов. Для уменьшения водоцементного отношения использовали су-перпластификатор С-3, благодаря чему удалось снизить В/Ц отношение для состава № 1 до 0,25, а для состава № 2 – до 0,2.

Полученные составы могут использоваться не только как собственно вяжущее вещество, но и как расширяющая добавка к бетонам, модифицирующая их структуру.

Поскольку сульфоалюмоферритные цементы быстро твердеют и набирают прочность, их перспективно применять в качестве вяжущего для строительных целей и ремонта. При смешении таких вяжущих с заполнителями, такими как песок, можно получить (с требуемым количеством воды) растворные строительные смеси различной консистенции. Т. е. возможно получение композиционных вяжущих веществ [2].

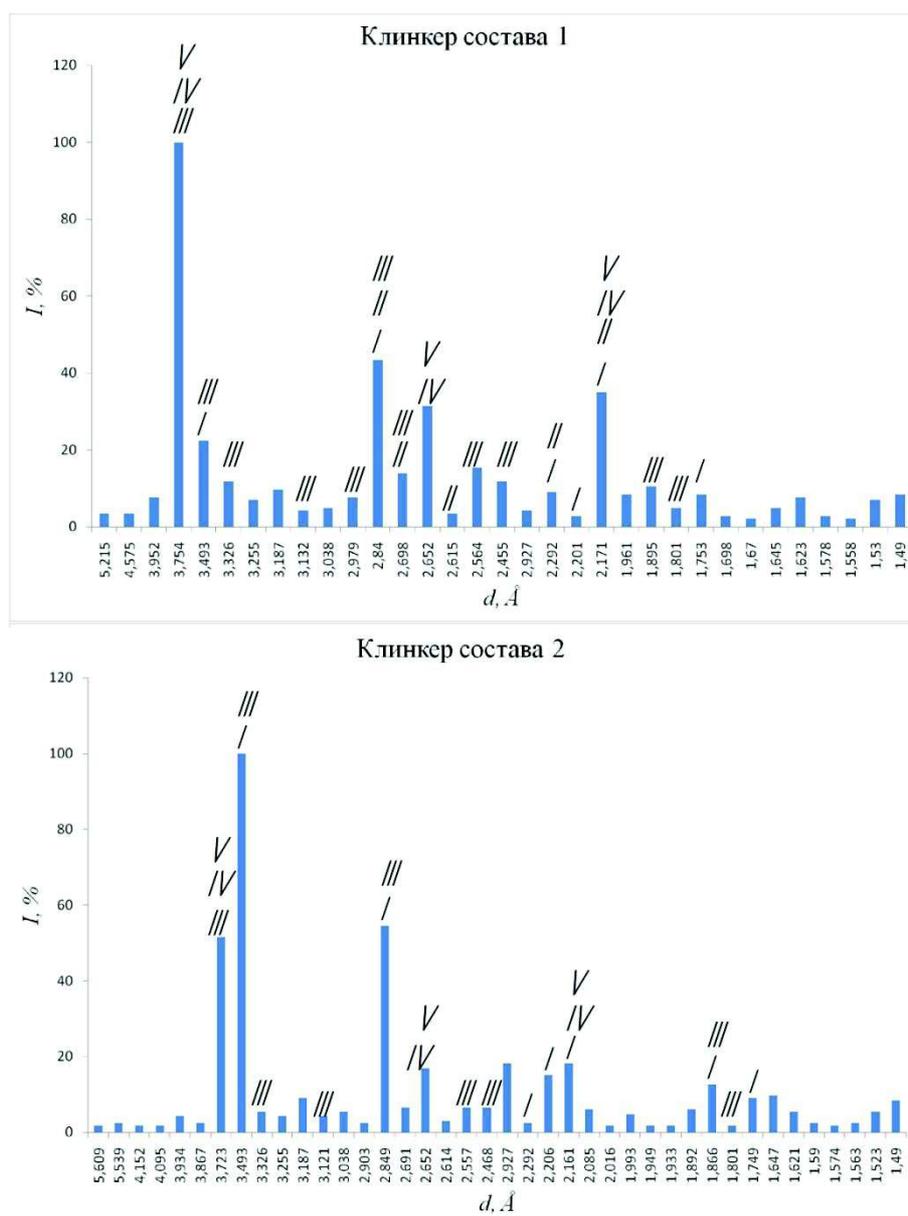
Для интерпретации полученных результатов был проведён рентгенофазовый анализ клинкера и цементного камня. Результаты рентгенофазового анализа представлены на рисунке 1.

Во всех образцах присутствует эттрингит. Его кристаллы имеют игольчатый габитус и придают системе расширение своим ростом. Кроме того, игольчатая форма кристаллов обеспечивает так называемое микроармирование структуры, что обуславливает высокую прочность уже в первые сутки твердения.

Присутствие железа приводит к образованию сульфоалюмоферритной фазы. А в случае с цементным камнем – к образованию твердых растворов с алюминием. Это явление происходит с образованием железистых аналогов эттрингита [3].

Одной из фаз, образующихся при обжиге, является нерастворимый ангидрит –  $\text{CaSO}_4$ , наряду с белитом –  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , он не вносит существенный вклад в прочность цементного камня на начальных этапах гидратации и твердения, однако в более поздние сроки твердения, его вклад в прочность цементного камня значительно возрастает.

Ранкинит –  $3\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ ; и йеленит –  $3\text{CaO}\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot \text{CaSO}_4$  не являются основными фазами в клинкере и при гидратации играют вспомогательную роль. Главной фазой, определяющей устойчивость и прочность цементного камня является эттрингит.



I – CaSO<sub>4</sub> нерастворимый ангидрит; II – 2CaO·SiO<sub>2</sub> белит;  
 III – 3CaO·2SiO<sub>2</sub> ранкинит; IV – 3CaO·3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·CaSO<sub>4</sub> йеленит;  
 V – 3Ca<sub>4</sub>((Al<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>))<sub>6</sub>O<sub>12</sub>(SO)<sub>4</sub> сульфоалюмоферрит кальция

**Рисунок 1 – Рентгенограммы клинкеров**

Результаты определения pH: состав 1–11, состав 2–9.

Стандартную консистенцию определяли по расплыву конуса. Для достижения стандартной консистенции для состава 1 необходимо 30 % воды от массы цемента с использованием С-3 и 25% воды от массы цемента для состава 2 с использованием С-3.

Результаты испытания прочности на сжатие образцов цемента состава 1 представлены на рисунках 2-3.

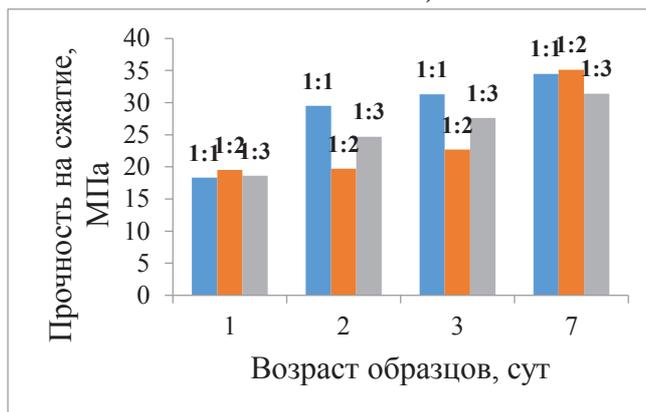


Рисунок 2 – Зависимость прочности на сжатие от возраста образцов (состав 1)

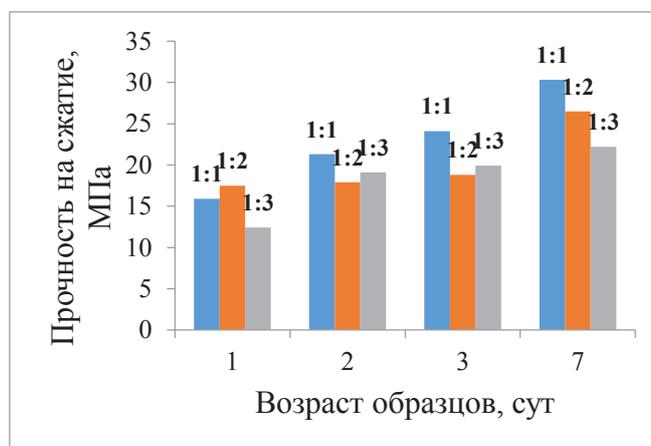


Рисунок 3 – Зависимость прочности на сжатие от возраста образцов (состав 1)

Таким образом, обобщая результаты эксперимента, можно с уверенностью утверждать, что синтезированные материалы удовлетворяют всем требованиям и могут успешно применяться в нашей стране и за рубежом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кравченко, И. В. Высокопрочные и особо быстротвердеющие портландцементы / И. В. Кравченко, М. Т. Власова, Б. Э. Юдович – М: Издательство литературы по строительству, 1971. – 230 с.
2. Шейкин А. Е., Рояк С. М. Высокопрочные быстротвердеющие цемента. – Труды совещания по химии и технологии цемента, М: Госстройиздат, 1962. – 150 с.
3. Кузнецова, Т. В. Химия и технология расширяющихся и напрягающихся цементов. Цементная и асбестоцементная пром-сть. Реф, инф./ВНИИЭСМ, М: 1980. – 65 с.

УДК 621.926

Студ. В.А. Рогальчук

Науч. рук. канд. техн. наук, доц. Д.И. Мисюля  
(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ)

## **ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПИЩЕВЫХ ЧАСТИЦ ПРИ РАЗ- ЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

Цель эксперимента изучение изменения механических свойств частиц кофе при температурах 20 °С и -30°С, что даст возможность выявить затраты энергии на разрушение этих частиц и позволит сделать вывод о целесообразности применения криогенного измельчения.

Textureanalysis это лабораторное оборудование, предназначенное для механических тестов продуктов питания, косметики, лекарственных препаратов, клеев и других материалов с целью определения их физических свойств. Оборудование имеет три сменных тензодатчиков на 5 кг, 30 кг и 50 кг, скорость проведения эксперимента (движение пуансона) от 0.01 мм/с до 40 мм/с, а также дополнительно устанавливаемую камеру для создания необходимых условий эксперимента, таких как температура. Программа имеет очень широкий диапазон настроек, при проведении эксперимента данные мгновенно отображаются в графическом виде на мониторе компьютера.



**Рисунок 1 – Лабораторная установка Textureanalysis с дополнительным оборудованием**

Необходимая фракция материала (кофе) отбиралась на вибрационном сите (фракция 1.0 – 1.25 мм), которая в дальнейшем хранилась в плотно закрытой банке в холодильнике. Плотная закрытая банка и хранение образца в холодильнике являются необходимыми условиями для исключения изменения свойств материала, особенно исключения накопления влаги. Непосредственно эксперимент проводился следующим образом: из множества частиц брали пинцетом одну и клали на стол Textureanalysis под пуансон и при нажатии кнопки «начать эксперимент»; пуансон начинал вертикальное движение вниз и раздавливал

частицу. В следующий момент на экране отображался результат; кистью счищали остатки раздавленной частицы и всё повторялось заново, только с новой частицей. Отличие эксперимента при минусовых температурах заключалось только в том, что перед началом тестирования каждой частицы необходимо выждать определенное время пока температура в камере не установится на необходимом значении. Было протестировано 40 частиц фракции при  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  и 150 частиц при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Все данные экспортированы из программы лабораторной установки в удобном для анализа формате Excel.

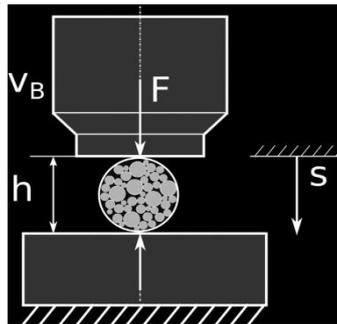


Рисунок 2 – Схема эксперимента

В итоге мы получили результаты в виде таблиц с такими параметрами как размер частиц, сила первичного и вторичного разрушения частицы, расстояние первичного и вторичного разрушения, которые в дальнейшем были проанализированы и высчитаны важные параметры – энергия разрушений и прочность частиц. Для наглядности построены графики усредненных значений.

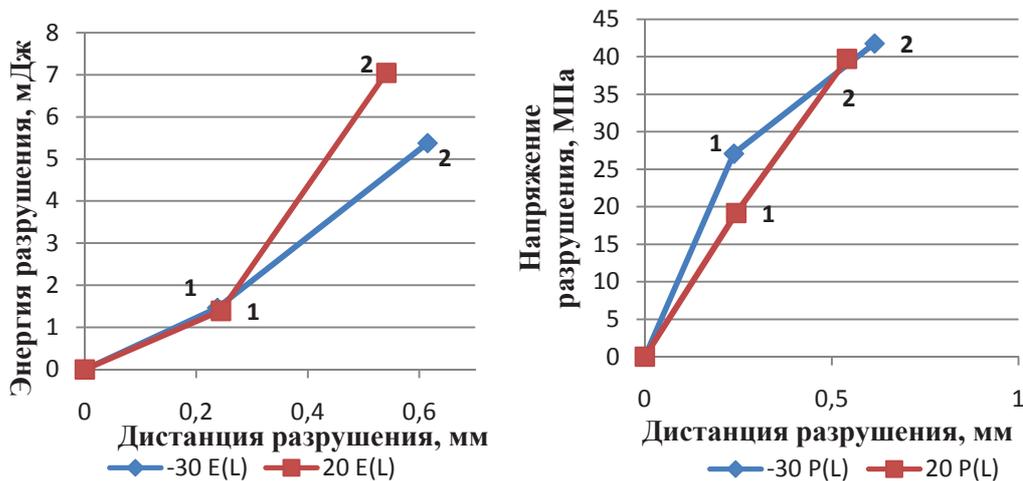
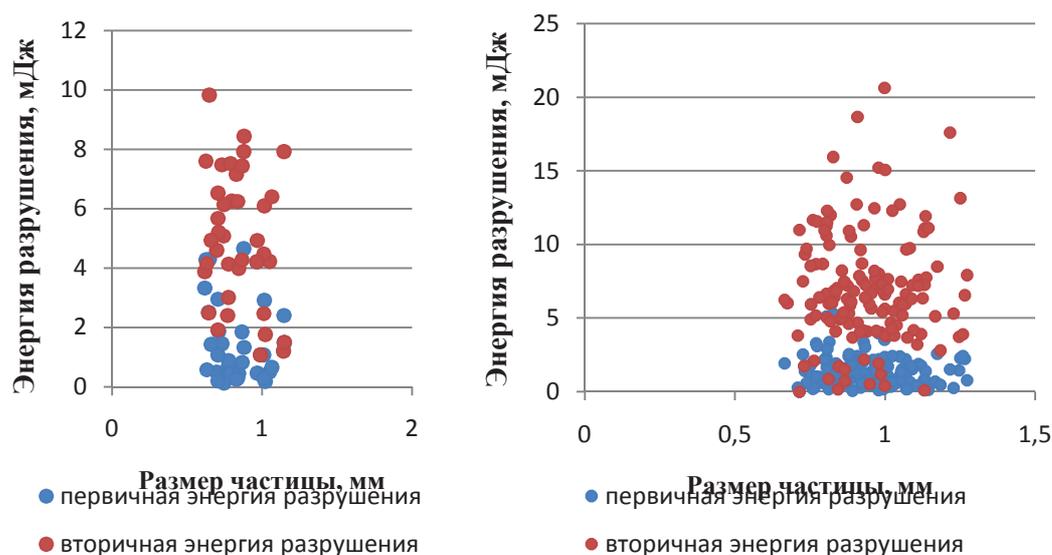


Рисунок 3 – Усредненные графики энергии и напряжения разрушения

Точки «1» на обоих графиках соответствуют первому разрушению частицы, а точки «2» - вторичному (т.е. разрушению тех кусков частицы образованных при первом разрушении). Как видно на графиках вторичное разрушение требует большей затраты энергии, а также создает большие напряжения. Это обусловлено тем, что при

вторичном разрушении энергия расщепляется не на одну частицу, а на два или более кусков, образованных при первом разрушении. Влияние температуры не столь однозначно. На графике «энергии разрушения» видно, что отрицательная температура уменьшила необходимую для разрушения энергию. Однако на графике «напряжения разрушения» видно, что отрицательная температура послужила причиной упрочнения частицы. Даже при первичном разрушении разница значений напряжений между положительной и отрицательной температурой порядка 7 МПа.



**Рисунок 4 – Распределение энергии и размеров частиц про -30 °С (слева) и 20 °С**

Рисунок 4 наглядно демонстрирует значения энергий для каждой отдельной частицы и её размер. Видно, что энергии первичного разрушения как для температуры -30°С, так и для температуры 20°С не сильно отличаются для большинства частиц и находятся примерно в пределах 0,1 – 3 мДж. А вот вторичная энергия разрушения в несколько раз больше, хотя для многих частиц эта энергия совпадает при двух исследуемых температурах (в пределах 4-10 мДж).

Энергия разрушения при отрицательной температуре уменьшается незначительно. Отрицательная температура привела к упрочнению, что связано с физическими свойствами самих частиц. Целесообразным является использование только первичного разрушения, так как на вторичное разрушение тратится в разы большая энергия. Поэтому использование отрицательной температуры для измельчения кофе под действием раздавливающей силы экономически не выгодно, а применение только первичного разрушения позволит сократить энергозатраты.

УДК 66.048.375

Студ. М.Л. Пашковский  
Науч. рук. доц. В.Н. Павлечко  
(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ)

## **О ВОЗМОЖНОСТИ УВЕЛИЧЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ РЕКТИФИКАЦИОННОЙ КОЛОННЫ С ДВУХПОТОЧНЫМИ ТАРЕЛКАМИ**

Обычно тарелки ректификационных аппаратов небольшого диаметра изготавливают однопоточными. Жидкость, стекающая с вышележащей тарелки, движется по полотну тарелки с одной ее стороны до диаметрально противоположной стороны, переливается через сливную перегородку и поступает через сливное устройство на нижележащую тарелку, на которой она перемещается в противоположном направлении [1]. При увеличении диаметра колонны путь жидкости на тарелке возрастает, что снижает эффективность контакта. Поэтому для сохранения эффективности массообмена на высоком уровне снижают путь жидкости, выполняя тарелку двух- или многопоточной. На двухпоточной тарелке жидкость движется от центра к периферийным областям, а на нижележащей тарелке перемещается от периферии к центру.

На одной из ректификационных колонн Мозырского НПЗ производится выделение легких фракций углеводородов из их смеси с получением более стабильного бензина.

Исходное питание в жидкой фазе подается на верхнюю тарелку и по мере движения вниз по колонне из него выделяются легколетучие компоненты, которые переходят в паровую фазу. Из нижней части колонны жидкость отводится в кипятильник и возвращается в колонну в виде парожидкостной смеси. Пар движется в колонне снизу вверх и по мере взаимодействия с жидкостью обогащается легколетучими компонентами, выводится из верхней части колонны и направляется на дальнейшую переработку. Частично стабилизированный бензин отводится из нижней части колонны и также направляется на дальнейшую переработку.

Колонна представляет собой вертикальный цилиндрический аппарат диаметром 3 м. Внутри распложены 39 двухпоточных тарелок клапанного типа. Расстояние между тарелками составляет 600 мм, а высота слоя жидкости на них – 50 мм. Приемные карманы расположены ниже полотна тарелки, что позволяет обходиться без переливных перегородок. Сливные перегородки шириной 2,89 м в центре и 2,4 м на периферии наклонены к горизонту под углом  $73^\circ$ , что позволяет ор-

ганизовать дополнительную поверхность контакта между фазами, если перегородки выполнить перфорированными и пропускать через них некоторое количество пара.

Схема колонны с двухпоточными тарелками приведена на рисунке.

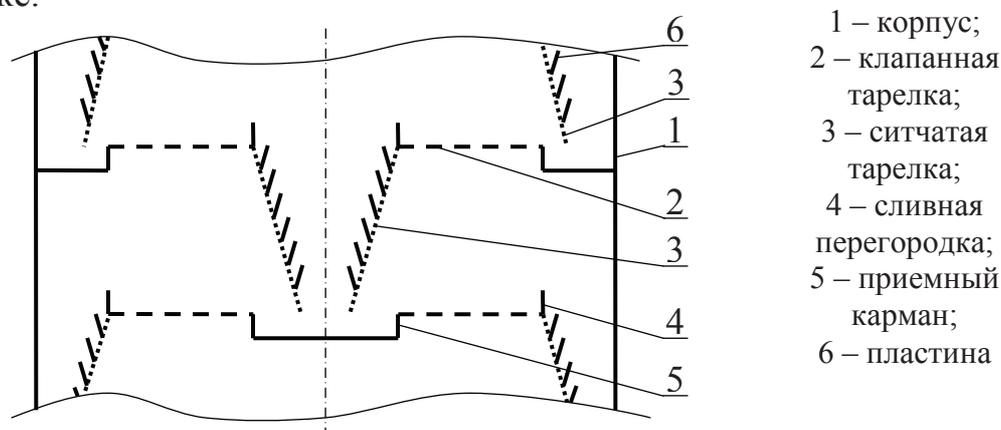


Рисунок 1 – Схема колонны с двухпоточными тарелками

Исходя из минимальных капитальных вложений, перфорацию сливных перегородок для пропуска пара предложено выполнить сверлением определенного количества отверстий, превратив тем самым перегородку в ситчатую тарелку.

Для существующей колонны проведены соответствующие расчеты. Клапанные тарелки рассчитаны по методике, применяемой для расчета ректификационных колонн, в которой количество тарелок определяется с использованием числа теоретических тарелок и их КПД по Мерфри [1, 2].

Ситчатые тарелки рассчитаны по методике, принятой для массообменных аппаратов, в которой число тарелок определяется с использованием количества легколетучего компонента, перешедшего из одной фазы в другую, и поверхности одной тарелки [2, 3].

Разделяемая смесь многокомпонентная и для упрощения расчетов она представлена двухкомпонентной: легколетучий компонент – пропан, труднолетучий компонент – пентан. Соответственно при расчете колонны были использованы теплофизические свойства этих веществ. Расчеты ситчатых тарелок выполняли на ЭВМ с использованием программы Excel. При этом задавались доли поверхности сливной перегородки, занятой перфорацией, в размере 20, 40, 60, 80 и 100% и долей свободного сечения перегородки 12% от доли перфорации. Движущую силу массообмена определяли как среднюю величину по Y–X диаграмме для бинарной смеси пропан-пентан с использованием равновесной кривой и рабочей линии.

Результаты расчетов показывают, что при перфорации всего сечения сливной перегородки количество легколетучего компонента, переходящего из жидкости в паровую фазу, может составить немногим более 32% его количества, переходящего в паровую фазу только на клапанной тарелке. Однако нижняя часть перегородки опущена в жидкость, находящуюся на тарелке, и уровень жидкости с противоположной стороны перегородки должен быть еще выше, чем на тарелке, для обеспечения движения жидкости через гидрозатвор. Поэтому перфорация на участке перегородки, опущенной в жидкость с обеих сторон перегородки, нерациональна. В связи с изложенным, доля перфорированного участка сливной перегородки может занимать не более 60-80% всей ее поверхности. Кроме того, пар, выходящий из отверстий наклонной ситчатой тарелки, будет двигаться, отклоняясь от нормали к ее плоскости, что также снизит эффективность массообмена. В целом можно ожидать увеличения производительности колонны в результате повышения эффективности тарелок на 15-20%.

Слой жидкости на наклоненной сливной перегородке предполагается значительно меньшим, чем на клапанной тарелке, который, как отмечено выше, составляет 50 мм. Поэтому через перегородку с меньшим сопротивлением гидростатического столба жидкости будет проходить большее количество пара. Для пропорционального распределения пара, проходящего через обе тарелки, предлагается увеличить сопротивление сухой ситчатой тарелки, компенсируя таким образом снижение сопротивления гидростатического столба жидкости. Сопротивление сухой ситчатой тарелки можно увеличить, уменьшив диаметры отверстий перфорации. Кроме того, движение жидкости по наклонной сливной перегородке можно замедлить путем установки перегородок, как показано на рисунке, высотой, сопоставимой с высотой слоя жидкости на клапанной тарелке, и перфорацию выполнить со стороны нижней части пластины.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г.Касаткин //– М.: ООО ТИД «Альянс», 1971. – С. 449–456.
2. Романков, П.Г. Методы расчета процессов и аппаратов химической технологии (примеры и задачи): учебное пособие для вузов / П.Г.Романков, В.Ф.Фролов, О.М.Флисюк. // СПб.: ХИМИЗДАТ, 2009. – С. 287 – 367.
3. Основные процессы и аппараты химической технологии. Пособие по проектированию / Под ред. Дытнерского Ю.И. – М.: Химия, 1991. – 496 с.

УДК 621.926

Студ. В.А. Осташкевич

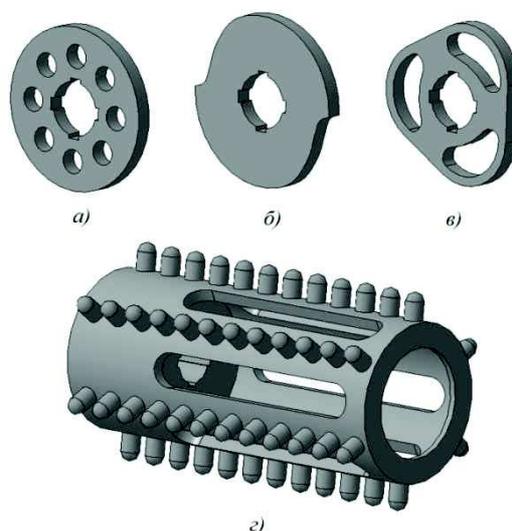
Науч. рук. ассист. Козловский В.И.

(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ)

## ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СКОРОСТЕЙ ЗАГРУЗКИ ВНУТРИ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ С МЕШАЛКОЙ

В зарубежной практике в последнее десятилетие начали активно использоваться шаровые мельницы с мешалками, причем преимущественно горизонтального типа. Такие агрегаты появились и на отечественных предприятиях, прежде всего в лакокрасочной промышленности. В них осуществляется сверхтонкий помол и частицы доводятся даже до наноразмеров.

Основным элементом данного агрегата является мешалка, которая интенсифицирует движения шаров. В промышленности применяются различные конструкции перемешивающих органов (рисунок 1). Основные принципы, которым руководствуются при разработке перемешивающих органов – это уменьшение количества застойных зон, увеличение интенсивности движения шаров и равномерное их распределение внутри рабочей камеры.



*a)* – диск с отверстиями; *б)* – диск кулачковый; *в)* – треугольный диск;  
*г)* – ротор с полым цилиндром

**Рисунок 1 – Конструкции перемешивающих органов**

Одним из классических вариантов изучения влияния конструктивного исполнения мешалки на загрузку является создание модельных установок и проведение на них экспериментов. Однако такое направление довольно затратно как по стоимости, так и по времени.

Поэтому определение оптимального конструктивного исполнения перемешивающего органа происходило при помощи программы Ansys Fluent. При моделировании задавались давлением, создаваемым на входе и выходе, скоростью подачи, а также плотностью и вязкостью загрузки [1].

В результате моделирования удалось получить распределение скорости движения суспензии в рабочей зоне мельницы с разными рабочими органами (рисунок 2). Так как разрушение материала в шаровой мельнице с мешалками осуществляется за счет истирающего эффекта, зависящего в свою очередь от касательного напряжения, которое определяется градиентом окружной скорости жидкости, то оптимальной конструкцией перемешивающего органа будет та, которая создает наибольшее количество зон с перепадами скоростей [2].

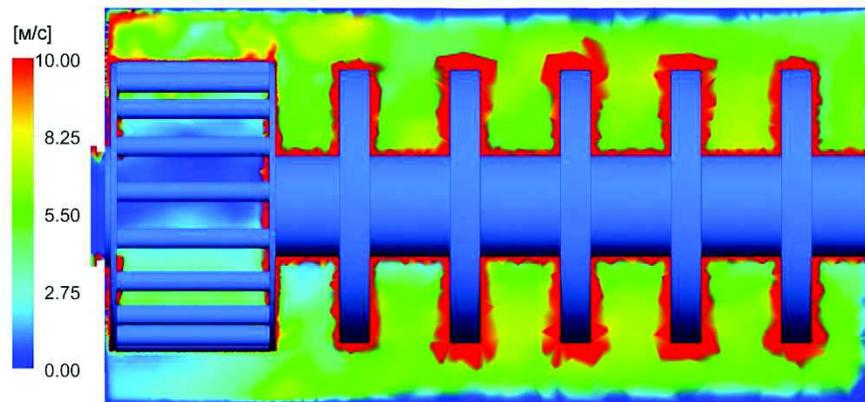
Анализ полученных распределений показывает, что при использовании дисков с отверстиями (рисунок 2а) максимальное значение скорости у загрузки (9-10 м/с) наблюдается около дисков. В междисковом пространстве она снижается до 5–8 м/с. Очевидно, что максимальные сдвиговые напряжения, а, соответственно, и максимальный истирающий эффект будет наблюдаться в зоне около дисков. Также можно отметить, что эти зоны стабильны во времени и пространстве и занимают незначительную часть рабочего объема мельницы.

У мешалки с треугольными дисками (рисунок 2 б) наблюдается более интенсивное перемешивание загрузки, что приводит к распространению истирающих зон по всему рабочему объему мельницы.

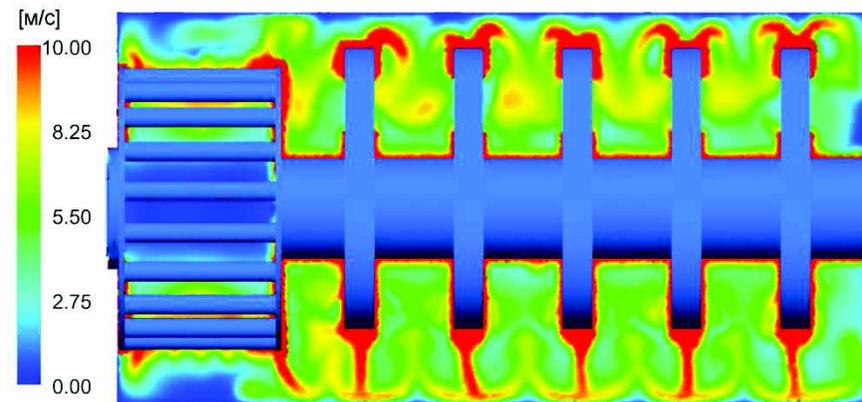
Что касается кулачковых дисков (рисунок 2в), то здесь, интенсивное измельчение будет происходить только в зоне между дисками и корпусом, где скорость загрузки меняется от 5 м/с до 10 м/с. В междисковом пространстве, она постоянна и равна 5 м/с, а следовательно интенсивного истирания там происходить не будет.

Использование ротора с полым цилиндром (рисунок 2г) приводит к увеличению скорости всей загрузки до максимального значения (10 м/с) в начале мельницы. В зоне сепаратора гидродинамика загрузки меняется, здесь максимальное значение скорости наблюдается около пальцев ротора и далее происходит ее уменьшение до 5 м/с у стенок корпуса

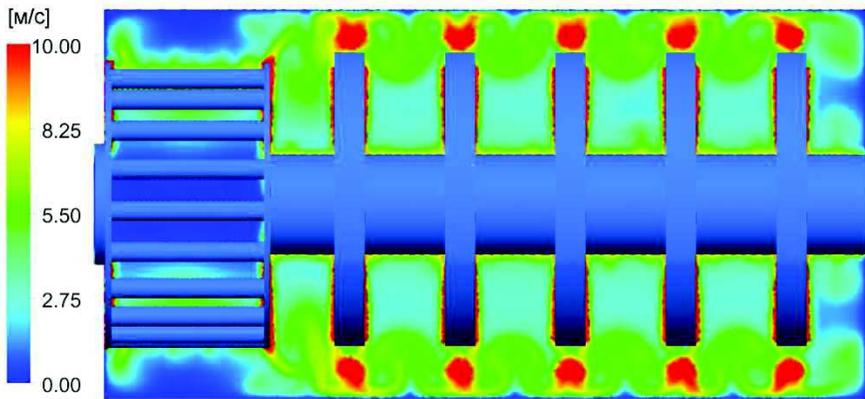
Для интенсификации движения элементов загрузки, ее турбулизации, увеличения градиента скорости предложена новая относительно оси вала (рисунок 3).



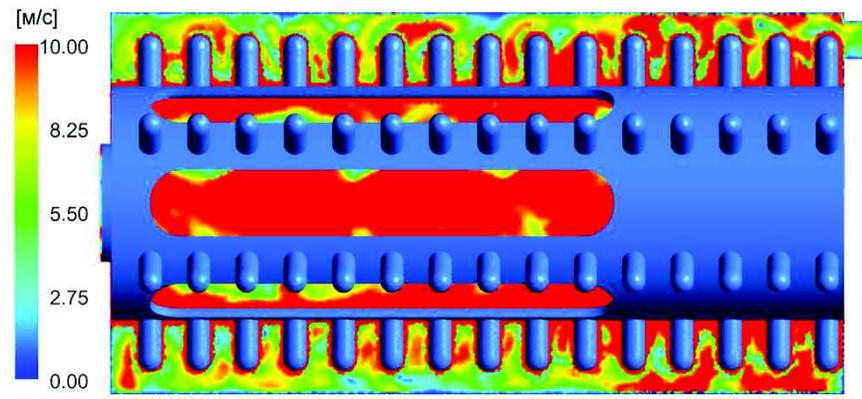
а)



б)



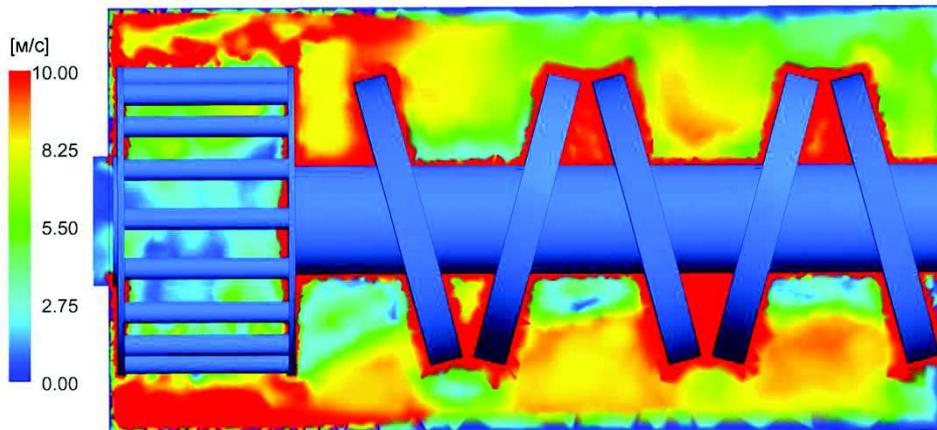
в)



г)

а) – диск с отверстиями; б) – треугольный диск; в) – диск кулачковый; г) – ротор с полым цилиндром

**Рисунок 2 – Распределение скорости загрузки внутри шаровой мельницы с различными перемешивающими органами**



**Рисунок 3 – Распределение скорости загрузки внутри шаровой мельнице с наклонными дисками**

Компьютерное моделирование гидродинамической обстановки в мельнице с таким рабочим органом показало существенное изменение распределение поля скоростей. Появилось много 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.

При вращении вала в каждое следующее мгновение распределение жидкости будет меняться в пространстве во всех направлениях.

Таким образом, можно сказать, что наиболее эффективными будут мешалки с наклонными и треугольными дисками. Они позволяют создать нестационарный режим движения загрузки с большим градиентом скорости, что должно способствовать повышению эффективности измельчения.

Следующий этап исследований будет направлен на подтверждение полученных данных, для этого будут проведены экспериментальные исследования с различными перемешивающими органами.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Козловский, В.И. Влияние конструктивных особенностей шаровой мельницы с мешалкой на ее эффективность / Козловский В.И. Вайтехович П.Е.Лакокрасочные материалы и их применение. – 2015. – № 7. – С. 43-45.
2. Шлихтинг, Г. Теория пограничного слоя/ Г. Шлихтинг. – М.: Наука, 1974. – 711 с.
3. Шаровая мельница с мешалкой: заявка № а 20121354 Респ. Беларусь, МПК В 02С 17/16, В 02В 15/12 / В.И. Козловский, П.Е. Вайтехович; заявитель Белор. гос. технолог. ун-т – заявл. 26.09.2012; опубл. 01.04.2015 // Официальный бил. / Нац. центр интеллектуал. собственности. – 2015.

## АНИЗОТРОПИЯ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ИЗДЕЛИЯХ АДДИТИВНОГО СИНТЕЗА

**Введение.** Существует множество технологий, которые можно назвать аддитивными, объединяет их одно: построение модели происходит путем добавления материала в отличие от традиционных технологий, где создание детали происходит путем удаления «лишнего» материала. В своей работе мы исследовали технологию FDM-печати в основе которой лежит выдавливание расплава термопластичного материала в виде нити с нанесением ее на ранее синтезированные слои, так называемый послойный синтез.

**Цель** – выявление механизма влияния технологических факторов на анизотропию показателей прочностных свойств за счет обеспечения необходимых температурных параметров в зоне контакта между слоями, обработка методики определения показателей свойств материалов с учетом их анизотропии и установление зависимости между параметрами процесса и анизотропии свойств.

### Основная часть.

Послойная структура материала, связанная с реализацией технологии, приводит к возникновению анизотропии эксплуатационных свойств по направлениям синтеза и существенным по величине усредненным напряжениям в изделиях.

При нанесении слоев полимера друг на друга возникает адгезионное взаимодействие между ними, величина которого обуславливает анизотропию свойств. Основным фактором, определяющим адгезионную связь между слоями, является температура в зоне контакта  $T_k$ . Наибольшие показатели адгезии реализуется в случае, когда  $T_k$  превышает температуру плавления  $T_p$ .

В виду особенностей технологии на  $T_k$  существенное влияние могут оказывать (см. рисунок 1):

- толщина слоя материала  $h$  (0,05–1 мм)
- температура экструдера  $T_3$  и расплава, выдавливаемого полимера  $T_1$
- линейная скорость движения экструдера  $v$  (30–100 мм/с);
- производительность по объему выдавливаемого материала  $Q$ ;
- температура термостатирования области печати  $T_c$  (рабочего стола или подложки).

Для оценки анизотропии механических свойств, с учетом анизотропии материала по направлениям синтеза, были изготовлены образцы (рисунок 1).

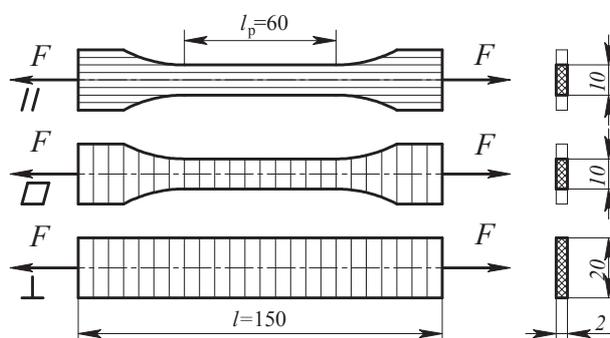


Рисунок 1 – Виды образцов

Чтобы изучить влияние технологических параметров, а также проверить гипотезу о влиянии на адгезию температуры в зоне контакта между слоями в разных направлениях, необходимо оценить физико-механические свойства материала в данных направлениях. Для этого использовали ГОСТ 11262–80 для полимерных материалов.

В качестве критерия для оценки анизотропии необходимо использовать значение предела прочности для образцов в различных направлениях:

$$\sigma = \frac{F}{A}$$

Для численной оценки анизотропии свойств по направлениям определяют коэффициенты анизотропии по направлениям С:

$$C_{//} = \frac{\sigma_{\text{э}}}{\sigma_{//}}; C_{\perp} = \frac{\sigma_{\text{э}}}{\sigma_{\perp}}; C_{\square} = \frac{\sigma_{\text{э}}}{\sigma_{\square}}$$

где  $\sigma_{\text{э}}$  – эталонный показатель прочности;  $\sigma_{//}$ ,  $\sigma_{\square}$ ,  $\sigma_{\perp}$  – прочность материала в продольном, поперечном направлении и в направлении синтеза соответственно.

Показатели прочности при нагружении в направлении слоев не зависят от сил адгезионного взаимодействия между ними. Это связано с тем, что при испытании образцов на растяжение возникают лишь продольные напряжения, которые направлены вдоль слоев печати.

На адгезионную связь между слоями в обоих поперечных направлениях влияние оказывают (рисунки 2а-б):

– толщина слоя  $h$ . Чем тоньше слой, тем меньше объем наносимого материала и тем самым меньше количество тепла, подаваемого в зону контакта, т.е. ниже температура  $T_{\text{к}}$ .

– скорость перемещения экструдера  $v$ . Чем ниже скорость, тем выше температура  $T_k$  за счет большей доли влияния теплопередачи от экструдера и наоборот.

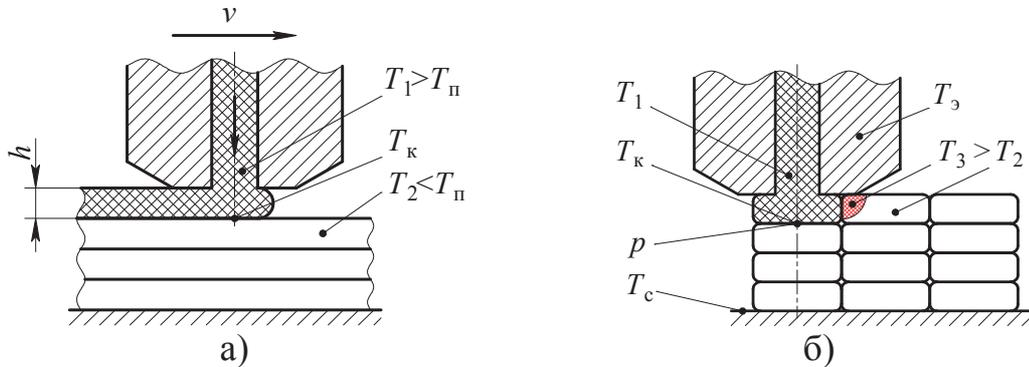


Рисунок 2 –Схема нанесения слоев в поперечных направлениях (а – направление синтеза; б – направление поперечное столу) печати

– баланс температур между наносимым ( $T_1$ ) и предыдущим слоем ( $T_2$ ) – чем выше значения  $T_1$  и  $T_2$ , тем более вероятен прогрев зоны контакта  $T_k$  до температуры плавления полимера  $T_m$  (рисунок 3а-б).

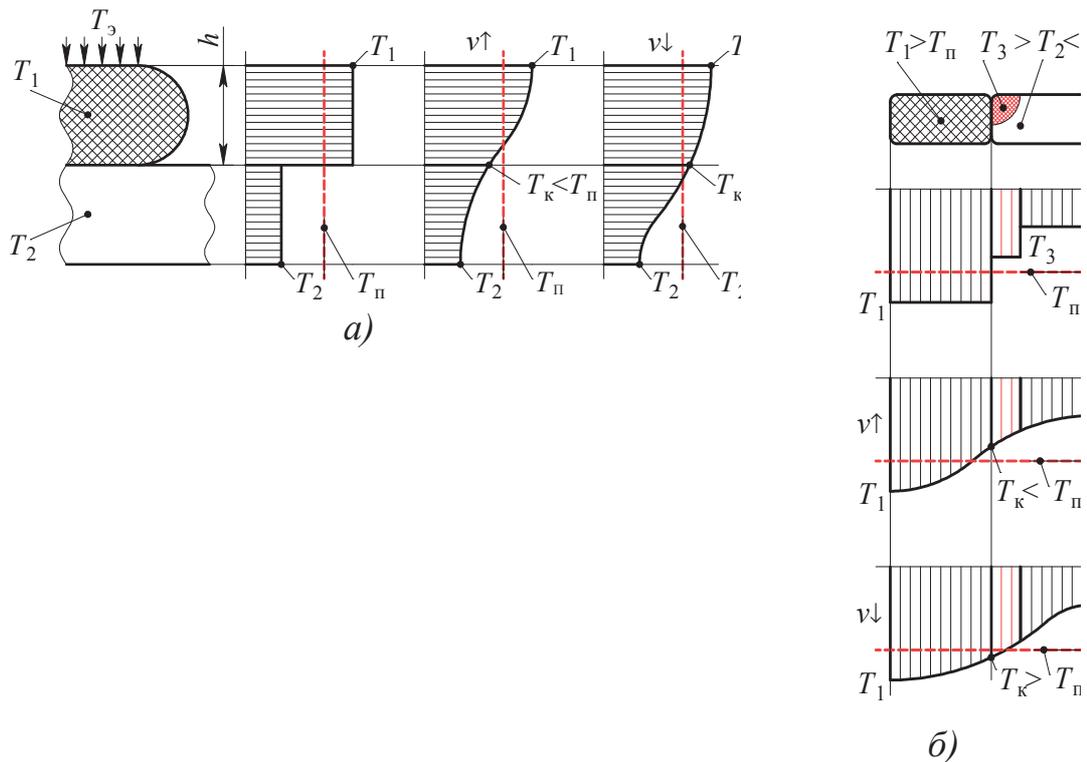


Рисунок 3 – Температура в зоне контакта между слоями в поперечных направлениях печати (а – направление синтеза; б – направление поперечное столу)

Главной отличительной особенностью при реализации FDM-печати является последовательность усадочных явлений (рисунок 4). В точке нанесения материала он находится в определенных условиях по мере удаления от рабочего инструмента (сопла) происходит изменения состояния и объема. При переходе печати на последующий слой, рабочий инструмент движется по математической траектории соответствующей требуемой геометрии, однако предыдущий слой, на который поступает материал уже изменил свои размеры за счет усадки.

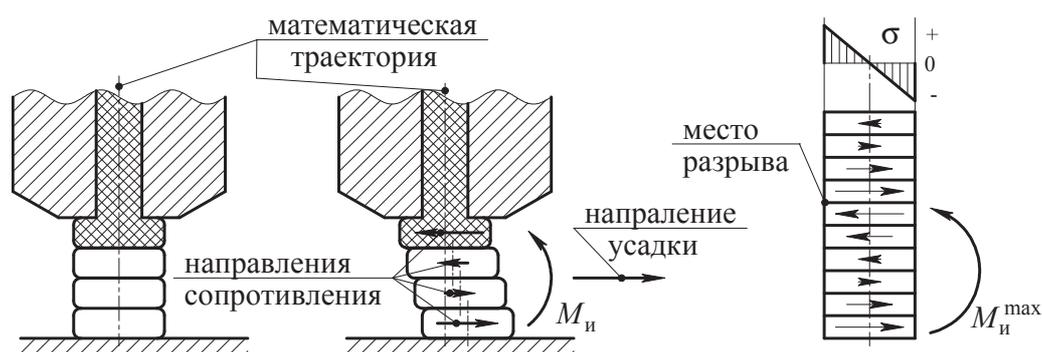


Рисунок 4 – Усадочные явления в материале

За счет действия адгезионной связи между слоями при усадке текущего слоя происходит дополнительное деформирование предыдущего. И так происходит последовательно для всех слоев. В каждом слое возникают силы сопротивления усадочным деформациям величина которых увеличивается, а направление меняются по мере увеличения количества слоев. Это приводит к возникновению и постоянному увеличению внутреннего изгибающего момента  $M_i$  в материале по высоте изделия. При этом возникают нормальные напряжения между слоями в направлении синтеза изделия. Когда величина усадочных напряжений превышает показатель прочности  $\sigma_{\perp}$ , происходит отрыв слоев.

**Заключение.** В результате проведенных теоретических и экспериментальных исследований подтверждена гипотеза об анизотропии свойств материалов аддитивного синтеза и влиянии на нее технологических параметров процесса. Полученные результаты могут быть использованы при оптимизации параметров процесса по критерию обеспечения эксплуатационных свойств материалов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. ©ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» Москва 2015. 219 с.

## ПОКАЗАТЕЛИ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АБС-ПЛАСТИКА В ИЗДЕЛИЯХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ FDM-ПЕЧАТИ

**Введение.** Послойный синтез геометрии изделий приводит к возникновению существенной анизотропии свойств материалов в конечном продукте. Причиной является величина адгезионной связи между слоями, численной характеристикой которой является коэффициент консистенции.

**Цель исследований** – изучить степень однородности свойств материалов в изделиях, созданных по технологии FDM-печати на примере АБС-пластика. Основные задачи: установить факт неоднородности материала по направлениям печати изделий; выявить зависимость показателей прочностных свойств по направлениям печати от технологических параметров процесса; выработать рекомендации по управлению свойствами материалов при печати изделий.

**Метод оценки анизотропии свойств.** За основу при изучении анизотропии свойств взят метод сравнения прочностных показателей свойств по направлениям слоев. В качестве критерия принят показатели прочности. Для определения показателей прочностных и упругих свойств использовали испытания при растяжении полимеров ГОСТ 11262–80.

В соответствии с требованиями стандарта синтезировали образцы с определенными направлениями слоев по отношению к вектору действия растягивающей нагрузки. Для изучения влияния параметров технологического процесса печати образцов на показатели свойств материалов варьировали три основных показателя (см. таблицу).

**Таблица – Показатели технологических параметров процесса печати**

| Материал    | Толщина слоя<br>(при диаметре<br>сопла 0,35 мм)<br>$h$ , мм | Температура<br>экструдера $T$ ,<br>°C | Линейная скорость печати $v$<br>в долях от средней реко-<br>мендованной для<br>АБС-пластика (60 мм/с) |
|-------------|---|---------------------------------------|---|
| АБС-пластик | 0,10  | 230                                   | 0,25  |
|             | 0,15  | 245                                   | 0,50  |
|             | 0,20  | 260                                   | 1,00  |
|             |   |                                       | 1,50  |
|             |   |                                       | 2,00  |

Перечень параметров определен из условия наибольшего влияния на значение температуры в области контакта наносимого слоя с уже существующим. Для определения эталонного значения прочности на разрыв испытание на растяжение проводили для прутка круглого

поперечного сечения диаметром 1,75 мм и длиной 150 мм, вид которого имеет исходное сырье для реализации FDM-печати.

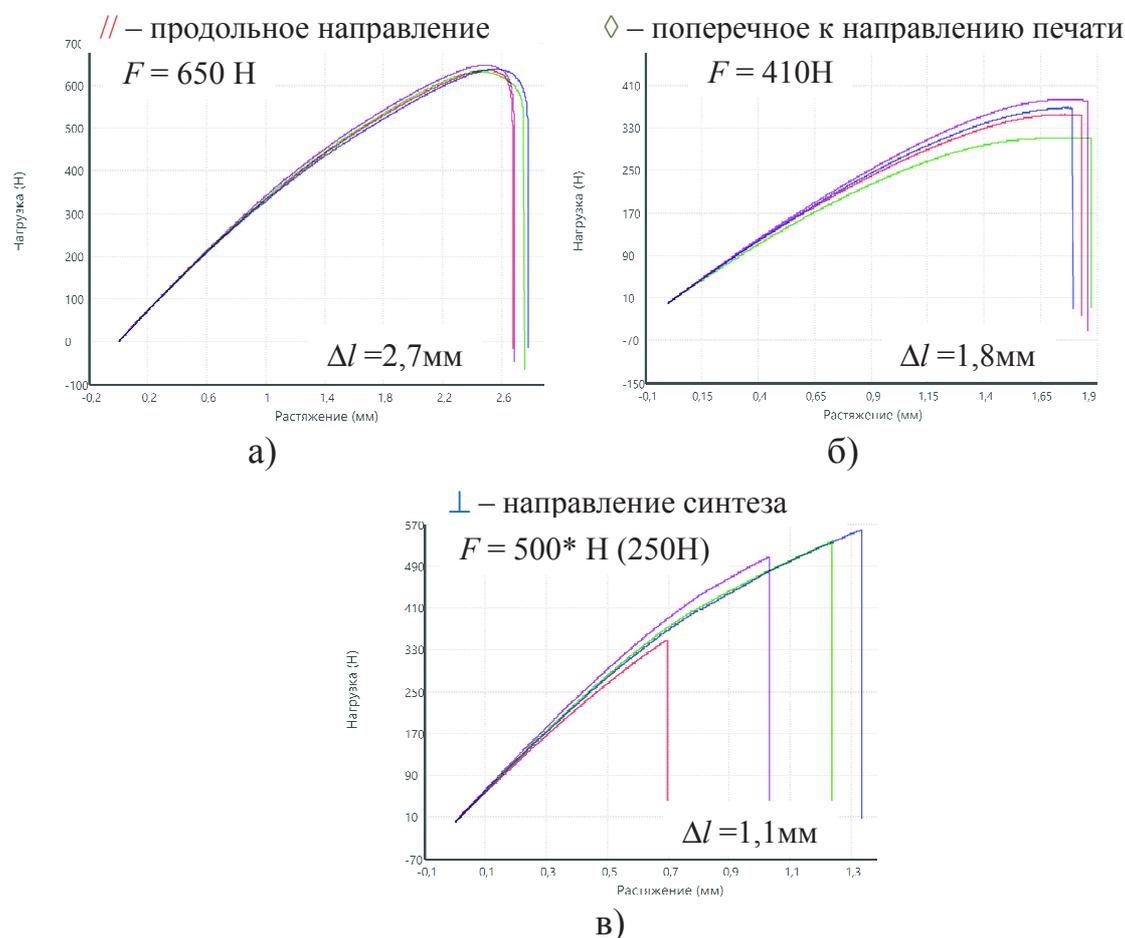
Эталонное значение прочности  $\sigma_0$ , определяли по формуле:

$$\sigma_0 = \frac{F}{A},$$

где  $A$  – площадь поперечного сечения прутка (для диаметра прутка 1,75 мм площадь  $A = 2,4 \text{ мм}^2$ );  $F$  – разрушающее усилие, Н.

Исследования проводили на универсальной испытательной машине MTS 43 при параметрах по ГОСТ 11262–80.

**Результаты эксперимента и их анализ.** В результате анализа диаграмм деформирования (см. рисунок 1) для образцов с различной ориентацией слоев их общий вид типичен для чистого АБС-пластика [1].



**Рисунок 1 – Диаграммы деформирования при растяжении (F и Δl – соответственно предельная нагрузка и деформация; \* – образцы в 2 раза шире стандартных)**

Отличаются только предельные значения нагрузок и деформаций, что является следствием анизотропии свойств на границе стыка слоев. О влиянии анизотропии говорит уменьшение кривой пластично-

сти материала при нагрузках близких к предельным. Так на диаграммах деформирования образцов с продольным расположением слоев наблюдается ярко выраженная кривая с областью образования незначительной шейки (рисунок 1а). Для двух поперечных направлений (рисунки 1б и 1в) область образования шейки отсутствует, при этом уменьшается область пластических деформаций. Это говорит о том, что на механизм разрушения в большей мере влияет адгезионная составляющая прочности, а не поведение самого материала в слоях. Доказательством этого выступает и кратность предельных деформаций максимальным усилиям.

Наложение диаграмм деформирования различных образцов при одних и тех же условиях испытаний и технологии изготовления образцов дает представление об однородности материалов в зависимости от направлений структуры. Так в продольном направлении разброс значений диаграмм не превышает 5 % (рисунок 1а), что говорит о высокой степени однородности материала в данном направлении и стабильности показателей.

В направлении поперечном печати (рисунок 1б) разброс значений достигает уже 15%, а для направления синтеза 40% (рисунок 1в), что говорит о высокой чувствительности данных направлений к изменениям технологических параметров в процессе печати, усадочных напряжений и технологии изготовления образцов.

Зависимости показателей прочности от направлений нагрузки относительно слоев печати ( $//$  – продольное направление;  $\diamond$  – поперечное к направлению печати;  $\perp$  – направление синтеза), и технологических параметров показаны на рисунке 2. Штриховой линией показано эталонное значение прочности материала.

Как следует из представленных зависимостей показатели прочности существенно зависят от направления нагружения относительно слоев структуры. Изменения по направлениям достигают от 2 до 3 раз. Это объясняется тем что в поперечном слоям направлении прочность в большей мере определяется силами адгезии, а не межмолекулярным взаимодействием. При этом в продольном слоям направлении прочность практически не зависит от параметров процесс и примерно равна уровню образца эталона.

Для поперечных направлений влияние технологических параметров процесса печати оказывает одинаковое влияние. Однако в направлении поперечном направлению печати показатели прочности примерно в два раза выше уровня напряжений в направлении синтеза, что объясняется более эффективными условиями прогрева предыдущего слоя телом сопла экструдера.

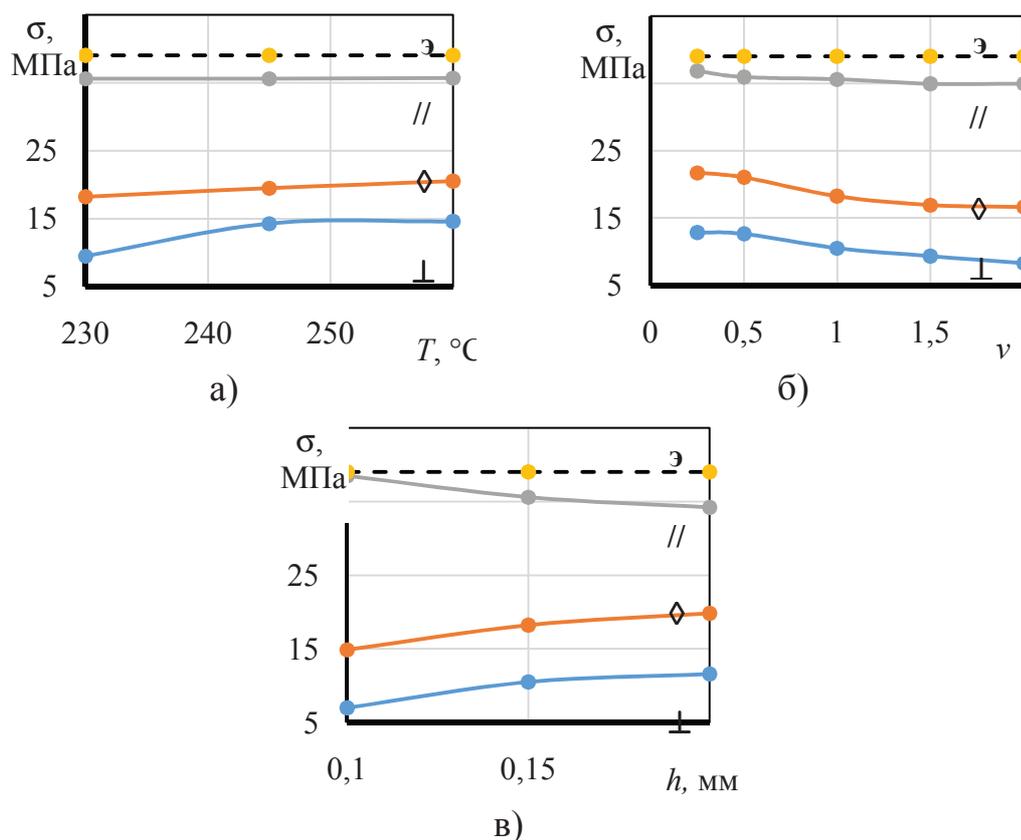


Рисунок 2 – Зависимость показателей прочностных свойств от структуры материала и технологических параметров (а – от температуры; б – от относительной скорости печати; в – толщины слоя)

**Заключение.** На основании анализа полученных данных следует, что необходимо использовать материалы с широким температурным интервалом; уменьшить толщину слоя; уменьшить линейную скорость движения экструдера; повысить температуру расплава полимера тем самым увеличив текучесть материала. При этом полностью устранить анизотропию свойств невозможно, но данные рекомендаций позволят увеличить адгезионную связь между слоями.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зленко М.А., Нагайцев М.В., Довбыш В.М. Аддитивные технологии в машиностроении. Пособие для инженеров. ©ГНЦ РФ ФГУП «НАМИ» Москва 2015. 219 с.

УДК 674.08

Студ. К. С. Леончик, инж. Г. Н. Кравченя.

Науч. рук. доц. Е. И. Кордикова

(кафедра механики материалов и конструкций, БГТУ)

## КИНЕТИКА СУШКИ ДУБЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

В наше время актуальны проблемы разработки схемы технологического процесса получения образцов материала из отходов кожевенного производства. На предприятиях образуется до 50% отходов на различных стадиях производства [1]. После стадии дубления, т.е. химической обработки хромом, образуется полуфабрикат, который называется wet-blue. Wet-blue – это наполовину готовая кожа, которую называют сырой, ее не высушивают до конца, а лишь немного отжимают. Показатель влажности дубленых отходов (хромовая стружка, обрезь) по литературным источникам составляет 16–40% [1].

Полуфабрикат wet-blue хранится и транспортируется в листах, а при переработке на операции обрезки образуется стружка wet-blue (рис. 1).



а)



б)

а) – лист; б) – стружка

**Рис. 1. Полуфабрикат wet-blue**

Перспективным направлением применения отходов кожевенного производства, в частности обрезки и стружки wet-blue, является их использование при формовании плит на основе термопластичных материалов различного назначения.

Характерной особенностью кожи является наличие в стружке и обрезки wet-blue свободных пространств – пор, имеющих различную величину, форму и расположение. Общий объем пор, их форма, размеры и расположение существенны для характеристики влагопоглощения и содержания влаги в продукте. В коже, представляющей собой весьма разветвленную волокнистую систему, основная масса пор относится к петлеобразным, которые путем соединения замкнутых, тупиковых и канальных пор образуют системы извилистых ходов или плоских ще-

левидных полостей. Общий объем пор в коже зависит от характера исходного сырья и особенностей выполнения отдельных производственных процессов и операций (отмоки, золки, мягчения, дубления, жирования, наполнения, растяжки, прокатки, лощения и др.) и варьируется от 25 до 75% [1]. После стадии дубления в коже в основном сохраняются природное волокнисто-пористое строение дермы.

Чрезмерная влага, находящаяся в наполнителе, при нагревании в процессе изготовления формованных изделий на основе различных связующих приводит к образованию воздушных полостей и конечный продукт имеет высокую пористость. Во избежание этих проблем сырье перед технологическим процессом получения композиционных материалов должен подвергаться сушке.

Для ускорения процесса применяется искусственная сушка в сушильных камерах, при этом решаются три основные задачи: получить необходимую конечную влажность в продукте, провести процесс сушки за минимальный промежуток времени, затратить минимальное количество энергии. В процессе сушки трудным моментом является создание условий для ускорения движения влаги из пор к поверхности. Скорость перемещения воды в пористом теле зависит от температуры и ее градиента, давления (атмосферное или вакуум), толщины слоя материала, градиента влажности.

В химических производствах, как правило, применяют искусственную сушку материалов в специальных сушильных установках, так как естественная сушка на открытом воздухе – слишком длительный процесс. Полное обезвоживание достигается путем испарения влаги и отвода образующихся паров, т. е. с помощью тепловой сушки.

Основным вариантом для сушки отходов wet-blue является использование конвективной сушилки – аппарата, в котором испарение влаги из высушиваемого материала происходит за счет теплоты газообразного сушильного агента при контакте материала с теплоносителем.

В данной работе экспериментально установили кинетику процесса сушки для листового материала wet-blue и стружки wet-blue в сушильном шкафу при температуре  $102 \pm 2^\circ\text{C}$ . Исходная влажность исследуемого материала составила 42–46%. Время до получения постоянной массы 12 часов при толщине слоя на перфорированных поддонах 45–50 мм.

Процесс сушки характеризуется изменением влажности, температуры материала и скоростью сушки. При рассмотрении кинетики сушки влагосодержание высушиваемого материала обычно выражают в относительных долях или процентах:

$$\omega_c = (W_i / G_c) \cdot 100,$$

где  $W_i$  – количество влаги, находящейся в материале в данное время, кг;  $G_c = G_1 \cdot (100 - \omega_1) / 100$  – масса сухого вещества, кг;  $G_1$  – первоначальная масса материала, кг;  $\omega_1$  – начальное влагосодержание, %.

На рис. 2, а изображена зависимость изменения абсолютной влажности полуфабриката от времени (кривая сушки), а на рис. 2, б – зависимость скорости сушки  $d\omega_c / dt$  от абсолютной влажности полуфабриката в результате эксперимента.

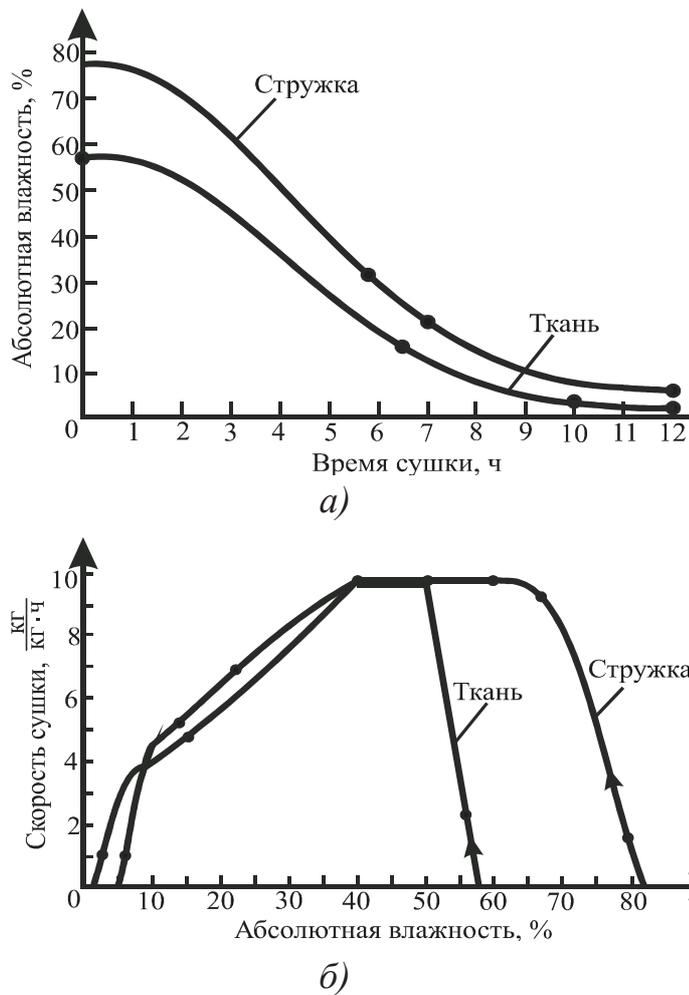


Рис. 2. Кривая сушки (а) и скорости сушки (б) полуфабриката wet-blue

В начале процесса убыль влаги из материала происходит медленно – это период прогрева материала и теплоносителя. После начальной стадии нагревания влагосодержание материала уменьшается по линейному закону – период постоянной скорости сушки. Затем удаление влаги после достижения некоторого критического значения замедляется.

Методом графического дифференцирования кривой  $\omega_c(t)$  строили кривую скорости сушки –  $d\omega_c/dt$  ( $\omega_c$ ) (рис. 2, б).

Анализируя кривые течения и скорости течения, можно сделать вывод, что сушка листовых материалов проходит с меньшей скоростью, чем стружки. Исходная влажность стружки выше, чем для листовых материалов, и, соответственно, время, затраченное на сушку до равновесной абсолютной влажности, больше.

Процесс высвобождения влаги изнутри продукта к его поверхности является сложным – некоторое количество воды задерживается в слоях, порах, капиллярах, и для ее высвобождения требуется дополни-

тельное время. Уменьшение слоя высушиваемого сыпучего материала (стружки) до 1,5–3 мм ускоряет процесс сушки примерно в 6 раз.

Средняя скорость сушки  $Z$  определяется по формуле [2]:

$$Z = W / (G_c \cdot t)$$

где  $W$  – общая масса испаренной влаги, кг;  $t$  – продолжительность процесса сушки, ч.

Для листового материала средняя скорость сушки составила 0,048 кг / (кг·ч), для стружки – 0,065 кг / (кг·ч).

Расчет затраченной теплоты на процесс сушки исследуемого материала проводили по формуле

$$\sum Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4,$$

где  $Q_1 = c_1 \cdot m_1 \cdot \Delta t$  – прогрев воздуха в камере шкафа;  $Q_2 = c_2 \cdot m_2 \cdot \Delta t$  – прогрев материала до температуры 100°;  $Q_3 = c_3 \cdot m_3 \cdot \Delta t$  – прогрев воды до температуры 100°С;  $Q_4 = L \cdot m_3$  – испарение воды;  $c_1 = 1$  кДж / (кг·°С),  $c_2 = 1,51$  кДж / (кг·°С),  $c_3 = 4,2$  кДж / (кг·°С) – теплоемкость воздуха, материала и воды соответственно;  $m_1, m_2, m_3$  – масса нагреваемого воздуха, материала и воды соответственно;  $L = 2260$  кДж / кг – удельная теплота парообразования.

Затраченное тепло для сушки листового материала массой 3,505 кг и влажностью 38 % составили 3,74 МДж, а для стружки массой 3,155 кг и влажностью 43% – 3,98 МДж.

Процесс сушки пористого полуфабриката wet-blue является энергоемким и продолжительным. Повышение температуры возможно только в пределах до 130°С, иначе происходит охрупчивание высушиваемого материала, что негативно сказывается на конечном продукте. Для повышения эффективности процесса необходимо использование специально оборудованных сушильных шкафов полочного типа с принудительной продувкой горячим воздухом или с использованием вакуума для интенсификации процесса вывода влаги к поверхности материала за счет создания градиента влажности по толщине слоя материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник кожевника. (Отделка.Контроль производства) / В. П. Баблюян [и др.] // Под редакцией Балберовой Н. А. Москва: Легпромбытиздат, 1987. 256 с.

УДК 678.675

Студ. К. С. Леончик,

Науч. рук. доц. Е. И. Кордикова

(кафедра механики материалов и конструкций, БГТУ)

## КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

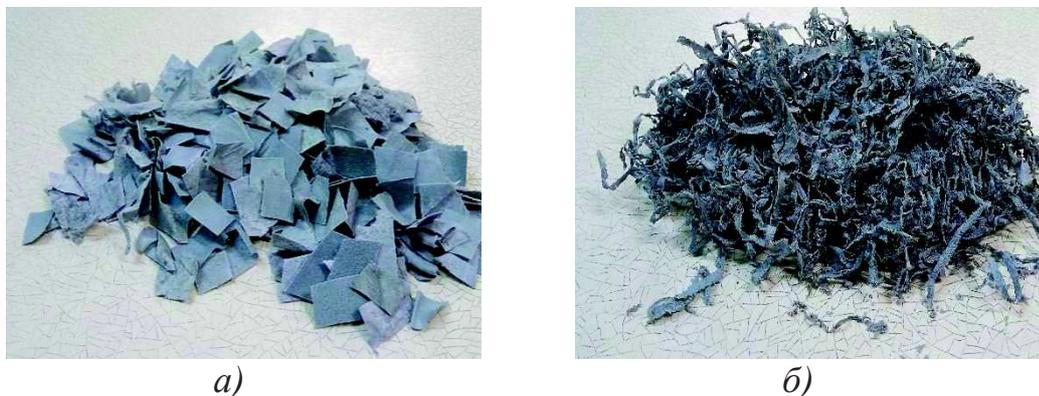
Концерн Беллегрпром акцентирует внимание на переработке хром содержащих отходов. В частности это отходы, которые образуются в процессе переработки исходного материала в готовую продукцию, утратившие полностью или частично потребительские качества исходного материала (химические или физические свойства, в том числе равномерность, конфигурацию и т. п.).

Отходы кожевенного производства составляют, по данным предприятий-производителей, от 30 до 50% от исходного сырья [1]. Большую часть отходов образуют так называемые материалы вет-блю (wet-blue) – дубленая кожа, которую называют сырой. Материал содержит до 46% влаги и имеет голубой цвет. Положительные стороны таких полуфабрикатов – высокая термостойкость и износостойкость. Себестоимость таких отходов сопоставима с затратами на сушку и транспортировку.

В работе рассматривается возможность использования кожевенных отходов wet-blue в качестве наполнителей для изготовления формованных изделий с использованием термопластичных материалов в качестве связующего.

Задачей исследования являлось изучение возможности получения формованных изделия при максимальном насыщении материала кожевенными отходами различной конфигурации и размеров (условие целесообразности их утилизации).

В работе в качестве наполнителя используются отходы кожевенного производства в виде кусочков кожи (рис.1, а) и стружки (рис. 1, б).



а – кусочки кожи, б – стружка

Рисунок 1 - Отходы кожевенного производства

Отходы имеют голубой цвет, что связано с технологией хромового дубления, и толщину 0,7–1 мм. Предварительно отходы подвергали сушке в сушильном шкафу при температуре  $102 \pm 2^\circ\text{C}$  до равновесной влажности  $5 \pm 0,5\%$ . Листовой материал разрезали на куски квадратной формы с размерами  $15 \times 15$  мм на гильотинных ножницах. Стружка кожевенных отходов, образующаяся в технологическом процессе, не подвергалась дополнительному измельчению или сортировке. Материал состоит из двух явно выраженных фракций – длинных кусочков с размерами в диапазоне от 2 см до 33 см и мелкодисперсной фракции с длиной до 2 см. Для отделения мелкодисперсной фракции использовали ситовый метод.

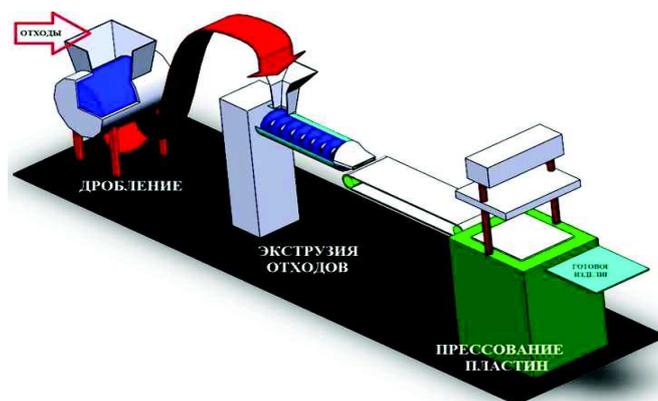
Прочность отрезков кожи определяли на образцах, закрепленных в рамки, с базой 10 мм. Для листовых материалов исследовали прочность в двух взаимно перпендикулярных направлениях (продольное направление выбрали произвольно без учета каких-либо биологических особенностей кожи). Среднее значение разрушающего напряжения по всем направлениям как для листовых материалов, так и для стружки составило 6,9 МПа с коэффициентом вариации 2,9%. Существенного различия в значениях для различных направлений не наблюдали, отклонения входили в интервал погрешности эксперимента.

В качестве связующего использовали вторичный агломерированный полипропилен со средним размером агломератов 10–15 мм со следующими свойствами: плотность –  $0,95 \text{ г / см}^3$ , прочность при изгибе – 78,6 МПа (результаты собственных исследований).

Для изготовления композиционных плит на основе различного вида отходов наиболее эффективной является технология прессования предварительно пластицированной заготовки в охлаждаемой оснастке. Процесс включает подготовку исходного сырья (измельчение и при необходимости классификацию компонентов смеси), дозированную загрузку смеси в червячный экструдер, пластикацию термопластичных полимерных компонентов в экструдере, накопление дозы пластицированного материала, формирование из него заготовки, перемещение заготовки в охлаждаемую пресс-форму и прессование изделия (рис. 2).

Для обеспечения конкурентоспособности получаемых изделий при задании режимов пластикации полимерной смеси и формования изделий необходимо учитывать особенности состава и структуры композиции, ее реологического поведения. Технологические режимы переработки материала выбирали исходя из свойств компонентов, предотвращения возможной деструкции кожевенных отходов, обеспечения плавления полимерного материала, а так же хорошей гомогенизации смеси в материальном цилиндре и получения плотного

формованного материала после прессования. Температура по зонам экструдера – 180°C, 200°C, 220°C; время накопления дозы: при использовании кусков кожи – 8 мин, для стружки – от 11 мин (при их содержании 30 %) и 14 мин (при 50%); время, затраченное на перемещение материала от накопителя в форму и смыкание плит – 4 сек; усилие прессования – 4 т; время выдержки в форме до достижения в материале температуры стеклования – 2 мин.



**Рисунок 2 - Схема технологического процесса получения образцов материала из отходов кожевенного производства**

Из полученных плит механически вырезались образцы и подвергались испытаниям в соответствии с требованиями различных стандартов для композиционных материалов. Определение плотности плоских образцов – по ГОСТ 15139–69, определение прочности при срезе – по ГОСТ 17302–71, прочности при изгибе – по ГОСТ 4648–71, определение коэффициента температуропроводности – по ГОСТ 23630.3–79.

Материал с содержанием кожевенных отходов 50% как кусочков, так и стружки обладает плохой формруемостью. Плотность полученных материалов на основе кусочков составляет 0,83–0,9 г / см<sup>3</sup> в зависимости от степени наполнения и снижается при ее увеличении до 50%. Это объясняется образованием воздушных прослоек на границе наполнитель – связующее (рис. 3, а) и недостаточным усилием прессования. Пористость составляет 20–25%. Недостаточное взаимодействие на границе раздела фаз приводит к расслоению и снижению прочности при срезе и изгибе данного материала.

Материал со стружкой показывает более высокие характеристики и имеет слоистую структуру на срезе (рис. 3, б). Плотность составляет в среднем 1,1 г / см<sup>3</sup>, а показатели прочности при изгибе и срезе на 20–30% выше. Упорядоченная волокнистая структура материала создается за счет использования измельченных кожевенных отходов. Чем более мелкие фракции используются, тем однороднее получаемый материал.



а)



б)

**Рисунок 3 - Вид поперечного среза материала после разрушения (пояснения в тексте)**

Для полученных материалов коэффициент температуропроводности составил  $8 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2 / \text{с}$ , что на порядок ниже соответствующего параметра для полимерных материалов и примерно соответствует коэффициенту температуропроводности древесины [2]. Температуропроводность является одним из двух наиболее важных параметров веществ и материалов, поскольку описывает процесс переноса теплоты и изменение температуры в них. Проведенные исследования позволяют сделать вывод о возможности применения отходов кожевенного производства, в частности полуфабриката wetblue, в качестве наполнителей для изготовления формованных изделий.

Максимальное насыщение полимера кожевенными отходами на этапе исследования составляет 30%, что позволяет получить материал со следующим набором свойств: плотность –  $1,1 \text{ г/см}^3$ , прочность при изгибе – 25 МПа, прочности при срезе – 32 МПа. Предпочтительно использование измельченных отходов кожи.

Невысокие физико-механические характеристики позволяют говорить о возможности применения исследуемых материалов в качестве строительных плит, работающих без высоких нагрузок, а так же, учитывая коэффициенты температуропроводности – как теплоизоляционных наравне с древесноволокнистыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник кожевника. (Отделка. Контроль производства) / В. П. Баблюян [и др.] // Под редакцией Балберовой Н. А. Москва: Легпромбытиздат, 1987. 256 с.
2. Технические свойства полимерных материалов: уч.-справ. Пособие / В. К. Крыжановский [и др.]. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.

УДК 531.19

Студ. Э. Э. Бильданов

Науч. рук. доц. Я. Г. Грода

(кафедра теоретической механики, БГТУ)

## МОДЕЛИРОВАНИЕ РАВНОВЕСНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМ С КОНКУРИРУЮЩИМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НА ТРЕУГОЛЬНОЙ РЕШЕТКЕ

С конца 90-х годов прошлого века в научной среде возник интерес к наносистемам, структура которых в зависимости от термодинамических параметров может иметь вид упорядоченных кластеров [1]. Отдельными элементами таких систем могут быть глобулярные белки, заряженные липосомы в ионных растворах и другие виды полимерно-коллоидных смесей. Динамика частиц таких систем состоит в том, что на близком расстоянии друг от друга они притягиваются за счет вандерваальсовского притяжения, а на более далеком происходит электростатическое отталкивание (SALR-системы). С тех пор ученые со всего мира активно разрабатывают подходы для моделирования и изучения таких систем.

На данный момент существуют различные подходы к описанию SALR-систем. В частности, в работе [2] для моделирования SALR систем авторами был использован метода молекулярной динамики. При этом парный потенциал взаимодействия был выбран в следующем виде:

$$V(r) = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{2\alpha} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^\alpha \right] + A \frac{\exp(-r/\xi)}{r/\xi}, \quad (1)$$

где параметры  $\alpha$ ,  $A$ ,  $\xi$  выбираются следующим образом:  $\alpha = 100$ ,  $A = 0.2\varepsilon$ ,  $\xi = 2\sigma$ .

Так же существует подход, основанный на рассмотрении решеточных моделей SALR-систем. В рамках таких моделей отдельная частица системы может находиться в узле решетки, и динамика в ней определяется статистически, согласно алгоритму Метрополиса [3]. Энергия системы в этом случае определяется как:

$$H = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^2} n_i (-J_1 S_i^{(1)} + J_3 S_i^{(3)} - \mu), \quad (2)$$

где  $n_i = 1$ , если узел занят частицей, или  $n_i = 0$  если он вакантен;  $S_i^{(1)}$  – число первый соседей,  $S_i^{(3)}$  – число третьих соседей для каждой частицы;  $\mu$  – химический потенциал системы;  $J_1, J_3$  – энергия взаимодействия между первым и третьим соседом соответственно.

Для изучения равновесных характеристик SALR-систем использовалась модель треугольной решетки, моделируемая по методу Монте-Карло. Одним из важных достоинств такого подхода по отношению к молекулярно-динамическому моделированию является относительно большая эволюция системы за один шаг моделирования.

В данной работе изучаются системы с отношением  $J_3/J_1 = 3$ . Фазовая диаграмма для такой системы [4] представлена на рисунке 1.

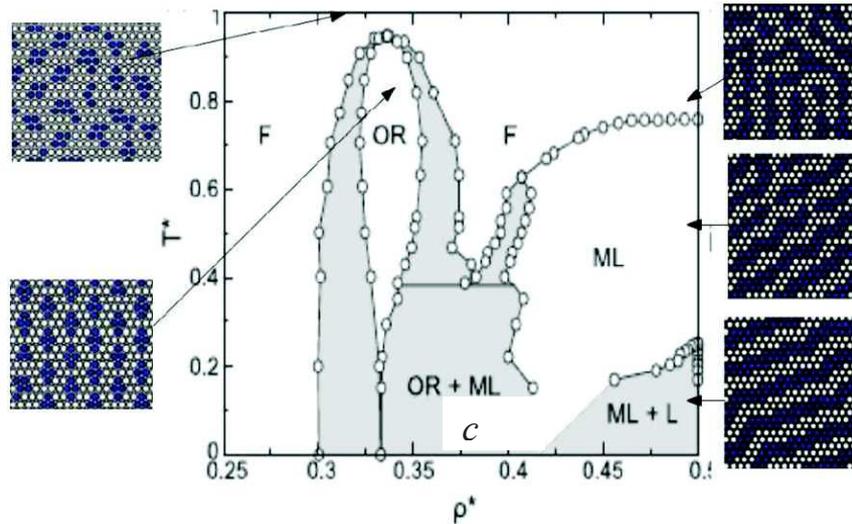


Рисунок 1 – Фазовая диаграмма треугольной SALR-модели с отношением  $J_3/J_1 = 3$ .

На фазовой диаграмме  $T^*$  – приведенная температура меняется в диапазоне от 0 до 1,  $c$  – концентрация частиц на решетке. Для  $c > 0.5$  фазовая диаграмма будет симметричной относительно  $c = 0.5$ . F – фаза, представляющая собой флюид, OR – упорядоченные ромбы, ML – расплавленные ламели, L – упорядоченные ламели. Заштрихованная область соответствует двухфазным областям.

В работе используются безразмерные параметры, соответствующие температуре, химическому потенциалу, свободной энергии и параметру взаимодействия третьих соседей:

$$T^* = \frac{k_B T}{J_1}, \quad \mu^* = \frac{\mu}{J_1}, \quad H^* = \frac{H}{J_1}, \quad J^* = \frac{J_3}{J_1}. \quad (3)$$

В принятых обозначениях гамильтониан системы принимает следующий вид:

$$H^* = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N^2} n_i (-S_i^{(1)} + J^* S_i^{(3)} - \mu^*). \quad (4)$$

Процедура моделирования была организована следующим образом. На треугольной решетке размерностью  $N \times N$  ( $N = 30$ ) с периодическими граничными условиями равномерно распределялись частицы с начальной концентрацией  $c = 0.5$  и заданным значением химического потенциала. После чего случайным образом выбирался узел, если он был занят частицей, то эта частица убиралась, если вакантен – то наоборот добавлялась. После чего в соответствии с соотношением (4) определялось изменение внутренней энергии системы. Если энергия не увеличилась, то новая конфигурация принималась, в противном случае конфигурация принималась со вероятностью

$$W = \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{t} \frac{J_1}{k_B T_C}\right), \quad (5)$$

где  $J_1/k_B T_C = 1/0.95$  согласно [4],  $t$  – температура, измеренная в единицах критической  $T_C$ .

Повторение описанной процедуры  $n$  раз, где  $n$  число частиц в системе  $n = cN$ , формирует один шаг алгоритма Монте-Карло (МКШ). Для моделирования эволюции системы выполнялось порядка  $10^5$  МКШ. Точное число шагов зависело от заданных значений химического потенциала и температуры. При этого некоторое начальное число шагов отводилось на эквализацию системы, во время которой физические характеристики не вычислялись.

В ходе описанной выше процедуры моделирования были получены зависимости от концентрации термодинамического фактора, химического потенциала и корреляционные функции заполнения решеточных узлов первых и третьих соседей. Для определения данных параметров после каждого шага определялось число частиц в системе, так же и число пар частиц занимающих ближайшие решеточные узлы и узлы, являющиеся соседями 3-го порядка. После этого термодинамический фактор определялся среднеквадратическими флуктуациями числа частиц в системе

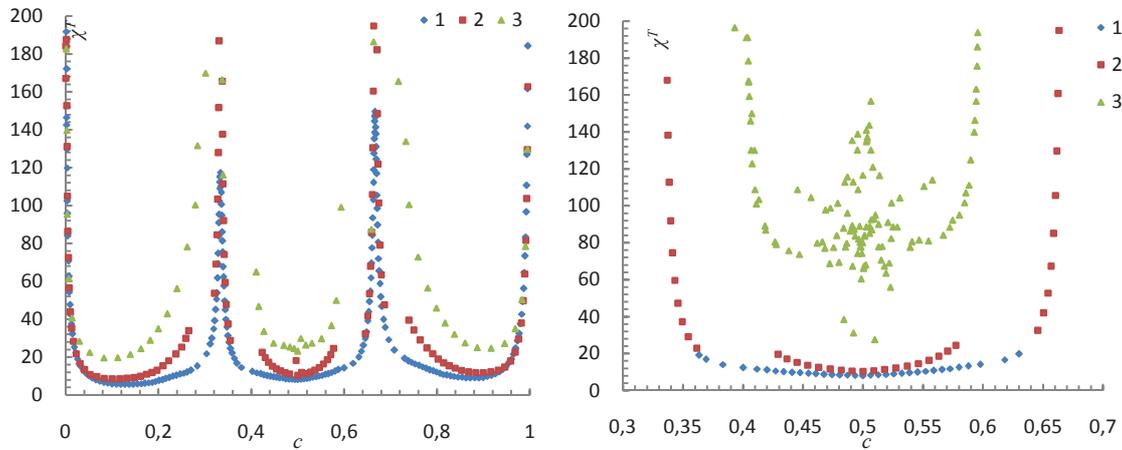
$$\left(\chi^T\right)^{-1} = \frac{\langle(\delta n)^2\rangle}{\langle n\rangle}. \quad (6)$$

а корреляционные функции ближайших и третьих соседей

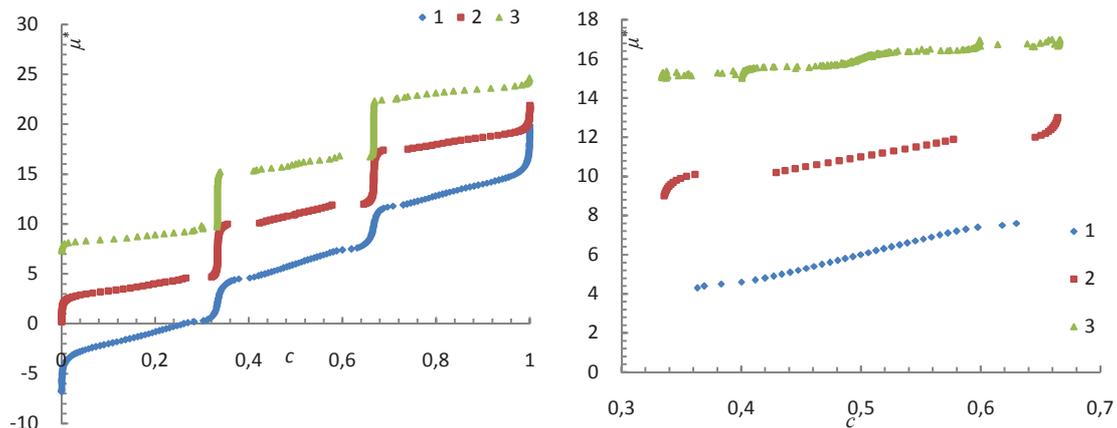
$$g_k(1;1) = \frac{P_k(1;1)}{c^2}, \quad k = \{1,3\}, \quad (7)$$

где  $P_k(1;1)$  – вероятность обнаружения пары решеточных узлов, являющихся соседями  $k$ -го порядка, заполненными частицами

В результате были получены зависимости изучаемых параметров системы представленные на рисунках 2 – 4.



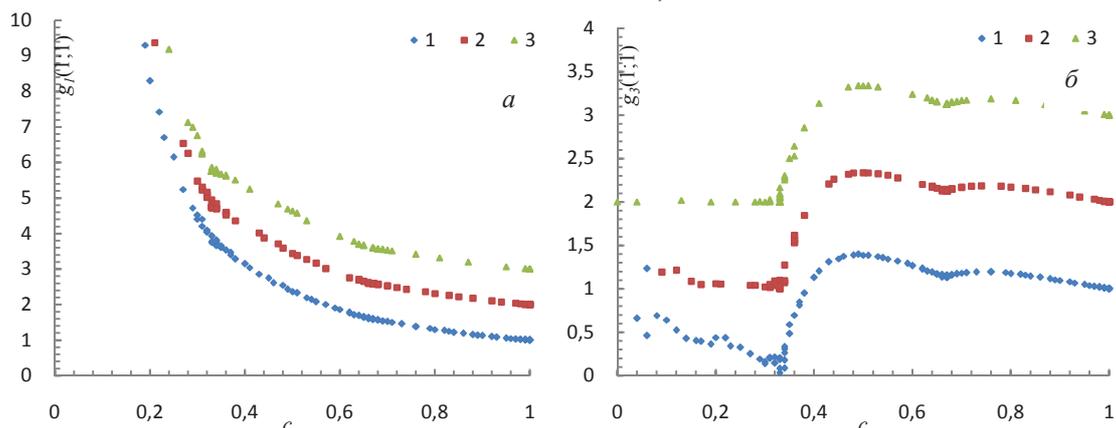
**Рисунок 2 – Концентрационные зависимости термодинамического фактора решеточной SALR-системы на треугольной решетке.  
 $t = 0.9T_C$  (1);  $0.6T_C$  (2);  $0.3T_C$  (3)**



**Рисунок 3 – Концентрационные зависимости химического потенциала решеточной SALR системы на треугольной решетке.  
 $t = 0.9T_C$  (1);  $0.6T_C$  (2);  $0.3T_C$  (3). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 5 единицу вверх вдоль вертикальной оси (первоначальное положение соответствует кривой 1)**

Из рисунков следует, что при концентрации  $c = 1/3$  и  $2/3$  наблюдается фазовый переход 2 рода, который соответствует установлению кластерной фазы типа упорядоченных ромбов (пузырей). При уменьшении температуры в области  $c = 0.5$  наблюдается установление еще одной упорядоченной фазы типа ламелей.

Падение точности результатов в области низких температур обусловлено недостаточно большим количеством шагов Монте-Карло, но, несмотря на это, качественно определить поведение системы при низких температурах можно.



**Рисунок 4 – Зависимости корреляционных функций ближайших (а) и третьих (б) соседей от концентрации частиц на решетке.  $t = 0.9T_c$  (1);  $0.6T_c$  (2);  $0.3T_c$  (3). Каждая группа кривых смещена относительно предыдущей на 1 единицу вверх вдоль вертикальной оси (первоначальное положение соответствует кривой 1)**

Из графиков зависимостей корреляционных функций также следует, что при значении концентраций  $c = 1/3$  и  $c = 2/3$  наблюдается скачок зависимости (на рисунке 3а он менее выражен), который соответствует фазовому переходу 2-го рода.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Seul, M. Domain shapes and patterns: the phenomenology of modulated phases / M. Seul, D. Andelman // *Science*, 1995. – vol. 267. – P. 476 – 483.
2. Toledano, J. K. F. Colloidal system with competing interactions: from an arrested repulsive cluster phase to a gel / J. K. F. Toledano, F. Sciortino, E. Zaccarelli // *Soft Matter*, 2009. – vol. 5. – P. 2390 – 2398.
3. Методы Монте-Карло в статистической физике / Под ред. К. Биндера. – М: Мир, 1982. – С. 400.
4. Almaraz, N. G. Periodic ordering of clusters and stripes in a two-dimensional lattice model. Results of Monte-Carlo simulation / N. G. Almaraz, J. Pkalski, A. Ciach // *The Journal of Chemical Physics*, 2014. – vol. 140. – DOI 10.1063/1.4871901.

УДК 681.5

Студ. А.В. Корнилов, Д.И. Чакур  
Науч. рук. доц. В.В. Сарака; доц. Д.А. Гринюк  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА**

Сущность процесса гидроочистки состоит в превращении соединений, содержащих серу, азот, кислород и дальнейшем гидрировании их на катализаторе с образованием летучих сернистых, азотистых, кислородосодержащих соединений (сероводорода, аммиака, воды), которые удаляются путем отпарки в ректификационных колоннах. Одновременно происходит насыщение непредельных углеводородов и абсорбция металлов из состава металлоорганических соединений катализатором. Кроме того, частично протекают реакции изомеризации парафиновых и нафтеновых углеводородов, а также реакции гидрокрекинга.

Известные в настоящее время АСУТП гидроочистки на нефтеперерабатывающих предприятиях не учитывают ряд общеизвестных факторов. К ним относится значение концентрации серы на выходе из реактора, снижение активности катализатора, количество выделившегося газа в зависимости от температуры реактора, изменение выхода сероводорода при варьировании входной температуры реактора, изменение выхода нестабильного дизельного топлива (ДТ) в зависимости от входной температуры реактора и некоторые другие.

Изучение влияния данных факторов на процесс управления в реальных условиях непосредственно на промышленном объекте связано с наличием регламентных ограничений и трудоемкостью проведения экспериментов. В связи с этим была предложена математическая модель (ММ), позволяющая провести численные эксперименты.

В качестве входных параметров ММ используются:

- расход водородосодержащего газа (ВСГ) в реакторный блок;
- состав ВСГ (количество водорода, сопутствующих газов);
- расход фракции ДТ (ФДТ, кг/ч) и ее свойства (количество серы, плотность, фракционный состав, количество кислорода и др.);
- входная температура смеси (ВСГ и ФДТ) и давление на входе в реакторный блок;
- расход топливного газа и воздуха на сжигание в печи реакторного блока;
- расход ВС, для стабилизации гидроочищенного ДТ;
- входная температура ВСГ в колонну стабилизации процесса гидроочистки ДТ;

- температура стабильного дизельного топлива;
- коэффициенты теплоотдачи и поверхность ( $m^2$ ) 1-го и 2-го теплообменников реакторного блока;
- количество катализатора и марка катализатора.

С помощью модели определяются:

- состав гидроочищенной смеси (количество бензина, газа, сероводорода, нестабильного ДТ, воды);
- температура гидроочищенной смеси на выходе из реактора;
- давление гидроочищенной смеси на выходе из реактора;
- температура ВСГ колонны стабилизации ДТ.

Расчеты проводятся при изменении расхода ФДТ независимо от расхода ВСГ в реакторный блок, изменении давления смеси на входе в реакторный блок, расходов топливного газа и воздуха в печь, а также изменении расхода ВСГ для нагрева в печи для стабилизационной колонны ДТ.

В качестве возмущающих факторов при этом рассматриваются количество серы в исходном сырье, плотность и разгонка ФДТ, входная температура и состав ВСГ, входная температура ВСГ для блока стабилизационной колонны, выходная температура стабильного ДТ из стабилизационной колонны, количество ВСГ рецикла и содержание водорода в нем. Изменение активности катализатора учитывается косвенно, на основе измерения фактического содержания серы при выходе из реактора.

Модель реакторного блока представляет совокупность моделей реактора, печи и теплообменников, схема взаимосвязей которых показана на рисунке 1.

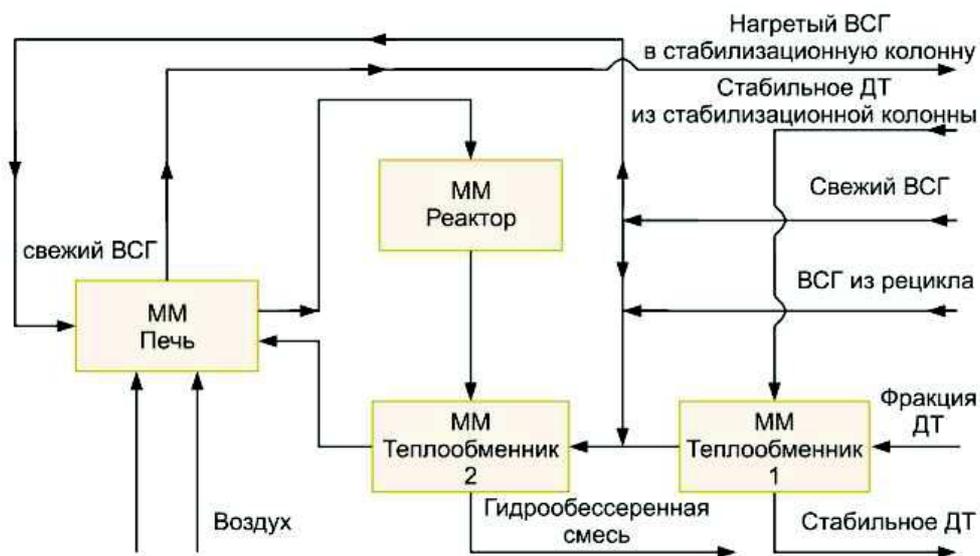


Рисунок 1 – Блок-схема математической модели реакторного блока

Расчитанные по модели зависимости не противоречат реальному ТП, так как получены на основании уравнений материального и тепловых балансов для соответствующих структурных элементов ММ.

На основе анализа данных численных экспериментов предложены структура системы управления (СУ) (рисунок 2) и алгоритм ее функционирования, где ИМ1, ИМ2, ИМ3 – исполнительные механизмы;  $S_k$  и  $S_{\min}$  – максимальный и минимальный расход парожидкостной;  $G_H$  – расход чистого водорода ВСГ в парожидкостной Смеси, кг/ч;  $G_{\text{ВСТ}}$  – изменение расхода свежего ВСГ;  $S_H$  (рец) – расход водорода в циркулирующем ВСГ;  $S_{\text{всг(рец)}}$  – расход циркулирующего ВСГ;  $G_{\text{св}}$  – расход свежего ВСГ для Стабилизационной колонны;  $G_{\text{ВСТ(СТ.)}}$  – изменение расхода свежего ВСГ для стабилизационной колонны;  $T_{\text{всг}}$  – температура ВСГ до и после печи;  $G_{\text{пр}}$  – расход углеводородных газов в ВСГ газе в парожидкостной смеси;  $T_{\text{дт}}$  – температура стабильного ДТ из колонны стабилизации;  $\Delta P$  – изменение давления парожидкостной смеси на входе в реактор;  $P_k$  и  $P_n$  – максимально и минимально допустимое давление для парожидкостной Смеси на входе в реактор;  $T_{\text{вых}}$  – температура парожидкостной смеси на выходе из реактора, РС.

Результаты реализации алгоритма управления, обусловленные изменением содержания серы во входном потоке ФДТ. Отличительной особенностью СУ является наличие в ее составе блока коррекции параметров ММ реакторного блока, предназначенной для учета падения активности катализатора. С помощью алгоритма управления последовательно реализуются процедуры определения ключевых показателей процесса, а именно температуры и давления на входе/выходе реактора, содержания серы в ДТ, температуры ВСГ колонны стабилизации.

Приведенная структура СУ позволяет:

- учитывать падение активности катализатора;
- регулировать расход ФДТ с/без учета определенного соотношения с ВСГ газом;
- регулировать расход свежего ВСГ с учетом расхода его на рецикл;
- регулировать давление смеси ФДТ и ВСГ и ее расход в случае чрезмерного перегрева катализатора;
- регулировать температуру смеси ФДТ и ВСГ путем изменения расходов топливного газа и воздуха в печь;
- регулировать расход топливного газа в зависимости от его свойств;
- регулировать расход свежего ВСГ для нагрева в печи для колонны стабилизации, с учетом содержания бензина и температуры вспышки в стабильном ДТ.

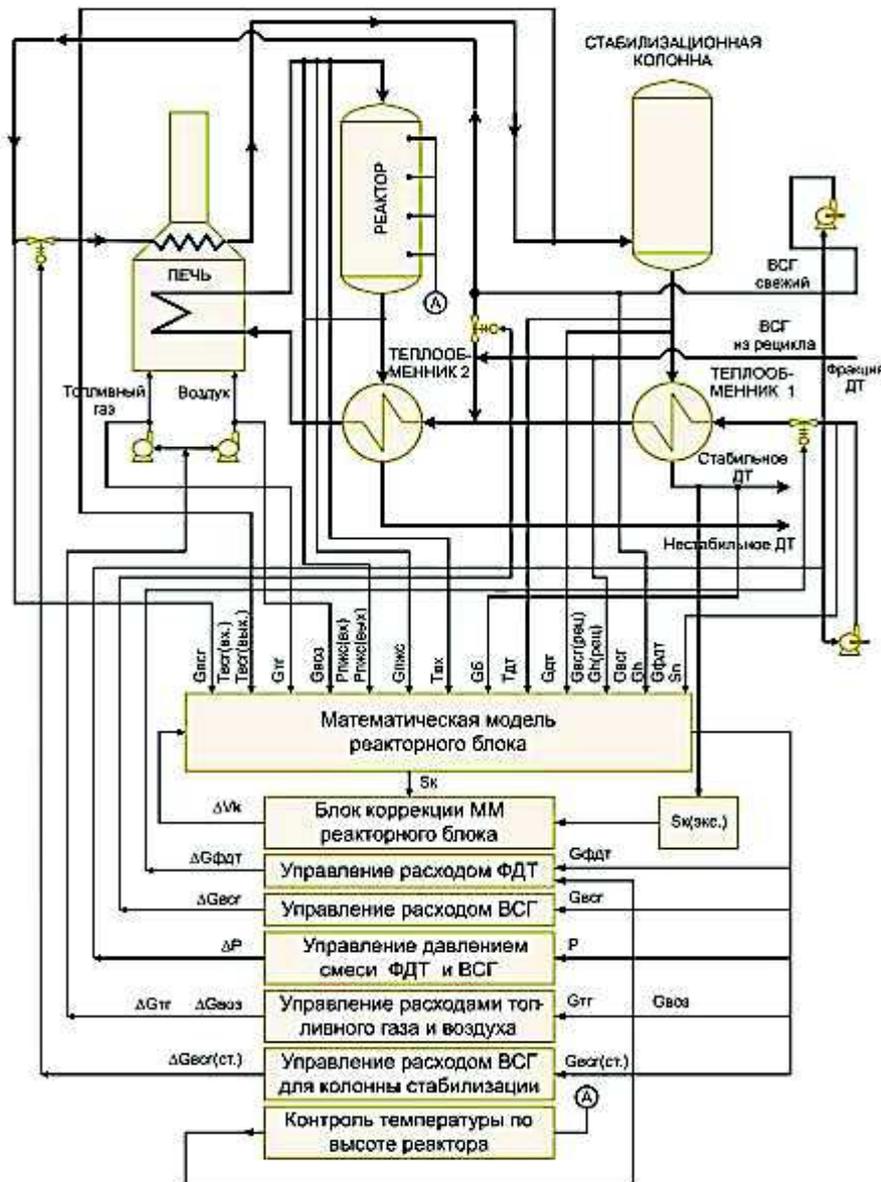


Рисунок 2 – Структура системы управления

Производится сравнение давления парожидкостной смеси с максимальным и минимальным значениями.

**Заключение:** Таким образом, предлагаемый алгоритм и система управления являются более эффективным для управления процессом гидроочистки ДТ за счет коррекции управляющих воздействий по показателям, характеризующие текущую активность катализатора, формируемых на основе ММ реактора. Величины управляющих воздействий рассчитываются с помощью ММ реакторного блока и реализуются посредством алгоритма управления. Предложенный подход можно распространить и на другие процессы нефтепереработки.

УДК 614.84

Маг. М.П. Морозова; студ. В.А. Стаблецкий  
 Науч. рук. доц. Д.С. Карпович; доц. Д.А. Гринюк,  
 (кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### СТЕНД ИССЛЕДОВАНИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В СТЕРЖНЕ

Температура является распределенным параметром и часто используемым параметром при управлении технологических процессов. Изучение процесса теплопроводности, т.е. процесса передачи тепла от одной части тела к другой или от одного тела к другому, находящемуся в соприкосновении с первым, по своей сущности требует применения специального математического аппарата. Процесс теплопередачи, как и всякое физическое явление, происходит во времени и в пространстве и характеризуется (в общем случае) нестационарной пространственно-временной функцией температуры  $f(x, y, z, t)$ , где  $x, y, z$  — пространственные координаты в декартовой системе,  $t$  — время. Совокупность значений температуры по всему объему рассматриваемого тела в отдельный момент времени называется температурным полем. В теории теплопроводности различают стационарное и нестационарное температурное поле. Стационарное температурное поле — это такое поле, температура которого в любой точке объема не изменяется во времени, а является функцией только пространственных координат. Такое поведение свойственно установившемуся режиму. Нестационарное температурное поле — это поле, температура которого изменяется не только в пространстве, но и с течением времени, и является функцией, как пространственных координат, так и времени. Такое поведение описывает неустановившееся состояние, переходный режим. Описание процесса теплопроводности, как и многих других физических процессов, может быть осуществлено на основе дифференциальных уравнений в частных производных, называемых уравнениями математической физики.

В общем случае, температурное поле  $T = T(x, y, z, t)$ , соответствующее уравнению

$$T(x, y, z, t) = f(x, y, z, t) \quad (1)$$

является пространственно распределённым (трёхмерным).

Уравнение теплопроводности или уравнение Фурье:

$$\partial T / \partial t = a \Delta T, \quad (2)$$

где  $a$  - коэффициент температуропроводности, который зависит от физических свойств материалов, а выражение

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

является оператором Лапласа в декартовой системе координат для трёхмерной пространственной области определения температурного поля (1).

При разработке алгоритмов управления встает две задачи, которые приходится решать одновременно: для настройки контуров управления температурой требуется знать динамику канала управления; надо выбрать место контроля. Расчет динамики осложнен необходимостью использования уравнений в частных производных. Задачу облегчают путем проведения серьезных упрощений. На место установки датчика обращают внимания еще меньше.

С целью исследования аспектов управления тепловыми объектами с распределенными параметрами разработан стенд. Он состоит: из вентилятора, который обеспечивает конвективный теплообмен; железного стержня, помещенного в пластиковую трубу; электрического нагревателя, который может греть один из концов стержня. Центральным элементом электронной части стенда является контроллер Arduino. К нему подключено пять датчиков температуры, четыре из которых контролируют температуру по длине стержня, а пятый температуру воздуха на выходе. В объекте имеются в наличии две возможности изменения гидродинамических и температурных режимов работы объекта: изменения частоты вращения вентилятора, изменения мощности на нагревателе. В стенде предусмотрен контроль частоты вентилятора. Параметры работы могут быть переданы на компьютер для статистической обработки и адаптации к модельным решениям.

Температуры в соседних точках, лежащих на некоторой плоскости  $x=\xi$ , т.е. с одинаковым значением координаты  $x$ , но с разными значениями координат  $y$  и  $z$ , будут одинаковы, а, значит, перепад температуры между ними будет равен нулю, т.е.

$$\left. \frac{\partial T}{\partial y} \right|_{x=\xi} = \left. \frac{\partial T}{\partial z} \right|_{x=\xi} = 0$$

А, следовательно, и вторые производные

$$\left. \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right|_{x=\xi} = \left. \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right|_{x=\xi} = 0$$

будут равны нулю. Таким образом, оператор Лапласа (3) вырождается до

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2}.$$

Решения задачи управления реальных объектов с распределенными параметрами предполагает синхронизации с теоретическими предпосылками анализа динамики. Для это предлагается реализовать

процесс управления с решением уравнений в частных производных с учетом условий теплообмена. Конвективный теплообмен будет играть существенную роль для данного объекта, что предполагает учет данного явления с использованием граничных условий третьего рода.

Практически любой реальный объект управления представляет собой систему с распределенными параметрами (СРП), и лишь в частных (хотя и достаточно часто встречающихся на практике) случаях его можно с некоторыми допущениями и погрешностями отнести к типу систем сосредоточенными параметрами (ССП). Необозримое по своему разнообразию число реальных управляемых процессов, описываемых пространственно-временными характеристиками физических полей различной природы (электромагнитное и температурное поля, поля концентраций, перемещений, деформаций, напряжений, скоростей, давлений, потенциалов и т.д.), относится к "собственно" СРП, для которых пренебрежение пространственной зависимостью функции состояния приводит к потере принципиальных свойств объекта, и, следовательно, становится невозможным.

Задачи управления СРП оказываются качественно более сложными по сравнению с СПП ввиду целого ряда принципиальных особенностей [1].

1. Состояние СРП, определяемое функцией нескольких переменных, описывается, соответственно, дифференциальными уравнениями не в обыкновенных, а в частных производных, интегральными уравнениями, а также "гибридными" системами уравнений различной природы, включая в качестве дополнительных соотношений и обыкновенные дифференциальные уравнения.

2. По сравнению с СПП принципиально расширяется класс управляющих воздействий.

3. Формулируемые применительно к пространственно-распределенным функциям состояния и управляющим воздействиям в СРП даже традиционные в содержательном плане постановки задач управления характеризуются рядом отличий, не имеющих аналогов в задачах управления СПП.

4. Указанные выше особенности приводят к необходимости далеко не тривиальных обобщений важнейших категорий теории управления на случай систем с распределенными параметрами и по существу требуют создания нового аппарата для их анализа и синтеза на базе нетрадиционных для теории управления математических средств.

5. Задача реализации систем управления объектами с распределенными параметрами резко усложняется по сравнению с СПП как за счет необходимости осуществления пространственно-распределенного

контроля состояния объекта в целях наблюдения за результатами процесса управления и использования соответствующих сигналов обратных связей, так и за счет необходимости построения регуляторов с пространственно-распределенными управляющими воздействиями.

Как известно, современные системы управления строятся на использовании цифровых систем. Управляющие воздействия на объект управления формируются путем прерывания времени цикла нормального течения вычислительного процесса микропроцессорной структуры. Несмотря на высокое быстродействие современных процессоров, как теория управления, так и энергетические факторы рекомендуют выбирать время цикла (время квантования) исходя из динамических свойств объекта [2, 3].

Данное положение позволяет в некоторых случаях реализовать моделирование системы с распределенных координатами с максимальным приближением.

Наилучшие решения получаются, если имеется аналитическое решение уравнения в частных производных для разомкнутого технологического объекта. Для получения результатов переходного процесса системы регулирования требуется получать отдельное решение после каждого шага квантования. Т.е. изменилось входное воздействие на объект – считаем динамики объекта на интервале квантования. По результатам расчета вычисляем новые граничные решения и начальные системы. Потом просчитываем показания обратной связи. На основании полученного значения рассчитываем новое значение управляющего воздействия от регулятора. Далее повторяем цикл.

Наличие аналитического решения не является обязательным условием для моделирования динамики СРП по предложенному алгоритму. Решение между циклами квантования можно получать и с применением численных методов решения уравнения в частных производных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рапопорт, Э.Я. Структурное моделирование объектов и систем управления с распределенными параметрами: Учеб. пособие/Э.Я. Рапопорт. – М.: Высш. шк., 2003. – 299 с.
2. Изерман, Р. Цифровые системы управления: пер. с англ. / Р. Изерман. – М. : Мир, 1984. – 541 с.
3. Гринюк Д.А. Цифровые алгоритмы для управления технологическими процессами. / Д.А. Гринюк, И.О. Оробей, И.Г. Сухорукова, Н.М. Олиферович // МНТК «Информационные технологии и системы 2013 (ИТС 2013)», Минск, – Минск: БГУИР, 2013 – С.38-39.

УДК 681.5

Студ. А.В. Лакуцевич, М.С. Жукович  
Науч. рук. доц. И.О. Оробей, доц. Д.А. Гринюк  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### РЕАЛИЗАЦИЯ ПИД-РЕГУЛЯТОРА НА C++

ПИД регулятор был изобретён ещё в 1910 году. Через 32 года, в 1942 году, Зиглер и Никольс разработали методику его настройки. Пропорционально-интегрально-дифференцирующий (ПИД) регулятор — устройство в управляющем контуре с обратной связью. Используется в системах автоматического управления для формирования управляющего сигнала с целью получения необходимых точности и качества переходного процесса. ПИД-регулятор формирует управляющий сигнал, являющийся суммой трёх слагаемых, первое из которых пропорционально разности входного сигнала и сигнала обратной связи (сигнал рассогласования), второе — интеграл сигнала рассогласования, третье — производная сигнала рассогласования. Если какие-то из составляющих не используются, то регулятор называют пропорционально-интегрирующим, пропорционально-дифференцирующим, и т.д.

Пропорциональная составляющая вырабатывает выходной сигнал, противодействующий отклонению регулируемой величины от заданного значения, наблюдаемому в данный момент времени. Он тем больше, чем больше это отклонение. Если входной сигнал равен заданному значению, то выходной равен нулю.

Однако при использовании только пропорционального регулятора значение регулируемой величины никогда не стабилизируется на заданном значении. Существует так называемая статическая ошибка, которая равна такому отклонению регулируемой величины, которое обеспечивает выходной сигнал, стабилизирующий выходную величину именно на этом значении. Например, в регуляторе температуры выходной сигнал (мощность нагревателя) постепенно уменьшается при приближении температуры к заданной, и система стабилизируется при мощности, равной тепловым потерям. Температура не может достичь заданного значения, так как в этом случае мощность нагревателя станет равна нулю, и он начнёт остывать.

Чем больше коэффициент пропорциональности между входным и выходным сигналом (коэффициент усиления), тем меньше статическая ошибка, однако при слишком большом коэффициенте усиления при наличии задержек (запаздывания) в системе могут начаться автоколебания, а при дальнейшем увеличении коэффициента система может потерять устойчивость.

Интегрирующая составляющая пропорциональна интегралу по времени от отклонения регулируемой величины. Её используют для устранения статической ошибки. Она позволяет регулятору со временем учесть статическую ошибку.

Если система не испытывает внешних возмущений, то через некоторое время регулируемая величина стабилизируется на заданном значении, сигнал пропорциональной составляющей будет равен нулю, а выходной сигнал будет полностью обеспечиваться интегрирующей составляющей. Тем не менее, интегрирующая составляющая также может приводить к автоколебаниям при неправильном выборе её коэффициента.

Дифференцирующая составляющая пропорциональна темпу изменения отклонения регулируемой величины и предназначена для противодействия отклонениям от целевого значения, которые прогнозируются в будущем. Отклонения могут быть вызваны внешними возмущениями или запаздыванием воздействия регулятора на систему.

Идеализированное уравнение ПИД-регулятора имеет вид

$$u(t) = Ke(t) + \frac{1}{TI} \int e(t)dt + TD \frac{de(t)}{dt} \quad (1)$$

где  $K$  – коэффициент передачи,  $TI$  – постоянная интегрирования;  $TD$  – постоянная дифференцирования.

Для малых тактов квантования  $TS$  это уравнение можно преобразовать в разностное с помощью дискретизации, состоящей в замене производной разностью первого порядка, а интеграла – суммой. Непрерывное интегрирование может быть заменено интегрированием по методу прямоугольников или трапеций. При использовании метода прямоугольников получаем

$$u(k) = Ke(k) + \frac{TS}{TI} \sum_{i=0}^k e(i-1) + \frac{TD}{TS} (e(k) - e(k-1)), \quad (2)$$

где  $k$  – номер такта.

Таким образом, мы получили нерекуррентный алгоритм управления. В нем для формирования суммы необходимо помнить все предыдущие значения сигнала ошибки  $e(t)$ . Поскольку каждый раз значение управляющего сигнала  $u(k)$  вычисляется заново, этот алгоритм называют «позиционным».

Однако для программирования на контроллерах более удобны рекуррентные алгоритмы. Эти алгоритмы отличаются тем, что для вычисления текущего значения управляющей переменной  $u(k)$  используются ее предыдущее значение  $u(k-1)$  и поправочный член. Для получения рекуррентного алгоритма достаточно вычесть из уравнения (2) следующее уравнение:

$$u(k-1) = Ke(k-1) + \frac{TS}{TI} \sum_{i=0}^{k-1} e(i-1) + \frac{TD}{TS} (e(k-1) - e(k-2)). \quad (3)$$

В результате получим

$$u(k) - u(k-1) = q_0 e(k) + q_1 e(k-1) + q_2 e(k-2),$$

где  $q_0 = K + TD/TS$ ;  $q_1 = -K + 2TD/TS - TS/TI$ ;  $q_2 = TD/TS$ ;

Теперь вычисляется только текущее приращение управляющей переменной

$$\Delta u(k) = u(k) - u(k-1). \quad (4)$$

и поэтому этот алгоритм называют «скоростным».

Следует отметить, что после небольшой модификации способа интегрирования в уравнении (2) под знаком суммы можно использовать значения  $e(k-1)$  вместо  $e(k)$ .

Если для аппроксимации интеграла использовать метод трапеций, то на основании уравнения (1) будет получено следующее соотношение:

$$u(k) = Ke(k) + \frac{TS}{TI} \left( \frac{e(0) + e(k)}{2} + \sum_{i=0}^{k-1} e(i) \right) + \frac{TD}{TS} (e(k) - e(k-1)), \quad (2)$$

Вычитая из него соответствующее уравнение для  $u(k-1)$ , получим другое рекуррентное выражение, описывающее динамику дискретного закона управления:

$$u(k) = u(k-1) + q_0 e(k) + q_1 e(k-1) + q_2 e(k-2),$$

где  $q_0 = K + TS/(2TI) + TD/TS$ ;  $q_1 = -K + 2TD/TS - TS/(2TI)$ ;  $q_2 = TD/TS$ .

Другим немаловажным условием работы близкой к идеальной форме работы дискретного ПИД-регулятора является жесткое соблюдение времени квантования  $TS$ . При наличии алгоритмов проверки условий типа *if* и им подобный, каждое последующее формирование управляющего воздействия будет происходить не регулярно. Увеличение очень часто приводит к улучшению качества регулирования. Поэтому формирование управляющего воздействия с помощью таймера с высоким приоритетом является распространенной практикой реализации ПИД-закона.

Как хорошо известно, дискретные регуляторы обычно обладают худшими качественными характеристиками, чем непрерывные. Иногда это объясняют тем, что дискретные выборки сигналов содержат меньше информации, чем непрерывные сигналы. Однако интерес представляет не только количество информации, но и то, как она используется.

Поскольку кроме этого важную роль играют класс и частотный спектр возмущающих сигналов. Оказывается достаточно сложным сделать обобщающие выводы о качестве процессов регулирования в дискретных системах. В случае параметрически оптимизируемых регуляторов, как правило, принято считать, что качество управления ухудшается с ростом величины такта квантования. Следовательно, если поставлена задача обеспечения качества управления, такт квантования следует выбирать как можно меньшим.

Выбор такта квантования зависит не только от достижимого качества управления. Необходимо учитывать следующие факторы: требуемое качество управления; динамику объекта; спектры возмущений; исполнительное устройство и его привод; измерительные приборы; требования оператора; вычислительные затраты или стоимость одного контура управления; используемую модель объекта.

Программа использована на Arduino MEGA. Необходимо было реализовать ПИД регулятор, для управления двигателем, на языке C++. Программа написана для компиляции в среде разработки Arduino IDE.

```

Реализация ПИД закона регулирования на языке C++.
void motor: :Management(Void)
{
//ПИД регулятор
g = analogRead(analog_1) / 20; // g - сигнал с потенциометра(сигнал задания)
e = g - signal_analog_0; //ошибка текущая
integral += Ki * e * dt; //интегральная составляющая
dif = Kd * (e - e0) * dt; //диф. составляющая
PWM = Kpr * e + integral + dif; //Сигнал на двигатель(ШИМ)
e0 = e; //запоминание ошибки, текущего такта
if(PWM > 55) //ограничение ШИМ сигнала
PWM = 55;
analogWrite(PowA, (int) PWM);
signal_analog_0 = filter(analogRead(analog_0) / 20); // фильтрация сигнала с двигателя
}

```

Вывод. Реализация ПИД-закона регулирования для технических систем не вызывает больших проблем. Наибольшие трудности обусловлены выбором оптимального алгоритма для конкретного объекта и временем квантования.

УДК 681.5

Студ. Т. А. Гринцевич; Д.П. Шкудун

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ СГУЩЕНИЯ ГЛИНИСТОГО ШЛАМА**

Современное производство характеризуется тем, что существенное продвижение в области создания высокотехнологичных программных и аппаратных средств обусловило реальность оперативного и достоверного информационного обеспечения технологического персонала и лиц, принимающих административно-хозяйственные решения. Значительные успехи достигнуты в области средств отображения технологической информации, систем хранения больших массивов технологических данных, систем мониторинга производственной ситуации и поддержки принятия решений на их основе

Участок сгущения состоит из сгустителя глинистого шлама (процесс сгущения глинистого шлама), бака чистого маточника (процесс накопления) и смесителя ((зумпфа) процесс смешивания).

В сгуститель глинистого шлама насосом (двигатель М1) поступает грязный маточник ( $P_{ГМ} = 600$  кПа,  $F_{ГМ} = 400$  м<sup>3</sup>/ч). Стабилизация потока грязного маточника осуществляется путем изменения его расхода ( $F_{ГМ}$ ).

Кроме того, для увеличения скорости осаждения глинистых шламов в питание сгустителя глинистого шлама самотеком поступает флокулянт ( $F_{Ф} = 12$  м<sup>3</sup>/ч).

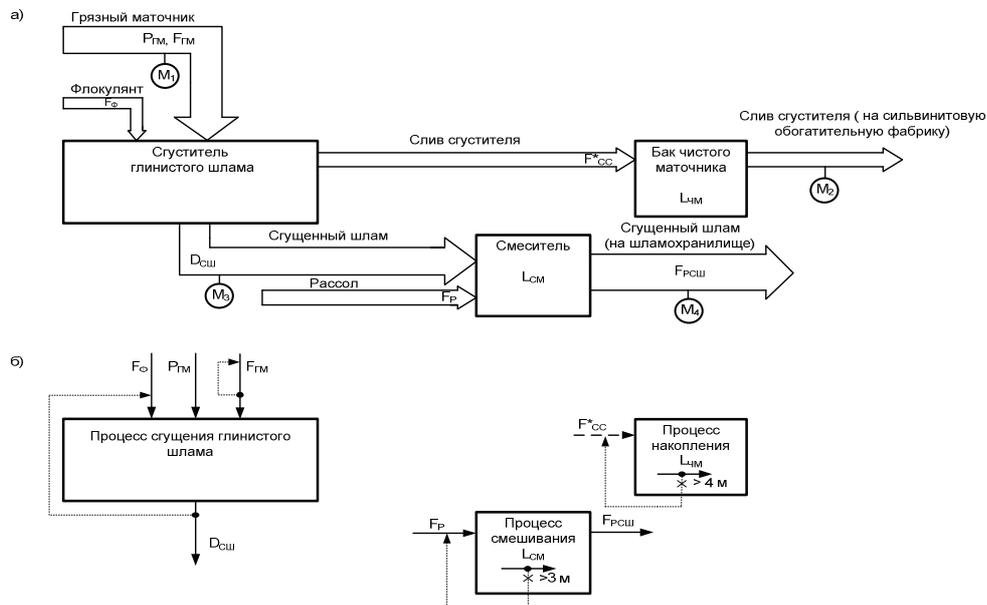
В нижней части корпуса оседает и уплотняется сгущенный глинистый шлам. Остаток грязного маточника перемещается в верхние слои, в зону осветления, где происходит слив сгустителя ( $F^*_{СС}$ ) глинистого шлама, который самотеком подается в бак чистого маточника ( $L_{ЧМ} = 4$  м), откуда насосом (двигатель М2) поступает на сильвинитовую обогатительную фабрику. Уровень ( $L_{ЧМ}$ ) в баке чистого маточника поддерживается изменением расхода слива сгустителя ( $F^*_{СС}$ ).

Сгущенный глинистый шлам ( $D_{СШ} = 1,4934 - 1,9$  г/см<sup>3</sup>) из нижней части корпуса сгустителя глинистого шлама насосом (двигатель М3) поступает в смеситель (зумпф) ( $L_{СМ} = 3$  м), где разбавляется рассолом ( $F_{Р} = 250$  м<sup>3</sup>/ч). Уровень ( $L_{СМ}$ ) в смесителе поддерживается изменением расхода рассола ( $F_{Р}$ ).

В результате процесса сгущения глинистого шлама получаем сгущенный глинистый шлам ( $D_{СШ} = 1,4934 - 1,9$  г/см<sup>3</sup>), плотность которого можно поддерживать изменением расхода флокулянта ( $F_{Ф}$ ). По-

лученный сгущенный шлам ( $F_{РСШ} = 500 \text{ м}^3/\text{ч}$ ) откачивается насосом (двигатель М4) на шламохранилище.

Расход жидкости является как регулируемым, так и регулирующим параметром, что на первый взгляд упрощает регулирование объекта. В действительности дело обстоит иначе. При открытии проходного сечения клапана поток жидкости или газа возрастает, но ответная реакция объекта наступает с некоторым запаздыванием. Последнее при регулировании расхода жидкости, протекающей по трубопроводу, связано с влиянием сил инерции. Чтобы охарактеризовать его, найдем постоянную времени объекта.



а) структурная схема материальных потоков

б) информационные потоки управления

Рисунок 1 – Математическая модель

Определение постоянной времени объекта. В установившемся потоке скорость жидкости в трубопроводе зависит от перепада давления:

$$u^2 = C^2 \cdot 2g \frac{\Delta p}{\gamma} \quad (1)$$

где  $u$  - скорость;  $C$  - коэффициент расхода;  $g$  - ускорение силы тяжести;  $\Delta p$  - перепад давления;  $\gamma$  - удельный вес жидкости.

Скорость прямо пропорциональна расходу:

$$u = \frac{F}{A} \quad (2)$$

где  $F$  – расход;  $A$  – площадь сечения трубопровода.

Следовательно, перепад давления при установившемся потоке жидкости:

$$\Delta p = \frac{u^2 \gamma}{2gC^2} = \frac{F^2 \gamma}{2gA^2 C^2}. \quad (3)$$

Если приложенная сила  $A \Delta p$  превышает гидродинамическое сопротивление трубопровода, то поток начинает перемещаться с ускорением. Запишем уравнение неустановившегося движения жидкости, учитывая, что результирующая сила потока равна массе, умноженной на ускорение:

$$A \cdot \Delta p = \frac{A \cdot F^2 \cdot \gamma}{2gA^2 C^2} + M \frac{du}{dt}, \quad (4)$$

где  $M$  – масса;  $t$  – время.

Масса жидкости в трубопроводе:

$$M = \frac{L \cdot A \cdot \gamma}{g}, \quad (5)$$

где  $L$  – длина трубопровода.

Выполнив перестановку членов в уравнении движения жидкости и подставив значение  $M$ , получим:

$$\frac{F^2 \cdot \gamma}{2gAC^2} + \frac{L \cdot \gamma}{g} \cdot \frac{dF}{dt} = A \cdot \Delta p. \quad (6)$$

Чтобы определить постоянную времени объекта, приведем это дифференциальное уравнение к нормальному виду:

$$F + \frac{2 \cdot L \cdot A \cdot C^2}{F} \left( \frac{dF}{dt} \right) = \frac{2 \cdot g \cdot C^2 \cdot A^2 \cdot \Delta p}{\gamma \cdot F}. \quad (7)$$

Коэффициент при  $dF/dt$  представляет собой постоянную времени:

$$T = \frac{2 \cdot L \cdot A \cdot C^2}{F}. \quad (8)$$

Коэффициент расхода  $C^2$  можно заменить его значением из уравнения установившегося движения:

$$C^2 = \frac{F^2 \cdot \gamma}{2 \cdot g \cdot A^2 \Delta p}. \quad (9)$$

Тогда постоянная времени будет иметь вид:

$$T = \frac{L \cdot F \cdot \gamma}{g \cdot A \cdot \Delta p}. \quad (10)$$

При прохождении жидкости в трубопроводе возникает запаздывание регулирования расхода, которое определяется следующим образом:

$$\tau = \frac{L \cdot A}{F}, \quad (11)$$

После подстановки получаем  $T = 0,05024$  с,  $\tau = 3,402$  сек.

Коэффициент передачи объекта. Размерный коэффициент передачи объекта, представляет собой первую производную от состава продукта на выходе  $x$  по расходу концентрата  $X$ . Составим уравнение материального баланса относительно измеряемого компонента:

$$X = Fx$$

Отсюда

$$\frac{dx}{dX} = \frac{1}{F},$$

$$K = \frac{dx}{dX} = \frac{1}{12} = 0,083.$$

В безразмерном виде:

$$K = \frac{\frac{12}{8,3}}{\frac{1}{1,5}} = 0,964$$

Постоянная времени сгустителя:

$$T = \frac{V}{F} = \frac{1700}{12} = 142 \text{ с}.$$

Время запаздывания:

$$\tau = \frac{V}{2F} = 70,8 \text{ с}.$$

Передающая функция трубопровода:

$$W_{\text{тб}} = \frac{1}{0,05024p + 1} e^{-3,402p}$$

Передающая функция сгустителя:

$$W_{\text{сг}} = \frac{0,964}{142p + 1} e^{-70,8p}.$$

Полученные ориентировочные параметры передаточной функции позволяют произвести первичную настройку системы стабилизации. Механизм действия флокулянтов по процессу уплотнения имеет сложную природу. Значение оптимальной дозировки зависит сильно от размеров частиц дисперсной системы шлама, химического состава, валентности ионов, температуры, гидродинамики. Для успешного решения задачи рационального управления следует проводить активную идентификацию дозы. Одним из таких вариантов является непрерывное изменение сигнала задания около текущего среднего значения и постоянный анализ результатов по изменению плотности.

УДК 681.5

Студ. П. П. Кадлубович; А.Н. Цеван  
 Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк; доц. С.Е. Жарский  
 (кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫМ ОТДЕЛЕНИЕМ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА

Для получения цемента на основе клинкера на ОАО «Красносельскстройматериалы» используется метод производства клинкера «сухим» способом, как наиболее совершенный и не требующий больших капитальных затрат на перевооружение производства.



Рисунок 1 – Компоненты для производства

Приемка и складирование сырья. Сырьё и материалы доставляются автомобильным и железнодорожным транспортом. Входной контроль поступающего сырья осуществляется лабораторией. Контролируемые параметры, вид и периодичность контроля, объем выборки проб должны соответствовать требованиям, установленным в «Перечне сырья и материалов, подлежащих входному контролю», утвержденному в установленном порядке.

Поставляемая из карьера глина не должна иметь примесей вскрышных пород, растительного слоя, песка, инородных примесей. Остаток на сите с сеткой № 008 – не более 20%. Массовая доля  $Al_2O_3$  не менее 7%,  $MgO$  не более 5%,  $SiO_2$  не более 65%.

Доставка глины из карьера на завод осуществляется автотранспортом и выгружается в бункер пластинчатого питателя емкостью 40 м<sup>3</sup>. Питатель подает глину на щековую дробилку для измельчения. Дробленая до размеров кусков на более 50 мм глина поступает на ленточные конвейеры и подается на склад гомогенизации глины, на котором при помощи ленточного конвейера укладчика укладывается в табеля для усреднения и хранения. Усредненная на складе глина при

помощи ковшового автопогрузчика подается в два бункера, оборудованные пластинчатыми питателями. С питателей глина поступает по ленточным конвейерам на ленточный реверсивный конвейер подающий глину в расходный бункер емкостью 100 тонн. Бункер оборудован пластинчатым питателем в свою очередь подающим глину на весовые пластинчатые дозаторы, обеспечивающие взвешивание и дозировку глины на ленточный конвейер.

Поставляемый из карьера мел не должен иметь примесей вскрышных пород, растительного слоя, запесоченности, инородных примесей. Остаток на сите с сеткой № 02 – не более 1,5%. Массовая доля MgO не более 5%. Содержание CaCO<sub>3</sub> (титр) не ниже 90%.

Мел в сырьевое отделение доставляется автотранспортом и выгружается в бункеры пластинчатых питателей. Возможна также разгрузка в заглубленный ниже нулевой отметки бункер. Склад емкостью 4000 т, расположенный в непосредственной близости от бункеров питателей. Подача мела из запасника в бункеры питателей при необходимости производится грейферным краном. Над каждым из питателей расположена электроталь, оборудованная грейфером для удаления из массы мела случайно оказавшихся в ней крупных камней. Пластинчатые питатели имеют регулируемый привод, с помощью которого осуществляется дозированная подача мела на щековые дробилки.

Мелкая фракция мела, налипшая на металлическую ленту питателя, просыпается через бункер просыпей на ленточный конвейер. Измельченный до кусков размером менее 50 мм мел поступает на пластинчатые весовые дозаторы, обеспечивающие взвешивание и одновременное дозирование мела на ленточный конвейер.

Поставляемый из карьера песок не должен иметь органических примесей, растительного слоя, инородных примесей. Содержание SiO<sub>2</sub> не менее 85%. Содержание пылевидных и глинистых частиц не более 3%. Добыча песка в карьере производится открытым способом. Для выемочно-погрузочных работ используются гусеничные экскаваторы. Иногда дополнительно работает погрузчик.

Поставляемые на цементный завод алюмо- и железосодержащие добавки не должны иметь посторонних включений. Размер частиц не более 5 мм. Содержание общего железа в пересчете на Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не менее 35% по массе. Содержание гигроскопической влаги не более 8% по массе. Содержание CaO не более 10% по массе. Содержание SiO<sub>2</sub> не более 55% по массе. Содержание MgO не более 5% по массе.

Добавки поступают на склады предприятия железнодорожным транспортом. С открытого склада алюмо- и железосодержащие добавки подаются автотранспортом в закрытый склад добавок, откуда они при

помощи ковшевого автогрузчика поочередно загружаются в приемный бункер, оборудованный пластинчатым питателем.

Добавки, выгруженные пластинчатым питателем из бункера, по цепочке, состоящей из трех ленточных конвейеров ТД75, поступают в расходные бетонные силосы диаметром 6м. В нижней разгрузочной части, каждый силос оборудован бункером-разгрузателем, подающим добавки на ленточные весовые дозаторы. Подача алюмо- и железосодержащих добавок в силосы производится поочередно. Взвешенные и дозированные добавки поступают на ленту конвейера. Таким образом, все компоненты сырьевой смеси в конечном итоге поступают на конвейер.

Все компоненты сырьевой смеси дозируются на ленту конвейера в следующей последовательности - мел, глина, огарок, золошлаковая смесь. В начале конвейера предусмотрена предварительная посыпка ленты сухим порошком для предотвращения налипания сырьевых материалов на ленту. В качестве порошка используется пыль сырьевой муки. Посыпка осуществляется из заглубленного ниже нулевой отметки бункера, оборудованного в нижней части ячейковым питателем подающим пыль на весовой дозатор, с которого пыль поступает на ленту конвейера.

Отдозированные на ленту конвейера сырьевые материалы последовательно поступают на ленточные конвейеры и затем через тройной откидной дроссельный затвор подаются в вертикальную валковую мельницу. Для удаления случайно попавших на ленту вместе с сырьевыми материалами металлических предметов в средней части конвейера установлен металлоуловитель (магнитный сепаратор).

На входной части ленточного конвейера предусмотрена установка онлайн-анализатора для контроля постоянного химического состава сырьевой смеси и автоматического регулирования скорости лент дозаторов сырья и добавок.

Для гарантированного исключения попадания в мельницу металлических предметов над лентой конвейера установлен металлодетектор, работающий в комплекте с заслонкой-отсекателем, установленной перед тройным затвором мельницы.

При обнаружении в массе сырьевых материалов, поступающих в мельницу металлических предметов, заслонка автоматически на короткое время перекрывает вход в тройной клапан мельницы, при этом часть сырьевой смеси содержащей металл выбрасывается по трубчатому каналу наружу.

В настоящее время важную роль в процессе производства клинкера «сухим» способом играет дробильщик. Он следит за расходом сы-

рья, поступающего в дробилку, температурой и скоростью вала. Состав и размер фракций сырьевой смеси в целом влияет на конечный продукт. Температура вала поддерживается при помощи односточного прибора микротермы МТ 2141, установленной в операторской. Также на шкивах двигателя установлены индуктивные энкодеры частоты вращения вала для контроля частоты поступательного движения щеки. При достижении в регулируемой зоне максимальной температуры прибор через реле отключает подачу электроэнергии на двигатели. При этом остановку двигателей вручную может осуществлять и оператор, при попадании камней, инородных предметов и т.п. вместе с сырьем. Изменение положения пружины щеки осуществляется вручную. В настоящее время на линии подготовки сырья ведутся мероприятия по замене валковых дробилок на более эффективные щековые. Также для контроля постоянного химического состава сырьевой смеси установлен онлайн-анализатор SCANTESH Geoscan-C.

Существующая на сегодняшний день система управления технологическим процессом была внедрена в производство в 80-х годах. Она построена на аналоговых элементах, что не позволяет достичь более высокого быстродействия, гибкости в управлении, эксплуатации и надежности. В системе управления участвует человек, что на данном этапе производства не является необходимым, и может привести к производственным травмам, в частности, пневмокониозу и заболеванию дыхательных путей.

На данный момент система автоматического управления технологическим процессом дробления и транспортировки предусматривает контроль и регулирование температуры в дробилке.

Приведенная выше система требует дополнения, контуров регулирования температуры, и подключения к современному микропроцессорному контроллеру, который будет обладать высокой производительностью, точностью и экономичностью. Необходимо заметить также, что многие установленные приборы вышли из строя (из-за выработки своего физического ресурса), поэтому необходимо устанавливать новые приборы.

В подавляющем большинстве случаев требования к системам автоматического регулирования (САР) процесса подготовки сырья ограничиваются стабилизацией параметров, влияющих на процесс дробления и помола. Чем больше количество стабилизированных независимых переменных, тем проще осуществить устойчивое регулирование работы дробилки.

УДК 681.5

Студ. А.В. Широков; маг. М.А. Кашкан  
Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк; ст. преп. В.В. Лихавицкий  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ С РЕКУПЕРАЦИЕЙ**

При производстве бумаги особую роль играют процессы удаления из влажного полотна воды. Эти процессы происходят в сеточной, прессовой и сушильной частях бумагоделательных машин. Основная часть воды удаляется в сеточной части. Однако к концу сеточной части полотно содержит еще значительное количество воды, удерживаемой капиллярными силами, а также некоторое количество свободной воды, которая не могла быть удалена в сеточной части из-за недостаточного разрежения и непродолжительного действия вакуума. Для большинства видов бумаги и картона сухость после сеточной части составляет около 20 %. Бумажное полотно проходит стадию обезвоживания в сушильной части бумагоделательного оборудования (до сухости в 92-95%). При сушке из бумажной массы испаряется 1,5-2,5 л. жидкости на 1 кг. бумаги, что при этом составляет в 50-100 раз меньше, чем это происходит на сеточной и прессовой части в бумагоделательной машине. Когда бумага проходит стадию сушки, то там одновременно уплотняются и сближаются волокна, в связи с чем механическая прочность становится лучше, а также у бумаги улучшается гладкость. От режима сушки зависит и объемная масса, и впитывающая способность бумаги, её прозрачность, а также некоторые другие свойства, как, например, воздухопроницаемость, степень усадки и проклейки, уровень влагопрочности и её окраска.

Так как процесс является непрерывным, необходимо постоянно поддерживать температуру в горелке, чтобы качественные показатели оставались без изменений. Это возможно достичь непрерывным поддержанием подачи газа и воздуха в горелку, при этом давление должно быть постоянным. Для этого необходимо установить датчики температуры и давления, которые будут связаны с программируемым контроллером.

Для лучшей автоматизации процесса необходимо использовать каскадную систему регулирования (рисунок 1).

Для более эффективного использования теплоты используется рекуператор, Часть циркулирующего в системе горячего насыщенного воздуха подается в установку, смешивается со свежим воздухом, нагревается и вновь подается в сушитель.

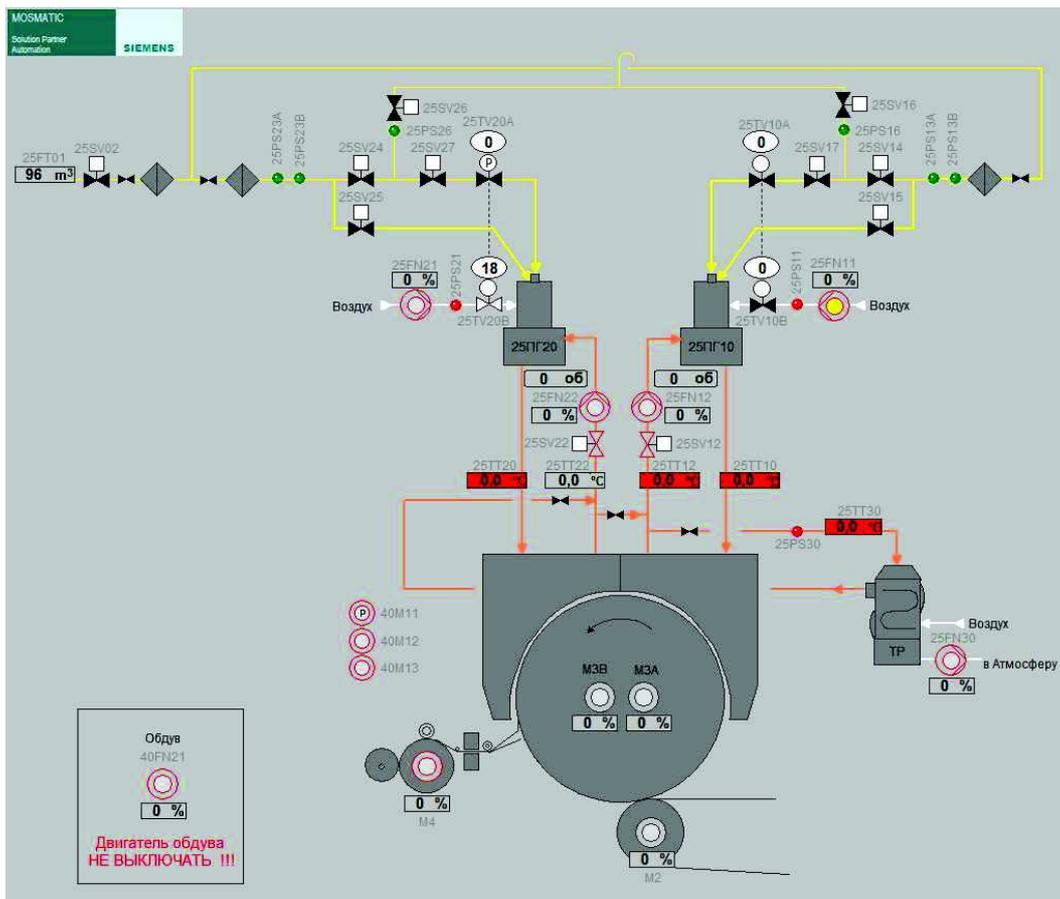


Рисунок 1 – Экранное меню процессом управлением сушики бумаги

### Режимы работы.

**Исходное состояние.** Обе печи пускаются и останавливаются вместе, описание дано для одной печи, состояние задвижек и приводов второй печи должно быть идентичным.

Исходное состояние перед пуском группы: задвижка 25SG02 закрыта; регулирующий клапан 25TV10A закрыт; регулирующий клапан 25TV10B закрыт; задвижка 25SV12 закрыта; задвижка 25SV22 закрыта; задвижка 25SV14 закрыта; задвижка 25SV15 закрыта; задвижка 25SV16 открыта; задвижка 25SV17 закрыта.

Обеспечена готовность приводов 25FN11, 25FN12, 25FN22, 25FN30 к дистанционному пуску в режиме автоматического управления.

Установлен режим автоматического управления контурами регулирования

Установлен режим автоматического управления задвижками / отсечными клапанами

**Режим контроля герметичности.** Режим контроля герметичности включается перед пуском системы по нажатию кнопки «Контроль

герметичности» или в режиме автоматического розжига перед режимом вентиляции.

В данном режиме: закрываются задвижки: 25SV15, 25SV16, 25SV17; закрыт регулирующий клапан подачи газа 25TV10А; закрыт регулирующий клапан подачи газа 25TV10В; при условии, что закрыты задвижки 25SV15 и 25 SV17 открывается задвижка 25SV14 на 3сек, затем закрывается; через 10с, если давление в системе 25PS16 (дискретный сигнал) не упало, тест считается пройденным, иначе возникнет аварийное сообщение отсутствие герметичности системы.

Из данного режима, если предварительно был выбран режим автоматического розжига, система переходит в режим вентиляции, если не был выбран режим розжига, система возвращается в исходное состояние.

**Режим вентиляции.** Режим вентиляции включается перед пуском системы по нажатию кнопки «Продувка» или в режиме автоматического розжига. В данном режиме: закрываются задвижки: 25SV14, 25SV15, 25SV17; закрыт регулирующий клапан подачи газа 25TV10А; закрыт регулирующий клапан подачи газа 25TV10В; открывается задвижка 25SV16; запускается вытяжной вентилятор 25FN30; запускается вентилятор подачи воздуха 25FN11; запускается циркуляционный вентилятор 25FN12 на 10Гц; из данного режима, если предварительно был выбран режим автоматического розжига, система переходит в режим розжига через 3 минуты, если не был выбран режим автоматического розжига, система возвращается в исходное состояние.

**Режим автоматического розжига.** Режим автоматического розжига включается по нажатию кнопки «Розжиг» перед выполнением розжига система выполняет режим проверки герметичности и режим вентиляции. В данном режиме: открывается задвижка: 25SV14, 25SV15; закрывается задвижка 25SV16, 25SV17; закрыты регулирующий клапан подачи газа 25TV10А; закрыты регулирующий клапан подачи газа 25TV10В; работает вытяжной вентилятор 25FN30; работает вентилятор подачи воздуха 25FN11; работает циркуляционный вентилятор 25FN12.

Через 1 секунду, если давление в системе 25PS16 в норме, включается трансформатор запальника.

Когда появляется сигнал от датчика факела запальника, открывается основной клапан 25SV17, иначе возникнет аварийное сообщение отсутствие пламени запальника.

Через 10 секунд, закрывается клапан запальника 25SV15, иначе возникнет аварийное сообщение отсутствие пламени основного факела.

Активизируется контур регулирования температуры 25ТН10-25TV10А, 25TV10В.

Печь выходит на малую производительность.

Активизируется контур 25FN12, открываются задвижки 25SV12 25SV22

**Рабочий режим.** В рабочий режим система выходит по окончании розжига.

Системой контролируются аварийные сигналы по которым она переходит в режим останова. Системой контролируются обрывы, по которым она переходит в режим вентиляции.

25SG02=COH Газ токсичный высокое содержание

25SG02=COHH Газ токсичный аварийно высокое содержание

25SG02=/CHHH Газ горючий содержание ав. высокое

25SG02=PS Питание сигнализатора газа

25SFL10=S Наличие пламени факела

25PS11=/LL Реле вентилятора подачи воздуха

25PS13A=/LL Давление газа ав. низкое

25PS13B=/HH Давление газа ав. высокое

25PS130= Давление газа ав. высокое

25TT10 Температура циркуляционного воздуха на входе в колпак

25TT12 Температура циркуляционного воздуха на выходе в колпак

25TT30 Температура циркуляционного воздуха на выходе в колпак

На входе и выходе из рекуператора

**Режим останова.**

Режим останова включается по нажатию кнопки «Останов» перед выполнением останова система выполняет режим вентиляции, затем устанавливает клапана в исходное состояние.

В данном режиме: закрываются задвижки: 25SV14, 25SV15, 25SV17; закрывается регулирующий клапан подачи газа 25TV10A; закрывается регулирующий клапан подачи газа 25TV10B; открывается задвижка 25SV16.

Через 60 минут останавливается вытяжной вентилятор 25FN30, останавливается вентилятор подачи воздуха 25FN11, останавливается циркуляционный вентилятор 25FN12 или переход в режим розжига.

В целом система управления сочетает элементы дискретного и аналогового управления. Управляющие сигналы имеют большое количество блокировок для обеспечения безопасности и технологических режимов работы оборудования.

УДК 681.51

Студ. А.С. Астапенко, А. Н. Павловец

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк, доц. В.В. Сарока

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ОТБЕНЗИНИВАЮЩЕЙ КОЛОННЫ ПРИ ПОДГОТОВКЕ НЕФТИ**

Автоматизация производства – основа развития современной промышленности, генеральное направление технического прогресса. Различают автоматизацию производства: частичную, комплексную и полную. Частичная автоматизация производства, точнее - автоматизация отдельных производственных операций, осуществляется в тех случаях, когда управление процессами вследствие их сложности или скоротечности практически недоступно человеку и когда простые автоматические устройства эффективно заменяют его. По мере совершенствования средств автоматизации и расширения сферы их применения было установлено, что частичная автоматизация наиболее эффективна тогда, когда производственное оборудование разрабатывается сразу как автоматизированное.

Секция 100 – ЭЛОУ-АТ (электрообессоливающая установка и атмосферная трубчатка) – является головной установкой технологического комплекса ЛК-бу №2 и предназначена для переработки поступающей на завод нефти по нефтепроводу "Дружба". В качестве добавок к нефти (сырьевых компонентов) могут быть использованы различные стабильные газовые конденсаты и легкие нефтяные фракции, допущенные к переработке в установленном порядке.

В состав секции входят: электрообессоливающая установка, включающая блоки электродегидраторов, теплообменников и реагентного хозяйства; установка атмосферной перегонки нефти, включающая блоки колонн, печей с котлами-утилизаторами, теплообменного и холодильно-конденсационного оборудования и технологические насосы.

В нефти, поступающей на переработку, содержится до 300 мг/л солей и до 0,5% масс. воды. Вода с растворенными в ней солями, преимущественно хлоридами, вызывает сильную коррозию оборудования в процессе переработки. Попадая в готовую продукцию вода и соли ухудшают ее качество.

Растворенные в воде и находящиеся в нефти в виде кристаллов соли ведут себя по-разному. В водных растворах хлориды подвергаются гидролизу с образованием ионов хлора, которые активно вступают в химические реакции с металлическими деталями оборудования. Это явление называют хлористоводородной коррозией.

Особенно активно, даже при низкой температуре, гидролизуются хлориды кальция и магния. Хлористый натрий при низкой температуре почти не гидролизуется.

Особенно сильно под действием гидролизовавшихся хлоридов корродирует конденсационно-холодильное оборудование. Для удаления солей вся нефть, поступающая на установку, подвергается обессоливанию. Для перевода в раствор солей, содержащихся в нефти в виде кристаллов, нефть в смесителях интенсивно смешивается с чистой водой. Образующаяся эмульсия воды в нефти затем расслаивается и разделяется в электродегидраторах. С целью интенсификации процессов перемешивания воды с нефтью и растворения солей в воде нефть перед обессоливанием нагревают, а для лучшего разрушения и разделения эмульсии в нее вводятся поверхностно-активные вещества – деэмульгаторы, под действием которых изменяется структура молекулярного слоя на поверхности капель воды в нефти, что способствует их слиянию. В качестве деэмульгаторов применяются Dissolvan 3359. Кроме того, в электродегидраторах водонефтяная эмульсия подвергается воздействию интенсивного переменного электромагнитного поля для отделения воды. Образующиеся в процессе обессоливания соледержащие сточные воды являются отходами производства и выводятся на очистные сооружения.

На секции ЭЛОУ-АТ установки ЛК-бу №2 перегонка нефти осуществляется по двухколонной схеме. В первой колонне происходит удаление из нефти части бензиновых фракций с растворенными в них углеводородными газами.

Для снижения концентрации низкокипящих компонентов в мазуте и повышения четкости ректификации в нижнюю часть ректификационной колонны подается водяной пар. В его присутствии углеводороды нефти испаряются при более низкой температуре. Боковые погоны ректификационной колонны выводятся каждый в свою отпарную колонну (стриппинг-секцию).

Кроме того, стриппинг-секции служат буферными емкостями, позволяющими производить более равномерный отбор боковых погонов при колебаниях режима атмосферной колонны. В связи с тем, что отбор боковых погонов происходит в жидкой фазе, которая в процессе теплообмена должна поглощать тепло газового потока, в колонне нарушается тепловой баланс. Для его восстановления предусмотрены промежуточные циркуляционные орошения в зоне отборов первого и второго сверху боковых погонов. Имеется также верхнее циркуляционное орошение, забираемое с 40-й тарелки и используемое в качестве орошения верха колонны.

При перегонке нефти в результате термического разложения содержащихся в ней сернистых соединений образуется сероводород, который способен вступать в химическую реакцию с металлом, из которого изготовлено технологическое оборудование. Молекулы FeS способны создавать на поверхности металла пленку, которая не пропускает новые молекулы сероводорода к металлу. Однако защитное действие пленки сернистого железа прекращается в присутствии хлористого водорода, который остается в нефти после обессоливания.

Хлорное железо легко растворяется в воде и процесс разрушения металла продолжается. Для подавления процесса коррозии в шлемовые линии колонн вводят растворы нейтрализатора и ингибитора коррозии, а в трубопровод нефти на входе в отбензинивающую колонну – раствор соды или соды со щелочью. Эти реагенты связывают сероводород и хлористый водород. В присутствии соды и щелочи растворимые соединения кальция и магния переводятся в трудно растворимые формы.

Интенсивность процесса коррозии оборудования контролируют, анализируя содержание железа в воде, выходящей вместе с головными погонами колонн и отделяемой в рефлюксных емкостях.

Стабилизация бензиновых фракций. Бензиновая фракция, получаемая с верха отбензинивающей колонны, содержит большое количество углеводородных газов, которые плохо конденсируются в воздушных холодильниках-конденсаторах и создают высокое давление в колонне и ее рефлюксной емкости. С целью снижения давления в отбензинивающей колонне, ее головной погон перед входом в рефлюксную емкость смешивают с головным погоном ректификационной колонны. При этом несконденсированные газы абсорбируются потоком более тяжелого бензина, их концентрация в смешанной бензиновой фракции снижается и, соответственно, снижается давление в отбензинивающей колонне.

Бензиновая фракция, содержащая большое количество растворенных углеводородных газов, не может подвергаться дальнейшей переработке с целью получения моторных топлив, поэтому в схеме секции ЭЛОУ-АТ предусмотрена ее стабилизация, то есть удаление нестабильных (легколетучих) компонентов.

Процесс стабилизации осуществляется в простой ректификационной колонне по схеме, описанной выше. Головным погоном стабилизатора является нестабильная головка (или головка стабилизации) – смесь углеводородных газов с определенным количеством жидких углеводородов  $C_5 \div C_6$ . Нижним продуктом стабилизатора является стабильная прямогонная бензиновая фракция, используемая как сырье для получения высокооктановых моторных топлив на установке каталитического риформинга.

В шлем ректификационной колонны К-104 подается раствор ингибитора коррозии «Додиген-481».

Блок стабилизации бензина Из емкости Е-101 бензиновая фракция забирается насосами, нагревается в теплообменниках, за счет тепла стабильного бензина и поступает в стабилизатор К-104 с температурой около 150°С на 30-ю тарелку. Расход сырья в К-104 стабилизируется с помощью клапана. В колонне температура контролируется на 25-й, 30-й или 35-й тарелке.

Температура верха К-104 регулируется контуром, корректирующим уставку стабилизации расхода, с помощью клапана, установленного на трубопроводе острого орошения в К-104. Температура верха К-104 должна быть 90÷120°С. Расход острого орошения должен быть 10÷100 м<sup>3</sup>/час.

С верха колонны К-104 пары нестабильной головки, пройдя воздушные холодильники-конденсаторы и водяной холодильник, с температурой не выше 50°С поступают в сборник орошения Е-104.

Для защиты от коррозии в шлемовую линию К-104 подается 0,1% раствор ингибитора коррозии "Додиген 481" насосом Н-140. Раствор ингибитора коррозии готовится в емкости Е-108. Расход составляет не более 500 л/час.

Давление в стабилизаторе К-104 регулируется клапанов, которые установлены на шлемовой линии. Давление в стабилизаторе К-104 должно составлять 0,7÷1,1 МПа, регламентированное 1,2 МПа, а предельно-допустимое составляет 1,3 МПа. При давлении  $\geq 1,2$  МПа срабатывает световая и звуковая сигнализация, а при давлении  $\geq 1,3$  МПа срабатывает блокировка, по которой закрываются элетроздвижки, перекрывающие подачу жидкого и газообразного топлива в печь П-102.

Для защиты колонны К-104 от превышения давления на шлемовой линии установлены два предохранительных клапана с установочным давлением 1,32 МПа. Сброс от СППК осуществляется в факельную емкость Е-110.

В емкости Е-104 давление регулируется контуром с помощью клапана, который установлен на сбросе газа из Е-104 на факел либо в линию жирного газа через электроприводные задвижки.

Для защиты емкости Е-104 от превышения давления на ней установлены два предохранительных клапана СППК-4 с установочным давлением 1,42 МПа. Сброс от СППК осуществляется в факельную емкость Е-110.

При работе без газодифференцирующей установки (ГФУ), стабилизатор К-104 переводится на режим получения верхнего продукта в паровой фазе, газ из Е-104 в этом случае через клапан сдувается в ли-

нию жирного газа и далее в топливную сеть завода. Из Е-104 часть нестабильной головки возвращается наверх К-104 в виде острого орошения насосами через клапан, а избыток направляется через клапан на секцию 400 или в парк ПСГ. Уровень нестабильной головки в Е-104 стабилизируется с помощью клапана, который установлен на линии откачки нестабильной головки в секцию 400 насосами (при уровне  $\leq 20\%$  и  $\geq 80\%$  срабатывает световая и звуковая сигнализация).

Температура в нижней части колонны К-104 составляет  $190\div 220^\circ\text{C}$  и поддерживается циркуляцией горячей флегмы насосами через змеевики печи П-102 (два потока). Количество циркулирующей флегмы через П-102 стабилизируется с помощью клапанов, которые установлены на входе в печь П-102 на каждом потоке. Расход по потокам составляет  $82\div 160$  м<sup>3</sup>/час, а регламентированный 80 м<sup>3</sup>/час. При расходе по потокам  $\leq 80$  м<sup>3</sup>/час срабатывает световая и звуковая сигнализация, а при расходе по потокам  $\leq 68$  м<sup>3</sup>/час срабатывает блокировка, по которой закрываются электродвигатели, перекрывающие подачу топлива к П-102.

Температура на выходе каждого потока должна быть  $190\div 240^\circ\text{C}$  (при температуре  $>380^\circ\text{C}$  срабатывает световая и звуковая сигнализация). Температура бензина на выходе из печи П-102 стабилизируется с помощью клапана по подаче топливного мазута к форсункам печи. Для распыла мазута на форсунки подается пар. Его расход стабилизируется с помощью клапана, установленного на трубопроводе пара к печи П-102. Также на комбинированные форсунки ГГМ-5 подается топливный газ. Расход топливного газа стабилизируется контуром с помощью клапана, установленного на линии топливного газа к печи П-102. Температура подшипников в картерах насосов не должна превышать  $74^\circ\text{C}$  измеряется (при температуре  $\geq 75^\circ\text{C}$  срабатывает световая и звуковая сигнализация).

Бензиновая фракция с низа колонны К-104 направляется в теплообменники, где отдает тепло нестабильному бензину и поступает в холодильник Х-106 (имеется возможность подключить параллельно к Х-106 холодильник Х-101), где, охладившись до температуры не выше  $40^\circ\text{C}$  выводится с установки. После Х-106 отбирается бензин на анализатор. Уровень в К-104 стабилизируется контуром клапаном, установленного на выходе бензина из теплообменника (при уровне  $\leq 20\%$  и  $\geq 80\%$  срабатывает световая и звуковая сигнализация). При работе на жесткой связи секции 100 с секциями 200, 300/1, 300/2 в качестве буферных емкостей служат промежуточные резервуары, с которыми сохраняется связь по трубопроводам закачки и откачки.

УДК 681.5

Маг. М.А. Литвиненко; студ. В.Ю. Козловский

Науч. рук. доц. Д.А. Карпович

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ОРГАНИЗАЦИЯ УПРАВЛЕНИЯ ТЕПЛОВЫМИ ОБЪЕКТАМИ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ**

Модели большого числа самых различных объектов управления могут быть с достаточной для практических целей точностью отнесены к классу системами с сосредоточенными параметрами (ССП).

Строго говоря, практически любой реальный объект управления представляет собой СРП, и лишь в частных (хотя и достаточно часто встречающихся на практике) случаях его можно с некоторыми допущениями и погрешностями отнести к типу СПП.

Система управления с распределенными параметрами – система управления, состояние которой определяется функциями нескольких независимых переменных, как правило, зависящими не только от времени, но и от пространственных координат. В качестве таких функций могут фигурировать скалярные, векторные, тензорные и другие поля различной физ. природы (поля мех. напряжений и деформаций, поля температуры, концентраций, электромагнитные поля и др.). Эти поля отображают процессы в упругих телах, жидких, газообразных и плазменных средах, в различных объектах химической технологии, металлургии, теплоэнергетики, экспериментальной физики, в транспортных средствах и т.д.

Для математического описания систем управления с распределенными параметрами обычно применяют дифференциальные уравнения в частных производных (ДУЧП) с соответствующими краевыми условиями, условиями нормировки или иными дополнительными условиями, выделяющими определенные решения. Используются также интегральные, интегро-дифференциальные и некоторые др. типы уравнений с несколькими независимыми переменными.

В простейших случаях лишь одно или несколько отдельных звеньев систем управления с распределенными параметрами имеют распределенные, а остальные – сосредоточенные параметры. Примером систем управления с распределенными параметрами может служить система управления тепловым режимом проходной печи.

Принцип действия которой состоит в следующем: продвигаясь через зону нагрева, изделия (объект управления) нагреваются. Режим нагрева зависит от интенсивности горения и скорости продвижения изделий через печь. Управляющее устройство, используя сигналы датчи-

ков температуры управляет режимом нагрева в соответствии с требованиями технологии путем воздействия на регулирующий орган подачи топлива, форсунку и механизм транспортировки изделий.

Назначение описанной системы состоит в том, чтобы обеспечить распределение температуры изделий на выходе печи по толщине и во времени нагрева, наименее отклоняющееся от заданного распределения  $T_{out}$ . В качестве меры отклонения регулируемого процесса от желаемого часто принимается функционал

$$J = \left\{ \frac{1}{\tau S} \int_0^{\tau} \int_0^S [T(x, L, t) - T_{out}(x, t)]^2 dx dt \right\}^{\frac{1}{2}}.$$

Процесс теплообмена в объекте описывается уравнением в частных производных

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} - bv \frac{\partial T}{\partial y},$$

где  $a$  – коэффициент температуропроводности,  $b(y, t)$  – функция, определяемая теплофизическими параметрами объекта,  $v$  – скорость перемещения изделий. Начальное и граничные условия имеют вид

$$T(x, y, 0) = T_0(x, y), \quad \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=0} = 0;$$

$$\lambda \left. \frac{\partial T}{\partial x} \right|_{x=S} = \alpha [U(y, t) - T(S, y, t)]$$

Здесь  $T_0(x, y)$  – начальное распределение температуры,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности,  $\alpha$  – коэффициент теплообмена,  $U(y, t)$  – температура греющей среды внутри печи. Управляющее воздействие и поле состояния объекта подчиняются неравенствам, учитывающим энергетические возможности и условия технологии

$$A_1 \leq U(y, t) \leq A_2, \quad \left| \frac{\partial U}{\partial y} \right| \leq A_3,$$

$$T(x, y, t) \leq A_4, \quad \left| \frac{\partial T}{\partial x} \right| \leq A_5,$$

где  $A_1 \div A_5$  – некоторые заданные постоянные или переменные величины. Приведенная система уравнений и граничных условий – типична для многих процессов, напр., диффузионных, электромагнитных (скин-эффект) и др.

При классификации систем управления с распределенными параметрами используют следующие основные признаки:

I. Функциональные признаки: 1) роль звена в управляющем устройстве (отдельный элемент, объединение элементов и устройство в целом); 2) назначение (измерение, фильтрация, запоминание, регулирование и т. п.); 3) возможность и способы перестройки (постоянная настройка, ручная, автоматическая и т. п.); 4) число степеней свободы (конечное, счетное и несчетное); 5) динамика (устойчивость, быстродействие, самовыравнивание и разрешающая способность).

II. Геометрические признаки: 1) размерность занимаемого подпространства (0-, 1-, 2- и 3-мерные устройства); 2) внешняя конфигурация устройства (точка, линия, полоса, оболочка, стержень, слой); 3) количество и размерность многообразий контакта данного устройства со смежными; 4) направленность действия (директор, отражатель, распределитель и т. д.).

III. Признаки внутренней структуры: 1) характер пространственного распределения параметров (устройства с дискретной структурой, квазиконтинуальные и континуальные); 2) разновидность микроструктуры (для квазиконтинуальных устройств).

IV. Физические признаки: 1) применяемые виды энергии; 2) механизм усиления; 3) поля состояния и взаимодействия; 4) количественные характеристики сред (параметры, тензоры, операторы); 5) дисперсионные характеристики; 6) применяемые материалы и среды.

Возможны три основных способа формирования пространственной передаточной функции распределенных управляющих устройств: а) применение слоистых сред с параметрами, изменяющимися в направлении нормали к поверхностям уровня; б) построение набора ортогонализированных подсистем, взаимодействующих с определенными пространственными гармониками поля, и в) использование искусственных сред периодически волокнистой структуры типа управляющих кристаллов. Такие среды удобны для реализации дисперсионных характеристик, подобных характеристикам управляемых объектов с несколькими ветвями неустойчивостей, напр., плазма, пучки заряженных частиц и т. п. Аппарат исследования преобразования полей в системе управления с распределенными параметрами обладающих симметрией (напр., периодической структурой), основан на линейной представлений групп теории. Системы управления с распределенными параметрами применяют для управления проходными печами, прокатными станами, подъемными механизмами, газопроводами, ядерными реакторами, ускорителями заряженных частиц, термоядерными установками и др.

УДК 681.5

Студ. Е.А. Белецкий, Н.Н. Бирюкова

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ);

ст. преп. И.Г. Сухорукова

(кафедра информационных систем и технологий, БГТУ)

## **АВТОМАТИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПАСТЕРИЗАЦИИ**

Пастеризация молока - важная отрасль пищевой промышленности. Молочные продукты необходимы человеку. В них содержатся белки, жиры, углеводы, аминокислоты, а также огромное количество витаминов и микроэлементов. Эти факторы порождают спрос на продукцию молочной промышленности. Для длительного хранения молока и молокопродуктов сырье поддается тепловой обработке, носящей название «пастеризация». Цель этой обработки - уничтожение вредных видов микроорганизмов и, как следствие, повышение срока хранения молока и устранение риска передачи инфекционных заболеваний

Существует два вида тепловой обработки молока: пастеризация и стерилизация. Пастеризация молока - это тепловая обработка молока с целью уничтожения вегетативных форм микрофлоры, в том числе патогенных. Режим пастеризации должен обеспечить также получение заданных свойств готового продукта. Эффект пастеризации зависит от температуры  $t$  и продолжительности тепловой обработки  $z$ , взаимосвязь которых установлена в виде следующего уравнения:

$$\ln z = 36,84 - 0,48 t$$

где 36,84 и 0,48 - постоянные величины.

В зависимости от этих факторов различают три режима пастеризации: длительная пастеризация - при температуре 60...63°C с выдержкой 30 мин; кратковременная - при 74...78 °C с выдержкой 20 с; моментальная - при температуре 85...87 °C или 95...98 °C без выдержки.

Процесс пастеризации молока проходит в трехсекционном пластинчатом теплообменнике. Эти теплообменники относятся к классу рекуперативных теплообменников и представляют собой аппараты, теплообменная поверхность которых образована набором тонких штампованных металлических пластин с гофрированной поверхностью.

Молоко нагревается в секции регенерации №1 теплообменного аппарата до температуры 45...85°C (в зависимости от режима). Полученный продукт подается на гомогенизатор, после которого пройдя через секцию регенерации №2 подается в секцию пастеризации, где нагревается до температуры 95°C, выдерживается при данной температуре, затем охлаждается до 18°C, либо подогревается до 32°C.

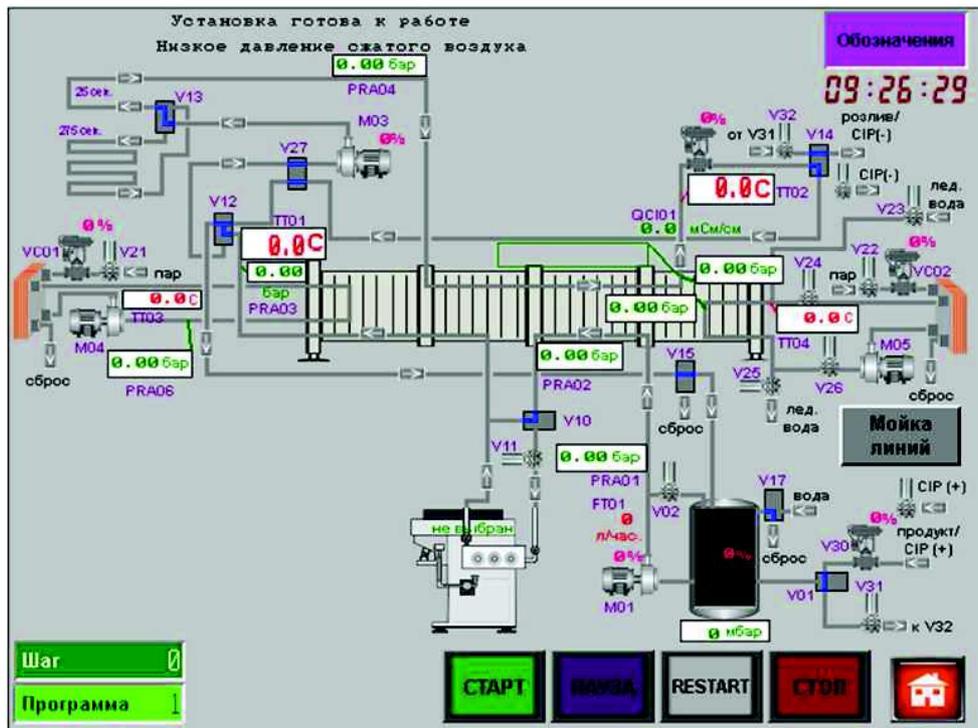


Рисунок 1 - Мнемосхема процесса пастеризации

Пластинчатый парожидкостный теплообменник предназначен для питания горячей водой зону пастеризации в условиях получения молочных продуктов, относится к теплообменникам, в которых один из теплоносителей меняет свое агрегатное состояние.

В теплообменниках, предназначенных для нагревания жидкости до заданной температуры за счет теплоты конденсации греющего пара, основной задачей регулирования является стабилизация температуры жидкости на выходе из теплообменника (Рисунок 2).

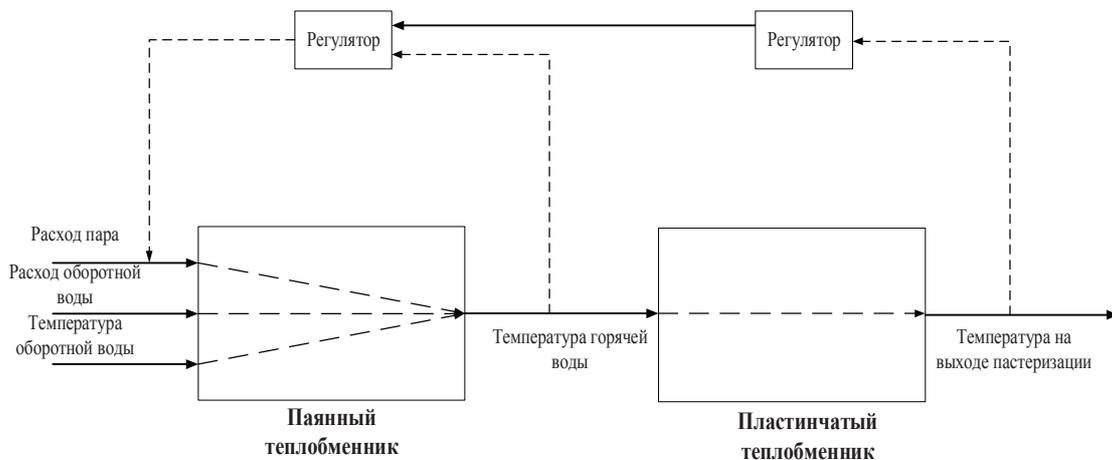


Рисунок 2 – Структурная схема

Определим факторы, влияющие на температуру жидкости. Для этого составим уравнение теплового баланса:

$$F_{жс} C_{жс} \cdot (t_{вых} - t_{ex}) = F_n \cdot r_n \cdot P_n - g_{ном}$$

где  $F_{жс}$  – расход жидкости на входе в теплообменник;  $C_{жс}$  – удельная теплоемкость жидкости;  $t_{вых}$  и  $t_{ex}$  – температуры жидкости на входе и выходе в теплообменник;  $F_n$  – расход греющего пара;  $r_n$  – удельная теплота конденсации;  $P_n$  – давление греющего пара;  $g_{ном}$  – тепловые потери, зависящие от температуры окружающей среды. По условиям работы теплообменника из всех переменных, входящих в уравнение основными возмущающими воздействиями является: расход жидкости  $F_{жс}$ ; температура жидкости на входе в теплообменник  $t_{ex}$ ; давление греющего пара  $P_n$ ; тепловые потери коэффициент теплопередачи  $K_T$  изменяющейся со временем из-за образования осадков в пластинах теплообменника.

Возмущающие воздействия  $F_{жс}$ ,  $t_{ex}$  и  $P_n$  можно отнести к контролируемым, а из регулирующих воздействий можно выбрать расходы греющего пара  $F_n$  и конденсата  $F_k$ .

К регулируемым параметрам (выходным координатам) можно отнести температуру жидкости на выходе теплообменника.

Из уравнения выразим температуру жидкости на выходе теплообменника

$$t_{вых} = \frac{F_n \cdot r_n \cdot P_n}{F_{жс} C_{жс}} - \frac{g_{ном}}{F_{жс} C_{жс}} + t_{ex}$$

Из выражения следует, что температура жидкости на выходе теплообменника  $t_{вых}$  связана линейной зависимостью с  $t_{ex}$ , расходом греющего пара  $F_n$ , удельной теплотой конденсации  $r_n$  и тепловыми потерями  $g_{ном}$  и обратно пропорциональна расходу жидкости  $F_{жс}$ .

Уравнение динамики теплообменника:

$$T_2^2 \frac{d^2 y}{dt^2} + T_1 \frac{dy}{dt} + y = k \cdot x - k \left( T_3 \frac{dx_1}{dt} + x_1 \right) + (1 - k) \left( T_3 \frac{dz}{dt} + z \right)$$

где

$$T_2^2 = \frac{W_{cm} \cdot C_{cm} \cdot W_e}{\alpha \cdot A \cdot F^0}; \quad T_1 = \frac{W_{cm} \cdot C_{cm}}{\alpha \cdot A} + \frac{W_{cm} \cdot C_{cm}}{F^0 \cdot c_e} + \frac{W_e}{F^0};$$

$$T_3 = \frac{W_{cm} \cdot C_{cm}}{\alpha \cdot A}; \quad k = \frac{T_{вых}^0 - T_{ex}^0}{T_{вых}^0}$$

Рассматриваемый теплообменник является устойчивым объектом 2-го порядка. Уравнение подтверждает, что увеличение расхода пара  $x$  и температуры жидкости на входе  $z$  приведет к повышению ее темпе-

ратуры на выходе  $y$ , а возрастание расхода жидкости  $x_1$  – к понижению величины  $y$ . Передаточная функция теплообменника по каналу «расход пара – температура оборотной воды на выходе из теплообменника» имеет следующий вид:

$$W_x(p) = \frac{0.8}{46 \cdot p^2 + 20.6 \cdot p + 1}$$

По каналу «температура оборотной воды на входе в теплообменник – температура оборотной воды на выходе из теплообменника»

$$W_z(p) = \frac{0.92 \cdot p + 0.2}{46 \cdot p^2 + 20.6 \cdot p + 1}$$

По каналу «расход оборотной – температура оборотной воды на выходе из теплообменника»

$$W_z(p) = \frac{0.94}{131.6 \cdot p^2 + 101.7 \cdot p + 1}$$

Полученные передаточные функции могут быть положены в основу синтеза схемы управления. К тому же на объект влияют параметрические возмущения (т.е. такие возмущения, которые вызывают изменение параметров объекта управления). Это происходит в основном под действием течения времени (как следствие - появление солей, коррозия внутренних частей оборудования НОУ, и.т.д.). Для минимизации влияния параметрических возмущений на процесс пастеризации молока современные средства автоматизации используют искусственные нейронные сети, системы гарантирующего управления, усложненные алгоритмы регулирования и др. Если получится реализовать такие САР, то может произойти качественный скачок в производстве пастеризованного молока. Ведь, например, та же кислотность - это показатель свежести молока и один из основных показателей его качества.

Для синтеза САР процесса пастеризации молока важное значение играет корректная идентификация объекта управления. Также крайне важна идентификация неконтролируемых возмущений, которые действуют на объект. Часто эти возмущения имеют сильную случайную составляющую. При правильной идентификации возможен синтез САР, которые компенсируют возмущения за счет введения корректирующих связей или других методов. Однако при перенасыщении разработки громоздким математическим аппаратом часто возникает проблема технической реализации, описанных математических функций. Далеко не все контроллеры и промышленные компьютеры позволяют реализовывать сложные математические функции, необходимые для нейтрализации воздействия неконтролируемых возмущений.

УДК: 621.793

Студ. Р.В. Дрозд, М.М. Гвоздев

Научн. рук. доц. О.Г. Барашко

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ НАНЕСЕНИЯ ЖИДКИХ ПОКРЫТИЙ НА МЕТАЛЛИЧЕСКУЮ ЛЕНТУ**

Цех покраски и резки ленты введен в эксплуатацию в 2009 г. Продукцией цеха является окрашенная алюминиевая и стальная лента. Общая мощность цеха – 25 000 тонн в год для алюминия и до 70 000 тонн для оцинкованной стали.

Технологический процесс подготовки нанесения жидких покрытий на металлическую ленту разработан итальянской фирмой “ОТЕF-AL” и разделен на следующие стадии:

- Загрузка рулона неокрашенной ленты на размотчик;
- Сшивка ленты;
- Щелочное обезжиривание поверхности ленты раствором (температура 60-65 °С);
- Промывка поверхности ленты водой (температура 50-55 °С);
- Правка ленты растяжением;
- Нанесение на поверхность ленты конверсионного раствора;
- Сушка конверсионного раствора в инфракрасной печи.

Цех покраски и резки ленты состоит из: размотчиков, тележек № 1-2, подающего стола, входных ножниц, входного аккумулятора, натяжителей №1-3, правщика, хим-коутера, инфракрасной печи.

Тележкой 1 на размотчик 1 подается рулон неокрашенной ленты. С размотчика 1 (двигатель М1) либо размотчика 2 (двигатель М2) через подающий стол 1 (двигатель М3) лента направляется на входные ножницы, служащие для обрезания неровных или загнутых концов ленты. Нижнее и верхнее положение лезвий контролируется индуктивными датчиками ( $G_{п3}$ ,  $G_{п4}$ ). После входных ножниц лента направляется на узел сшивания полос, который обеспечивает соединение конца выходящей полосы с началом входящей. Он имеет гидравлическую систему, контроль давления прессы, а так же конечный выключатель для контроля нижнего положения. Узел способен сшивать стальные полосы толщиной от 0,20 до 2 мм, и шириной 1600 мм.

Далее при помощи натяжителя 1 (двигатели М4, М5) лента попадает в узел щелочного обезжиривания, который состоит из: зоны обезжиривания и двух зон промывки водой. В зоне обезжиривания лента при помощи форсунок омывается заготовленным раствором ( $T=60-65$  °С). После чего происходит промывка водой ( $T=50-55$  °С), и

лента проходит через узел сушки (двигатель М9), где происходит обдув воздухом.

Просушенная лента направляется во входной аккумулятор, состоящий из секций, подъемной тележки. Секции имеют две вертикальные направляющие по которым поднимается и опускается тележка (двигатели М10, М11). Он служит для накопления ленты, или при остановке ленты для ее замены. Контроль нижнего и верхнего положения тележки осуществляется концевыми выключателями ( $Z_{a1}, Z_{a2}$ ).

После входного аккумулятора через натяжитель 1 (двигатели М12, М13) и натяжитель 2 (двигатели М14, М15) лента направляется направо, где происходит выравнивание роликами (двигатели М16, М17, М18, М19) и удаление заусенцев. Степень натяжения косвенно оценивается по моменту вращения на валу двигателей, посредством регулирования частоты вращения ( $S_{n1}-S_{n6}, S_{п1}, S_{п2}, S_{п3}, S_{п4}, S_{x1}, S_{x2}, S_{x3}, S_{x4}$ ) и поддержания тока ( $I_{n1}-I_{n6}, I_{п1}, I_{п2}, I_{п3}, I_{x1}, I_{x2}, I_{x3}, I_{x4}$ ) двигателей.

При помощи натяжителя 3 (двигатели М20, М21) натянутая лента направляется в хим-коуефер, для нанесения химических реактивов роликами с обеих сторон ленты (двигатели М22, М23, М24, М25).

Обработанная лента поступает в инфракрасную печь разбитую на 4 зоны. Температуры в зонах: зона 1 ( $T_{и1} = 60^{\circ}\text{C}$ ), зона 2 ( $T_{и2} = 75^{\circ}\text{C}$ ), зона 3 ( $T_{и3} = 95^{\circ}\text{C}$ ), зона 4 ( $T_{и4} = 115^{\circ}\text{C}$ ). Регулирование температуры происходит посредством изменения напряжения в обмотках инфракрасных ламп ( $E^*_1, E^*_2, E^*_3, E^*_4$ ).

Для обеспечения охлаждения ламп, каждый нагреватель имеет свой вентилятор (двигатели М26, М27, М28, М29). Для тяги отработанного воздуха в дымоходе установлен дымосос (двигатель М30), а его температура ( $T_{ов} = 90^{\circ}\text{C}$ ) поддерживается изменением расхода ( $F^*_{ов}$ ).

В каждой зоне контролируется давление воздуха ( $P_{и1,2,3,4} = 50$  кПа). После инфракрасной печи высушенная лента направляется в узел водяного охлаждения. Таким образом, рассмотрев данный процесс, как объект управления, основным параметром контроля и управления выбрана температура в инфракрасной печи, а для регулирования была выбрана система управления по возмущению. Предпочтение отдано системе регулирования с компенсацией по возмущению для необходимости наличия быстродействующего контура регулирования (напряжения) по сравнению с основным (температура), что позволяет компенсировать инерционность объекта.

В качестве основного контура принимаем изменение напряжения от температуры в третьей зоне инфракрасной печи. В качестве возмущения выбрана температура входной ленты.

УДК 681.5

Студ. Т.А. Шульга, В.В. Курбатский

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк; ассист. Н.М. Олиферович  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **АВТОМАТИЗАЦИЯ БУМАГОДЕЛАТЕЛЬНОЙ МАШИНЫ**

Для производства бумаги для гофрирования используется макулатура, которая поступает на комбинат железнодорожным и автомобильным транспортом.

Выгрузка макулатуры из вагонов осуществляется автопогрузчиками с вилочными захватами. Макулатура по наклонному транспортеру подается в гидроразбиватель марки ГРВ-05 вертикального или горизонтального типа. На подготовку массы в гидроразбиватели подается избыточная оборотная вода с картонно-бумажной фабрики или оборотная вода от сгустителей данного участка и сточная вода из канализационного приемка. При чистке гидроразбивателя отходы удаляются в отвал и вывозятся на свалку.

Распушенная макулатурная масса концентрацией не менее, 2,0 % через переливной бак направляется насосам на конические очистители ОК-8 под давлением 0,2-0,4 МПа. Конические очистители работают по принципу центробежной силы, где тяжелые включения, вес которых больше удельного веса волокна, отбрасываются к периферии и опускаются вниз в отстойник тяжелых включений (песок, металлические отходы). Очищенная масса после тонкого сортирования направляется в желоб-накопитель, откуда через систему шандор поступает на сгустители типа СШ-25-01, где сгущается до концентрации 5-6 % и после разбавления оборотной водой до концентрации 3-4 % поступает в сдвоенный бассейн сгущенной массы вместимостью 100 м<sup>3</sup>. Далее направляется в буферную емкость макулатурной массы 550 м<sup>3</sup> или в бассейн покровного слоя вместимостью 65 м<sup>3</sup>.

Масса из бассейна сгущенной массы насосами перекачивается в бассейн покровного слоя вместимостью 65 м<sup>3</sup>, откуда насосами подается на дисковые мельницы МД-31-2, предназначенные для окончательного размола массы до 28-32 °ШР. После прохождения дисковых мельниц масса поступает в бассейн совместного размола вместимостью 30 м<sup>3</sup>, откуда насосами перекачивается в буферную емкость картонно-бумажной фабрики емкостью 550 м<sup>3</sup> размольно-подготовительного отдела картонно-бумажного производства.

Оборотная вода от сгустителей собирается в сборник оборотных вод емкостью 167 м<sup>3</sup>, туда же поступает оборотная вода с картонно-бумажной фабрики. Из бассейна оборотная вода насосом расходуется

на разбавление массы после сгустителей, на подготовку массы в гидроразбивателях, частично на очистную аппаратуру. Обратная вода, неиспользованная в производстве подготовки массы, может перекачиваться в отдел переработки оборотного брака картонно-бумажной фабрики в бассейн избыточных оборотных вод.

Для роспуска отходов фабрики гофрированной тары предусматривается гидроразбиватель ГРВ-05 вертикального типа.

Отходы от гофроагрегатов и линий по производству гофроящиков подаются к ленточному транспортеру гидроразбивателя оборотного брака ПГТ электропогрузчиками. Для подготовки массы из картонно-бумажной фабрики подается избыточная обратная вода. После роспуска масса с концентрацией не менее 2 % насосами перекачивается в буферную емкость брака картонно-бумажной фабрики вместимостью 550 м<sup>3</sup> (буферная емкость потока 300 тонн/сутки).

Напорный ящик закрытого типа предназначен для напуска массы на сетку нижнего плоскосеточного стола бумагоделательной машины равномерным плоскопараллельным потоком без завихрений и перекрестных струй в потоке. Скорость вытекания массы на сетку регулируется воздушной подушкой над массой. Подача массы в коллектор напорного ящика осуществляется с приводной стороны машины. Часть массы, поступающей в коллекторную камеру, отводится с противоположной стороны на рециркуляцию с целью повышения равномерности напуска массы на сетку во всасывающий патрубок смесительного насоса. Количество отводимой массы регулируется шиберной задвижкой.

В напорном ящике предусмотрена переливная труба для удаления пены и загрязнений с небольшим количеством массы. Внутри напорного ящика помещены два перфорированных валика с регулируемым числом оборотов от 5 до 25 оборотов в минуту с индивидуальным приводом. Оптимальное число оборотов должно быть 11-14 об/мин.

Для обслуживания напорного ящика в крышке размещены два люка. Регулируя количество уходящей массы рециркуляционной задвижкой, можно добиться ровного статического давления внутри коллекторной камеры по всей ее длине.

Для визуального контроля служит трубка с прозрачной вставкой оргстекла, соединенная своими концами к коллекторной камере. При равном давлении в камере масса в трубке неподвижна. Во всех других случаях масса начинает перемещаться в трубке в сторону меньшего давления. При увеличении давления в узком конце коллектора массную задвижку на рециркуляцию необходимо приоткрыть, при уменьшении давления – прикрыть. Верхняя стенка коллекторной камеры оборудована перфорированной плитой толщиной 145 мм из органического

стекла. В плите равномерно распределены ступенчатые отверстия, через которые масса из коллекторной камеры поступает внутрь напорного ящика. Общее количество отверстий, расположенных в 4 ряда, составляет 400 штук.

Первая ступень (со стороны коллекторной камеры) образована отверстиями диаметром 10 мм и длиной 75 мм.

Вторая ступень образована отверстиями диаметром 24 мм и 70 мм. При переходе массы из первой ступени отверстий во вторую ступень, в месте перехода возникают водоворотные вихри. Эти вихри диспергируют массу благодаря возникновением срезающих усилий в потоке.

Плита со стороны входа массы выполнена с канавками глубиной 6 мм, которые исключают возможность оседания волокон на кромках отверстий и предохраняют перфоплиты от загрязнений. Доступ к перфоплитам возможен при откидывании переливной камеры. В напорном ящике нижнего слоя установлены два перфорированных валика диаметром 360 мм.

Вал у задней стенки ящика выполнен с отверстиями 20 мм и живым сечением 35%. Вал у напускной щели выполнен с отверстиями 16 мм и сечением 50%. Перфорированные валы расположены на высоте 4-5 мм от дна и от передней стенки. На подвижной стенке напорного ящика установлены механизмы тонкой регулировки с микрорегуляторами, расположенными с промежутками 150 мм по всей длине напускной щели. Эти механизмы используются для точной регулировки открытия напускной щели, с целью - выравнивания профиля массы элементарного слоя картона по ширине. Индикатор микрорегулятора указывает перемещение верхней губы вверх или вниз в сотых долях миллиметра. Одно деление шкалы регулирующего механизма соответствует 0,1 мм вертикального перемещения верхней губы. Горизонтальное перемещение верхней губы относительно кромки нижней внутрь ящика – 60 мм. Положение верхней губы относительно нижней и величину выпускной щели можно определить с помощью указателя и шкалы на лицевой стенке ящика и величина обычно составляет 35-45 мм.

Для предотвращения искривления верхней губы маховички механизма тонкой регулировки следует поворачивать очень осторожно, одновременно два или три маховичка, расположенные рядом, в одном и том же направлении. Разница регулировки соседних маховичков не должна превышать 0,5 мм. Направление вращения указано стрелками на торцевой поверхности ящика. После того, как верхняя губа точно выставлена относительно нижней, все индикаторы должны быть отрегулированы и иметь одинаковые показания.

В данном ОУ необходимо управлять уровнем массы  $h$ , суммарным напором  $H$  и расходом массы  $Q_{mo}$ , протекающей через напускную щель, путем изменения соответственно расхода воздуха  $g_n$ , поступающего в ВП, расхода разбавленной массы  $Q_{мп}$ , поступающей в напускную камеру, и высоты напускной щели  $a$

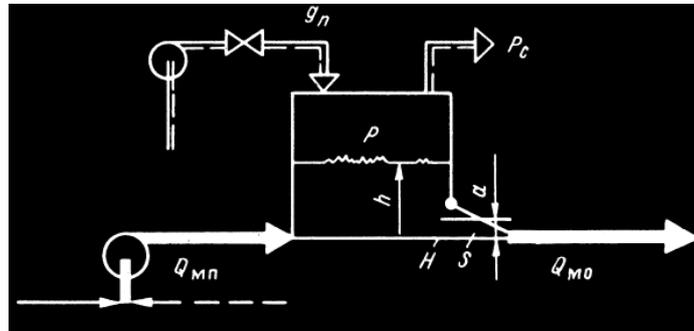


Рисунок 1 – Принципиальная схема напорного ящика с воздушной подушкой

Математическая модель напорного устройства может быть представлена следующим уравнением:

$$P(p) = k_g \cdot g(p) + k_h \cdot h(p)$$

$$W1 = \frac{P(p)}{g(p)} = \frac{1}{T1p + 1}; \quad W2 = \frac{P(p)}{h(p)} = \frac{k_h}{T2p + 1};$$

где

$$T1 = \frac{V_v}{Q_v}; \quad T2 = \frac{V_m}{Q_m}; \quad k_h = P/F$$

Где  $V_v, Q_v, V_m, Q_m, P, F$  - объем воздушной подушки, расход воздуха, объем массы в напускном устройстве, расход массы, давление воздуха и площадь устройства.

$$V_v = 66 \text{ м}^3; \quad Q_v = 0,017 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}; \quad V_m = 54 \text{ м}^3;$$

$$Q_m = 0,36 \frac{\text{м}^3}{\text{ч}}; \quad P = 300 \text{ кПа}; \quad F = 6 \text{ м}^2$$

Таким образом

$$T1 = \frac{66}{0,017} = 3882; \quad T2 = \frac{54}{0,36} = 150; \quad k_h = \frac{300}{6} = 50$$

Отсюда передаточные функции модели будут иметь вид:

$$W1 = \frac{1}{3882p + 1}; \quad W2 = \frac{50}{150p + 1};$$

что позволяет произвести синтез системы управления.

УДК 621.391

Студ. В.Д. Липай, В.Д. Алешкевич  
Научн. рук. доц. Д.А. Гринюк; доц. И.О. Оробей  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **АЛГОРИТМЫ ИЗМЕРЕНИЯ ЧАСТОТЫ В УСЛОВИЯ СИЛЬНЫХ ПОМЕХ**

Решение многих научных и технических проблем связано с измерением интервалов времени, разделяющих два характерных момента какого-либо процесса. Измерения интервалов времени необходимы при разработке и испытании всевозможных схем задержки и синхронизации, при исследовании цифровых систем, многоканальных систем с временным разделением каналов, применяемых в технике связи и радиотелеметрии, устройств телеуправления и автоматической коммутации, аппаратуры, используемой в ядерной физике, вычислительной технике и т. д. Подобные измерения особенно важны в приборостроении, поскольку во многих случаях используемые в ней преобразования аналоговых величин в цифровой код осуществляются в результате промежуточного преобразования измеряемой физической величины в интервал времени. [1]

В частотоизмерительной технике основополагающей характеристикой периодического сигнала является период. Поэтому начать следует с его определения.

Методы измерения частоты многообразны. В современной измерительной технике доминирующее положение занимает метод дискретного счета, на основе которого строят цифровые частотомеры. Этот метод обладает многими достоинствами: очень широкий диапазон частот, которые можно измерить одним прибором; высокая точность измерений; получение отсчета в цифровой форме. Применяют также метод измерения, основанный на сравнении измеряемой частоты с частотой другого источника (как правило, образцового) с помощью осциллографа, гетеродинный и резонансный методы.

Сущность гетеродинного метода заключается в сравнении частоты исследуемого напряжения с частотой напряжения перестраиваемого гетеродина, который заранее проградуирован. Погрешность измерений складывается из погрешности меры, т. е. нестабильности частоты и непостоянства градуировочной характеристики гетеродина, погрешностей сравнения и фиксации нулевых биений. Для уменьшения погрешности, связанной с градуировкой гетеродина, в схемах частотомеров предусмотрен кварцевый генератор, выполняющий функции образцовой меры. С его помощью проверяют и корректируют градуировочную характеристику шкалы гетеродина [2].

Резонансный метод, который применялся раньше в частотомерах, содержащих набор стержней, вибрирующих под воздействием входного сигнала. Стержни имеют слегка различающиеся резонансные частоты. Частота входного сигнала принимается приблизительно равной резонансной частоте стержня с наибольшей амплитудой вибраций. (Этот метод измерения применялся для определения линейной частоты вспомогательных силовых генераторов переменного напряжения.)

Другой метод измерения частоты основан на преобразовании частоты в напряжение (рисунок 1). Здесь входной сигнал сначала преобразуют в сигнал прямоугольной формы. Одним из ключевых элементов схемы является частотно-зависимое звено, которое может быть построено на фильтре первого, второго и третьего порядка.

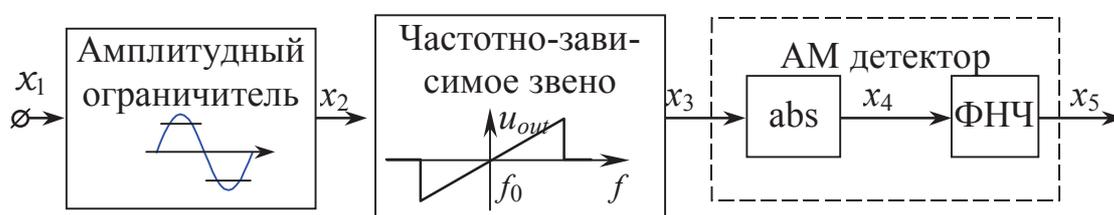


Рисунок 1 – Структура преобразователя частота/напряжение

Погрешность метода обусловлена нестабильностью емкостных и резистивных элементов, которые используются для построения частотно-зависимого звена, а также погрешностях, которые будут возникать на этапе преобразования гармонического сигнала в прямоугольный.

Известны схемы преобразования частота в напряжение путем использования ждущего мультивибратора и преобразования в широтно-импульсную модуляцию. В этом случае будут характерны погрешности, как и для методов дискретного счета [3].

Диапазон преобразователя частоты в напряжение такого типа составляет приблизительно две декады. На высоких частотах он ограничен временем нарастания прямоугольных колебаний, а также временем нарастания и спада импульсов ждущего мультивибратора. На низких частотах ограничение обусловлено фильтром нижних частот. Частота среза этого фильтра должна быть достаточно низкой, чтобы минимизировать пульсации выходного сигнала.

Преобразователь временного интервала в напряжение не имеет последнего недостатка. Этот преобразователь создает напряжение, пропорциональное времени между двумя последовательными прохождениями входного сигнала через нуль. Для больших периодов диапазон измерения ограничен максимально достижимой амплитудой пилообразного напряжения. Для малых периодов ограничение обусловлено

временем обратного хода пилообразного напряжения. Диапазон измерения также составляет приблизительно две декады.

Чаще всего для измерения частоты и периода используется метод счета, применяемый в частотомерах и измерителях периода. Большая популярность этого метода измерения, в основном, связана со стремительным развитием быстрых цифровых схем и наличием сверхстабильных и точных кварцевых управляемых генераторов.

Частотомер с помощью сравнивающего устройства преобразует входной сигнал в сигнал прямоугольной формы той же самой частоты. Пока вентиль открыт (пропускает сигнал), десятичный счетчик считает периоды входного сигнала. Опорный сигнал генерируется кварцевым генератором. Нижний предел частоты определяется длительностью времени счета, необходимого для подсчета достаточного числа периодов. Накопление достаточно большого числа периодов необходимо для получения малой ошибки квантования, которая всегда имеет место при счете в пределах строба. Поскольку момент переключения вентиля не связан с моментом пересечения нуля входным сигналом, ошибка квантования равна плюс или минус одному периоду входного сигнала.

При измерении периода в дополнение к ошибке квантования возникает еще одна ошибка из-за погрешности в задании времени счета. Как можно видеть из рис. 2 [4], входной сигнал  $V$  содержит шум, искажения и помехи. Поэтому момент прохождения входного сигнала через нуль не будет точно совпадать с моментом пересечения нуля чистым сигналом. По мере увеличения наклона  $dV/dt$  при прохождении входного сигнала  $V$  через нуль, ошибка времени счета будет уменьшаться, если искажения сохраняются прежними. Очевидно, что идеальным является входной сигнал прямоугольной формы.

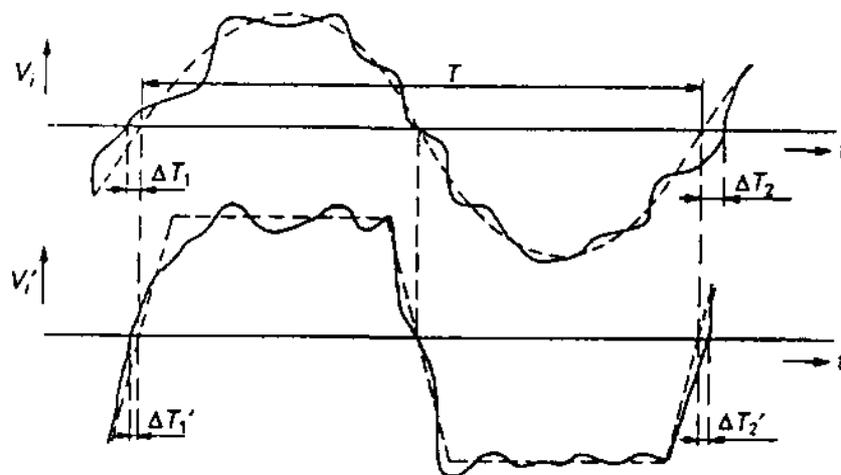


Рисунок 2 – Ошибка времени счета

Вклад ошибок времени измерения и ошибок квантования в результирующую ошибку можно уменьшить используя метод усреднения периода.

На рис. 3 изображено порознь влияние ошибки квантования, ошибок времени измерения и ошибок опорной частоты при различных значениях измеряемой частоты  $f$  входного сигнала.

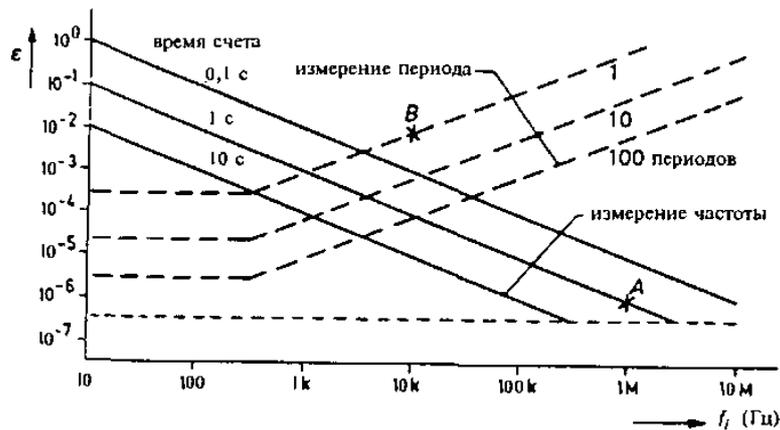


Рисунок 3 – Зависимость погрешностей от частоты

Поэтому для устойчивого определения частоты следует рекомендовать методы преобразования частоты в напряжение или гетеродинные метод. Данные методы включают фильтры низкой частоты, которые позволят эффективно бороться с помехами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Мирский Г.Я. Электронные измерения: 4-е изд., перераб. и доп. - М.: Радио и связь, 1986. ... Под ред. Б.П. Хромого. - М.: Радио и связь, 1986. - 424 с
2. Хромой Б.П., Кандинов А.В., Сенявский А.Л. Метрология, стандартизация и измерения в технике связи: Учеб. пособие для вузов / Б.П. Хромой, А.В. Кандинов, А.Л. Сенявский и др. Под ред. Б.П. Хромого. - М.: Радио и связь, 1986. - 424 с.
3. Измерение электрических и неэлектрических величин / Н.Н. Евтихийев, Я.А. Купершмидт, В.Ф. Папуловский, В.Н. Скугоров. М.: Энергоатомиздат, 1990.- 352 с.
4. Клаассен К. Основы измерений. Датчики и электронные приборы. Учебное пособие — 3-е изд. - Долгопрудный: Издательский Дом «Интеллект», 2008 - 352 с

УДК 621.311

Студ. В.С. Каток, В.А. Красковский

Науч. рук. доц. О.И. Александров

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **РАСЧЕТ ПОТЕРЬ МОЩНОСТИ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ РБ**

На данный момент вопрос энергосбережения является одним из самых актуальных вопросов во всех сферах деятельности человека. Это связано, в первую очередь, с тем, что запасы не возобновляемых ресурсов становятся всё меньше, а потребность в энергии - больше. Из-за этого стало необходимым рациональное использование топливно-энергетических ресурсов. К сожалению, мы ещё не приспособились к использованию возобновляемых источников энергии, потому как на это влияют такие факторы, которые мы изменить не в силах (скорость ветра, высота рек, количество солнечных дней и др.). В связи с этим необходимо уделять внимание использованию не возобновляемых ресурсов, таких как нефть, газ, уголь и др.

Электрическая энергия является одним из самых потребляемых видов энергии. Для её получения используется теплота, которая высвобождается при сгорании топлива. Поэтому для рационального использования необходимо «вытащить» из вырабатываемой электроэнергии максимум полезной. Так как, для получения электрической энергии, сжигается топливо, и энергия этого процесса используется максимально эффективно, то в процессе передачи электрической энергии на расстояния в энергосистемах является относительно затратным.

Способы влияния на потери в энергосистеме. Регулировать потери можно многими способами: регулированием напряжений в узлах; отключением отдельных ветвей; отключением различных узлов; реверсированием потоков мощности и т. д. Каждое из этих мероприятий по-своему влияет на потери. Все расчеты выполнялись с помощью программного комплекса «RastrWin», который предназначен для решения задач по расчету, анализу и оптимизации режимов электрических сетей и систем. Программа используется более чем в 150 организациях на территории России, Казахстана, Киргизии, Беларуси, Молдовы, Монголии, Сербии. RastrWin позволяет выполнить:

расчет установившихся режимов электрических сетей произвольного размера и сложности, любого напряжения (от 0.4 до 1150 кВ).

полный расчет всех электрических параметров режима (токи, напряжения, потоки и потери активной и реактивной мощности во всех узлах и ветвях электрической сети);

проверку исходной информации на логическую и физическую непротиворечивость;

эквивалентирование электрических сетей;

оптимизацию электрических сетей по уровням напряжения, потерям мощности и распределению реактивной мощности;

структурный анализ потерь мощности – по их характеру, типам оборудования, районам и уровням напряжения;

проведение серийных (многовариантных расчетов) по списку возможных аварийных ситуаций;

моделирование отключения ЛЭП, в том числе одностороннего, и определение напряжения на открытом конце и другие.

Весь программный комплекс составлен на основе метода Ньютона для численного решения систем нелинейных уравнений узловых напряжений. Поиск решения осуществляется путём построения последовательных приближений и основан на принципах простой итерации. Метод обладает квадратичной сходимостью.

В данном эксперименте по выявлению суммарных активных и реактивных потерь в энергосистеме на примере гипотетической схемы Республики Беларусь (60 узлов, 90 ветвей) была выполнена вариация напряжений в узлах принятой схемы, которые связаны с узлами, расположенными вне зоны республики по межсистемным ЛЭП. Поскольку основные потоки электроэнергии на территорию республики поступает из других регионов, для анализа потерь рациональнее всего манипулировать именно этими узлами, так как через них проходят большие потоки электроэнергии. В данный момент номинальное напряжение в узлах установлено в 330В. Для эксперимента номинальное напряжение было изменено в пределах 10% в большую и меньшую стороны. Как итог, наименьшие потери, реактивные и активные, выявлены при уменьшении напряжения на всех узлах, а наибольшие – при увеличении напряжения в узле «Полоцк + ТЭЦ-14».

Суммарная нагрузка в энергосистеме Республики Беларусь, при изменении номинального напряжения на 10 % в большую и меньшую стороны, не изменяется. Суммарная же генерация имеет тенденцию незначительно изменяться. Так, при расчетах, максимальная суммарная генерация выявлена в узле «Полоцк + ТЭЦ-14» и узле «Витебск» при напряжении 363 В. При этом, она не превышает значений, которые соответствуют стандартному напряжению (330 В) в этих узлах. В свою очередь минимальные суммарные генерации выявлены в узлах «Мозырь + ТЭЦ-24» и «Гомель». При этом в узле «Мозырь + ТЭЦ-24» он принимает наименьшее значение при увеличении номинального напряжения до 363 В, а в узле «Гомель» - при стандартном напряжении.

В данном эксперименте по выявлению суммарных активных и реактивных потерь в энергосистеме Республики Беларусь на примере гипотетической схемы, были отключены линии электропередач, связанные с внешними источниками. Из расчетов видно, что наименьшие значения каждого из параметров будут в случае полного автономного режима Республики Беларусь. В первую очередь это связано с тем, что при отключении внешних потоков суммарные нагрузки и генерации уменьшаются, так как уменьшается количество поступающей энергии, следовательно, уменьшаются и потери электроэнергии.

Реверс — изменение потока электроэнергии в обратном направлении. При наличии реверса, для потока активной или реактивной мощности строятся графики мощности за продолжительностью для обеих направлений потока. При этом расчетный период разбивается на две составу за продолжительностью прямого потока и продолжительностью обратного потока. Потери энергии в каждом элементе сети находят как сумму четырех составляющих

В данном эксперименте по выявлению суммарных потерь во всей энергосистеме Республики Беларусь, на примере гипотетической схемы, были проведены реверсы электропотоков связанные с внешними источниками, так как основная часть электроэнергии приходит из-за границы. Из расчетов видно, что наименьшие потери будут при реверсе потоков из Беларуси в Украину, а наибольшие – при реверсе потоков из Украины в Беларусь.

**Выводы.** При уменьшении или при увеличении напряжения в узлах, связанных с заграничными узлами, активные потери изменяются в пределах 2 МВт. Уменьшаются потери также при уменьшении напряжения во внутренних узлах на 10% от номинального (до 297 В). Значение потерь составит 363,36 МВт. Также были проведены расчеты при отключении линий с внешними источниками. Как и ожидалось, в некоторых случаях потери существенно уменьшались (например, при полном автономном режиме Республики Беларусь потери в электросети уменьшились почти в 2 раза). В некоторых случаях отключение линий приводило к недопустимому снижению напряжения в некоторых узлах (например, при отключении линий с Российской Федерацией возникало пониженное напряжение в узле Кричев). Кроме того, на территории Беларуси строится атомная электростанция. После её запуска система электроснабжения сильно изменится, так как АЭС будет поставлять энергию для базовой нагрузки энергоснабжения. Кроме выше перечисленных существуют и другие способы, влияющие на потери внутри энергетической системы, которые мы будем рассматривать позже.

УДК 621.314

Студ. Е. О. Зиновская, Д. Г. Мальцев  
Науч. рук.: доц., к.п.н. Н. П. Коровкина  
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ);  
доц., к.т.н. Н. Н. Пустовалова  
(кафедра информационных систем и технологий, БГТУ)

## **НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МЕТОДОВ РАСЧЕТА ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ НАГРУЗОК НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ**

При расчете электрических нагрузок цехов промышленных предприятий очень важно определить достоверное значение расчетных нагрузок, а не простое суммирование установленных мощностей электродвигателей оборудования. Расчетная максимальная мощность электроприемников всегда меньше суммы номинальных мощностей этих приемников из-за неполной загрузки электродвигателей и разновременности их работы.

От правильного расчета электрических нагрузок зависит степень капиталовложений. Завышение нагрузок ведет к удорожанию капиталовложений, увеличению мощностей. Занижение нагрузок – к дополнительным потерям мощности, перегрузке оборудования и, как правило, к сокращению гарантированного срока службы.

К основным методам расчета нагрузок относятся: расчет коэффициента спроса, коэффициента использования, упорядоченных диаграмм, удельного расхода энергии на единицу и продукции и др. Проведем анализ особенностей применения вышеперечисленных методов.

*Метод расчета электрических нагрузок по коэффициентам спроса.* Этот метод применяется для расчета силовых нагрузок отдельных групп электроприемников, цехов и предприятий в целом, для которых имеются данные о величине этого коэффициента.

При расчете нагрузок по отдельным группам электроприемников этот метод рекомендуется применять для тех групп, электроприемники которых работают с постоянной загрузкой и с коэффициентом включения равным (или близким) единице, например, для электродвигателей насосов, вентиляторов и т. п.

Максимальная активная нагрузка при этом равна:

$$P_{\max} = k_c \cdot P_{\text{ном}}, \text{ кВт}$$

где  $k_c$  – коэффициент спроса;  $P_{\max}$  – максимальная расчетная активная мощность, кВт;  $P_{\text{ном}}$  – номинальная мощность электроприемника, кВт.

Максимальная расчетная реактивная мощность определяется как:

$$Q_{\max} = P_{\max} \cdot \text{tg}\varphi, \text{ квар}$$

где  $\operatorname{tg}\varphi$  определяется по  $\cos\varphi$ , характерному для данной группы электроприемников.

Подсчет расчетной мощности для вентиляторов цеха по заводу резинотехнических изделий представлен в таблице 1.

*Метод расчета электрических нагрузок по коэффициенту использования.* В основе этого метода лежит определение эффективного числа электроприемников  $n_3$ .  $n_3$  – это такое число однородных по режиму работы электроприемников одинаковой мощности, которое обуславливает ту же расчетную максимальную мощность  $P_{\max}$ , что и группа различных по мощности и режиму электроприемников. Эффективное число электроприемников  $n_3$  можно рассчитать по методу Тяжпромпроект и по методу Белпромпроект.

**Таблица 1 – Расчетная мощность вентиляторов сантехнического оборудования**

| № п/п | $P_{\text{ном}}$ , кВт | Кол-во электродвигателей | Суммарная $P_{\text{ном}}$ , кВт | $k_c$ | $\cos\varphi$ | $\operatorname{tg}\varphi$ | Расчетная мощность |                   |                  |
|-------|------------------------|--------------------------|----------------------------------|-------|---------------|----------------------------|--------------------|-------------------|------------------|
|       |                        |                          |                                  |       |               |                            | $P_{\max}$ , кВт   | $Q_{\max}$ , квар | $S_{\max}$ , кВА |
| 1     | 55,0                   | 1                        | 55,0                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 35,8               | 31,4              | 47,6             |
| 2     | 21,5                   | 1                        | 21,5                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 13,9               | 2,3               | 18,5             |
| 3     | 17,0                   | 1                        | 17,0                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 11,0               | 9,7               | 14,7             |
| 4     | 11,4                   | 1                        | 11,4                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 7,4                | 6,5               | 9,8              |
| 5     | 5,5                    | 2                        | 11,0                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 7,2                | 6,4               | 9,5              |
| 6     | 3,0                    | 4                        | 12,0                             | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 7,8                | 6,9               | 10,4             |
| 7     | 1,5                    | 4                        | 6,0                              | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 3,9                | 3,4               | 5,2              |
| 8     | 0,8                    | 2                        | 1,6                              | 0,65  | 0,75          | 0,88                       | 1,0                | 0,9               | 1,4              |
| Итого |                        |                          |                                  |       |               |                            | 88,1               | 77,5              | 117,1            |

Расчет  $n_3$  по методу Тяжпромпроект.

$$n_3 = \frac{(\sum_1^n P_{\text{ном}})^2}{\sum_1^n P_{\text{ном}}^2} = 18360,2 / 4010 = 4,57$$

Расчет  $n_3$  по методу Белпромпроект.

Пусть группа сантехнических вентиляторов содержит один электроприемник большой мощности ( $P_{\text{номб}} = 55$  кВт), два электроприемника средней мощности ( $P_{\text{номср}} = 21,5$  и  $17$  кВт), десять электроприемников малой мощности ( $P_{\text{номм}} = 11,4; 5,5; 3,0; 1,5; 0,8$  кВт).

Тогда эффективное число электроприемников можно определить по формуле:

$$n_3 = (1 + 2 \cdot P_{\text{номм}} / P_{\text{номб}}) \cdot n_б + (0,8 \dots 0,9) \cdot n_{\text{ср}}$$

Так как

$$P_{\text{номм}} / P_{\text{номб}} = 42 / 50 < 1.$$

Номинальные мощности больших, средних и малых электроприемников при мощности наибольшего электроприемника в группе, равной  $P_{\text{номmax}}$ , заключены в пределах:

$$\begin{aligned} P_{\text{номmax}} &\geq P_{\text{номб}} \geq 0,5P_{\text{номmax}} \\ 0,5P_{\text{номmax}} &\geq P_{\text{номср}} \geq 0,25P_{\text{номmax}} \\ P_{\text{номм}} &< 0,25 P_{\text{номmax}} \\ n_3 &= 4,42. \end{aligned}$$

По известному коэффициенту использования  $k_{\text{и}}$  ( $k_{\text{и}} = 0,65$ ) в зависимости от эффективного числа электроприемников  $n_3$  по таблице 2 можно определить  $k_{\text{max}}$  в зависимости от величины  $n_3$  и  $k_{\text{и}}$ .

**Таблица 2 – Зависимость эффективности от количества приемников**

| Число электроприемников, $n_3$ | Коэффициент максимума $k_{\text{max}}$ |      |      |      |      |      |      |      |      |      |
|--------------------------------|--|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                | 0,1                                    | 0,15 | 0,2  | 0,3  | 0,4  | 0,5  | 0,6  | 0,7  | 0,8  | 0,9  |
| 4                              | 3,43                                   | 3,11 | 2,64 | 2,14 | 1,87 | 1,65 | 1,46 | 1,29 | 1,14 | 1,05 |
| 5                              | 3,23                                   | 2,87 | 2,42 | 2,00 | 1,76 | 1,57 | 1,41 | 1,26 | 1,12 | 1,04 |
| 6                              | 3,04                                   | 2,64 | 2,24 | 1,88 | 1,66 | 1,51 | 1,37 | 1,23 | 1,10 | 1,04 |
| 200                            | 1,15                                   | 1,12 | 1,09 | 1,07 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,04 | 1,01 | 1,01 |
| 240                            | 1,14                                   | 1,11 | 1,08 | 1,07 | 1,05 | 1,05 | 1,05 | 1,03 | 1,01 | 1,01 |
| 300                            | 1,12                                   | 1,10 | 1,07 | 1,06 | 1,04 | 1,04 | 1,04 | 1,03 | 1,01 | 1,01 |

Определив  $k_{\text{max}}$ , можно найти расчетные максимальные мощности  $P_{\text{max}}$ ,  $Q_{\text{max}}$ ,  $S_{\text{max}}$ .

$$\begin{aligned} P_{\text{max}} &= k_{\text{max}} \cdot k_{\text{и}} \cdot \Sigma P_{\text{ном}} = 1,27 \cdot 0,65 \cdot 135,5 = 111,8 \text{ кВт}; \\ Q_{\text{max}} &= 98,38 \text{ квар}; \\ S_{\text{max}} &= 148,92 \text{ кВА}. \end{aligned}$$

Рассмотренные методы определения расчетных нагрузок применяются при расчете симметричных трехфазных нагрузок.

Анализируя методы расчета электрических нагрузок можно сделать следующие выводы:

- метод расчета электрических нагрузок по коэффициенту спроса достаточно простой приближенный метод и может быть применен для предварительных расчетов, не требует промежуточных вычислений;
- метод расчета электрических нагрузок по коэффициенту использования имеет множество промежуточных вычислений, но не требует больших затрат в получении исходной информации;
- метод расчета электрических нагрузок по удельной нагрузке на единицу производственной площади применим при условии равномерности распределения нагрузок по площади цеха;
- метод расчета электрических нагрузок по средней квадратичной мощности и коэффициенту формы графика нагрузки требует информации о динамике графиков нагрузки потребителей.

УДК 621.314

Студ. Е. О. Зиновская, Д. Г. Мальцев

Науч. рук.: доц., к.п.н. Н. П. Коровкина

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ);

доц., к.т.н. Н. Н. Пустовалова

(кафедра информационных систем и технологий, БГТУ)

## **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ СВЕТОДИОДНЫХ ЛАМП**

В современном мире в условиях дефицита и непрерывного роста стоимости электрической энергии предпринимаются усилия по внедрению инновационных решений и технологий, позволяющих сократить потребление электроэнергии промышленных предприятий, зданий и т. д.

Актуальным в настоящее время является не только экономия электроэнергии на освещение промышленных зданий, но и экономия электроэнергии на освещение жилых зданий, в том числе на общедомовое освещение (вспомогательные помещения – лифтовые площадки, коридоры, холлы, лифты и др.).

Целью данного исследования явился анализ эффективности замены установленного осветительного оборудования с люминесцентными светильниками и лампами на энергосберегающее оборудование с применением светодиодных ламп с различными датчиками.

Люминесцентные лампы имеют следующие недостатки:

- в этих лампах существенно влияние температуры окружающего воздуха на давление газа и паров ртути, в которых протекает разряд;
- происходит уменьшение светового потока люминесцентных ламп при повышении или понижении температуры;
- малая инерционность свечения приводит к колебанию светового потока, глубина которого у люминесцентных ламп достигает до 55%;
- все люминесцентные лампы содержат ртуть (в дозах от 40 до 70 мг) – это ядовитое вещество, требует специальной утилизации.

На первом этаже снаружи перед входной дверью установленный светильник т.ФМ с лампой 60Вт можно заменить на светильник антивандальный LED со светодиодной лампой 6Вт со встроенным оптическим датчиком, благодаря чему лампа горит только в темное время.

На лифтовой площадке и в холле первого этажа светильники 600x600 с установленными люминесцентными лампами мощностью по 80Вт могут быть заменены на светодиодные антивандальные светильники т.ДПО03-6X1-001-УХЛЧ со светодиодными лампами т. Т8 мощностью 10Вт, разработанные конструкторско-производственным унитарным предприятием «ЦКБ» Национальной академии наук Беларуси (таблице 1).

В коридорах подъезда и на лифтовых площадках люминесцентные светильники т. ЛПО с лампами по 40Вт целесообразно заменить на светодиодные светильники т. СПБ с лампами по 16Вт со встроенным оптико-акустическим датчиком Galad, который срабатывает на звук шагов или шум дверей, а при достаточном дневном свете из окон не включается вообще. Эти светильники удобны в эксплуатации, т. к. свет автоматически включается и выключается при движении человека.

Таблица 1 – Технические данные светильника

| Параметры                                       | Значения       |
|---|----------------|
| Потребляемая мощность, до                       | 10 Вт          |
| Напряжение питания                              | 230 В (50Гц)   |
| Световая эффективность, не менее                | 60 лм/Вт       |
| Световой поток, не менее                        | 600 лм         |
| Освещенность по оси на расстоянии 2 м, не менее | 35 лк          |
| Индекс цветопередачи, не хуже                   | 71             |
| Цвет свечения                                   | Белый          |
| Степень защиты                                  | IP 53          |
| Диапазон рабочих температур                     | -25°С...+35 °С |
| Габаритные размеры, мм                          | 185x55         |
| Масса, не более, кг                             | 1,2            |
| Срок службы/габаритный срок службы, год         | 10/3           |

Кроме этого, светильники имеют следующие достоинства: наличие защиты от ударов тока и вредных излучений, кристаллы диодов не перегорают, имеют защиту от взрыва и перегрева, от пыли и влаги, легки в установке и обслуживании, имеют максимальный срок службы в сравнении с любым другим светильником, антивандальное исполнение делает их уникальными.

В лифтах светильники с лампами E27 мощностью по 60Вт можно заменить на антивандальные светильники т. LED с датчиком движения и звука, устойчивые к механическим вибрациям со светодиодными лампами 6Вт: в грузовом лифте две лампы, в пассажирском - одна. Освещение включается только при наличии пассажиров в лифтах.

При замене существующей системы освещения использовался метод прямых нормативов: по освещенности, ширине помещения, высоте установки светильника, расстоянию между светильниками.

Эффективность модернизации оценивалась по экономии электроэнергии подъезда жилого дома. Определение потребляемой электроэнергии при работе осветительного оборудования со светильниками с люминесцентными или светильниками с лампами накаливания до модернизации производилось по формуле:

$$W_c = \sum n_c \cdot P_{\text{ном}} \cdot t_c,$$

где  $n_c$  – количество осветительных приборов одинаковой мощности, шт;  $P_{сном}$  – номинальная мощность одинаковых ламп, Вт;  $t_c$  – число часов работы в году, час.

Определение потребляемой электроэнергии при работе осветительного оборудования со светодиодными лампами:

$$W_M = \sum n_m \cdot P_{мном} \cdot t_m,$$

где  $n_m$  – количество энергосберегающих ламп одинаковой мощности, шт;  $P_{мном}$  – номинальная мощность энергосберегающих ламп, кВт;  $t_m$  – число часов работы в году, час;

Потребление электроэнергии до модернизации и после приведены в таблицах 2, 3.

**Таблица 2 – Потребление электроэнергии до модернизации**

| Тип светильника | $P_{сном}$ ,<br>Вт | $n_c$ ,<br>шт | $t_c$ ,<br>час | $W_c$ ,<br>кВт·ч/год |
|-----------------|--------------------|---------------|----------------|----------------------|
| 600x600         | 80                 | 3             | 8640           | 2073,6               |
| ЛПО             | 40                 | 47            | 8640           | 16243,2              |
| ФМ              | 60                 | 1             | 8640           | 518,4                |
| ЛПО             | 60                 | 3             | 1080           | 194,4                |
| Итого           |                    |               |                | 19029,6              |

**Таблица 2 – Потребление электроэнергии после модернизации**

| Тип светильника | $P_{мном}$ ,<br>Вт | $n_m$ ,<br>шт | $t_m$ ,<br>час | $W_m$ ,<br>кВт·ч/год |
|-----------------|--------------------|---------------|----------------|----------------------|
| ДПО03-6X1       | 10                 | 8             | 8640           | 691,2                |
| СПБ             | 16                 | 47            | 8640           | 11,5                 |
| LED             | 6                  | 1             | 8640           | 21,6                 |
| LED             | 6                  | 3             | 1080           | 19,44                |
| Итого           |                    |               |                | 757,44               |

Суммарный годовой экономический эффект  $\Delta W$  составит:

$$\Delta W = W_1 - W_2 = 18272,2 \text{ кВт·ч/год.}$$

Как видно из таблиц 3, 4 основную экономию электроэнергии дали светильники со светодиодными лампами с датчиками движения.

Таким образом, проведенные исследования показали, что, кроме известных преимуществ светодиодных ламп, таких как максимальный срок службы, защита от пыли и влаги и др., при использовании светодиодных ламп достигается экономическая эффективность.

УДК 621.37

Студ. Д.В. Кузьмицкий, А.В. Косолапов

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ВЫБОР АЛГОРИТМОВ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ В MATLAB ДЛЯ ОЦЕНКИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ**

В MATLAB реализованы различные методы для решения систем ОДУ. Их реализации названы решателями ОДУ. Методы решения ДУ могут быть как явными, так и неявными. Решатели реализуют следующие методы решения систем дифференциальных уравнений:

ode45 – одношаговые явные методы Рунге-Кутты 4 и 5 порядка. Этот классический метод, рекомендуется для начальной пробы решения, обычно дает удовлетворительные результаты.

ode23 – одношаговые явные методы Рунге-Кутты 2 и 3 порядка. При умеренных требованиях к точности решения для нежестких систем метод может дать выигрыш в скорости решения.

ode113 – многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона переменного порядка. Этот адаптивный метод призван обеспечить высокую точность решения.

ode15s – многошаговый метод переменного порядка (от 1 до 5). Этот адаптивный метод призван обеспечить высокую точность решения для жестких систем. •

ode23s – одношаговый модифицированный метод Розенброка 2-го порядка. Призван обеспечить высокую скорость вычислений для жестких систем при низкой точности.

ode23t – метод трапеций с интерполяцией. Метод дает хорошую точность при решении жестких задач, описывающих осцилляторы с почти периодическим выходным сигналом.

ode23tb – неявный метод Рунге-Кутты в начальной стадии решения и метод, использующий формулы обратного дифференцирования 2-го порядка в последующем. При низкой точности для жестких систем этот метод может оказаться эффективней, чем ode23s.

Все решатели могут решать системы уравнений явного вида  $y' = F(t, y)$ . Решатели ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb могут использоваться для решения уравнения неявного вида  $My' = F(t, y)$ .

Выбор решателя для решения ОДУ зависит от множества факторов. Главный фактор это вид ДУ и его порядок. Также немаловажными факторами в выборе решателя являются точность и время. Однако каждый из предложенных решателей в программной среде MATLAB дает отклонение от аналитического решения ОДУ. Поэтому очень

важно выбрать решатель, который будет давать наименьшее отклонение (ошибку) от аналитического решения ДУ. Рассмотрим отклонение (ошибку) на примере решения ДУ 3-го порядка. Для начала найдем аналитическое решение. Представим ДУ 3-го порядка в операторной форме Лапласа при нулевых начальных условиях. Для этого используем пакет SIMULINK программы MATLAB. Структурная схема моделирования представлена на рисунке 1.

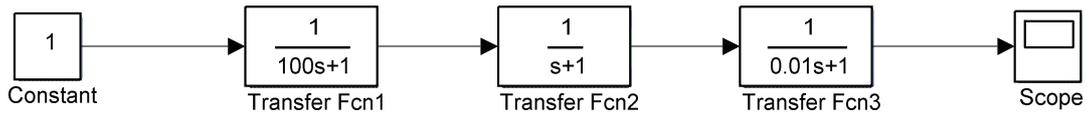


Рисунок 1 – Структурная схема моделирования

Для аналитического решения ДУ воспользуемся изображением и его оригиналом.

Изображение:

$$\frac{1}{s(T_1s + 1)(T_2s + 1)(T_3s + 1)} \quad (1)$$

Его оригинал:

$$1 - k_1 e^{-\frac{1}{T_1}s} - k_2 e^{-\frac{1}{T_2}s} - k_3 e^{-\frac{1}{T_3}s} \quad (2)$$

Где коэффициенты  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  найдем по формулам:

$$k_1 = \frac{T_1^2}{(T_1 - T_2)(T_1 - T_3)} \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{T_2^2}{(T_2 - T_1)(T_2 - T_3)} \quad (4)$$

$$k_3 = \frac{T_3^2}{(T_3 - T_1)(T_3 - T_2)} \quad (5)$$

Для представленного ДУ 3-го порядка зададим параметр  $s=1000$ . Промоделируем и выведем график. Полученный график представлен на рисунке 2.

Найдем отклонение от аналитического решения ДУ при использовании различных решателей пакета SIMULINK. Отклонения будем искать при точностях:  $1e-7$ ,  $1e-5$  и  $1e-3$ .

#### Программа расчета

```
% расчет коэффициентов
k1=100^2/((100-1)*(100-0.01));
k2=1^2/((1-100)*(1-0.01));
k3=0.01^2/((0.01-100)*(0.01-1));
```

```

% ряд исследованных погрешностей
tol0=[1e-7 1e-5 1e-3];

%Цыкл исследования погрешностей для одного метода числен-
ного интегрирования при изменении точности
For i=1:3
tol= tol0(i);

sim('eqmMy')

Y0=l-k1*exp(-y(:,l)/100)-k2*exp(-y(:,l)/l)-k3*exp(-y(:,l)/0.01);
%расчет интегрированной погрешности
err(i)=trapz(y(:,l),(Y0-y(:,2)).^2);

end
    
```

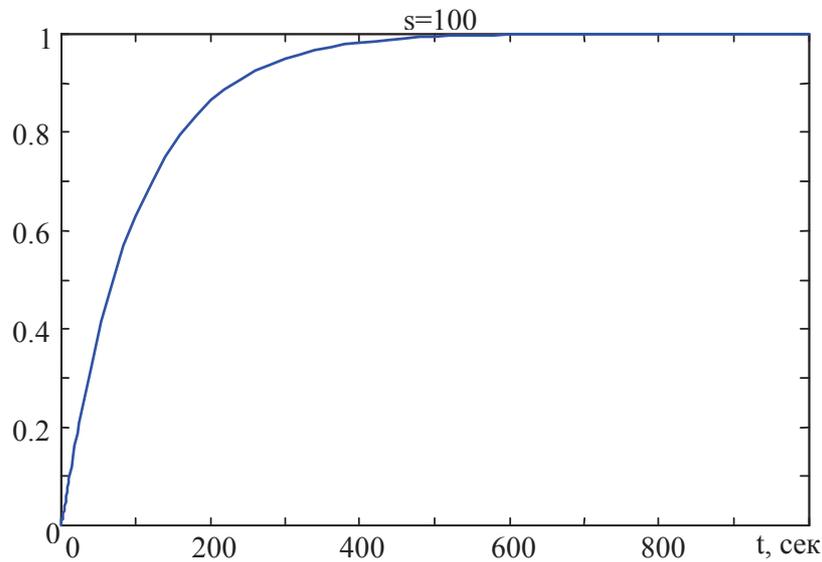


Рисунок 2 – График при s=1000

Таким образом, мы получаем три значения расхождения при разных точностях для каждого из решателей. Полученные данные представлены в Таблице.

Таблица – Значение ошибок для решателей при различных точностях

| Решатель | Точность    |             |                |
|----------|-------------|-------------|----------------|
|          | 1e-7        | 1e-5        | 1e-3           |
| ode23    | 1,048 1e-5  | 1,048 1e-5  | 0,89212 1e-3   |
| ode45    | 2,83 1e-6   | 2,83 1e-5   | 0,24109 1e-3   |
| ode113   | 1,696 1e-5  | 1,665 1e-5  | 1,48766 1e-3   |
| ode15s   | 1,9 * 1e-11 | 2,3530 1e-8 | 0,1381558 1e-5 |
| ode23s   | 1,5 1e-9    | 5,835 1e-7  | 3,79720 1e-5   |
| ode23b   | 1,1 1e-9    | 4,528 1e-7  | 6,69622 1e-5   |
| ode23bt  | 0,6 1e-8    | 2,655 1e-7  | 2,19166 1e-5   |

Интересным является исследование знака погрешности. Немаловажно в дальнейшем оценить влияние накопления ошибки из-за автоматического выбора системой Matlab шага расчета. Наличие колебательности в передаточной функции, а также элементов переключения также может повлиять на адекватность использования того или иного метода в расчетах.

**Вывод:** При всех точностях наименьшее отклонение от аналитического решения ДУ 3-го порядка обеспечивает решатель ode15s. Это объясняется тем, что в основе лежит адаптивный метод решения ДУ от 1-го до 5-го порядка. За ode15 следует ode23bt в основе которого лежит неявный метод Рунге-Кутты. Таким образом первый шаг при выборе решателя это вид ДУ и его порядок. Если вид неявный то используют решатели ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb, ode23b. Цифры в названии решателя говорят о том, какого порядка ДУ рекомендуется решать этим решателем. Так решатель ode23 и его модификации рекомендуют использовать для решения ДУ 2-го и 3-го порядка. Для решения ДУ 4-го и 5-го порядка рекомендуют использовать решатели ode15 и ode45.

УДК 621.37

Студ. В.С. Долгова.

Науч. рук. доц. Ю.П. Барметов.

(кафедра управления в технических системах, ВГУИТ, Воронеж, РФ)

### ОПТИМАЛЬНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ХЛЕБОПЕКАРНОЙ ПЕЧЬЮ

Важную роль в приготовлении хлеба играет режим выпечки, определяемый температурой и продолжительностью выпечки. Управляют температурой в секциях пекарной камеры тупиковой секционной печи Г4-ХПФ-21М, изменяя подачу природного газа и воздуха в горелку, а также изменяя расходы дымовых газов по секциям.

Разделим процесс управления на два этапа: разогрев пекарной камеры и регулирование температуры в процессе выпечки. Такое разделение позволит упростить синтез управления при разогреве печи и линеаризовать дифференциальные уравнения для отклонений температур от заданных при синтезе оптимального квадратичного регулятора для этапа регулирования.

В пространстве состояний модель печи для температур записывается в виде:

$$\frac{dT(t)}{dt} = A(u) \cdot T(t) + B \cdot u(t), \quad y(t) = C \cdot T(t),$$

где  $T(t)$ ,  $u(t)$ ,  $y(t)$  - векторы переменных состояния, управления и выхода;  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - матрицы коэффициентов состояния, управления и выхода,

причем, отдельные коэффициенты матрицы  $A$  зависят от управления  $u$ . В качестве переменных состояния служат температуры дымовых газов, стенок секций печи, конвейера, теста по секциям, управляемыми переменными или выходами на стадии разогрева - температуры стенок в секциях. Количество уравнений для каждой секции печи равно четырем, количество секций – трем.

Поскольку расход природного газа и расходы дымовых газов ограничены сверху и снизу, т. е.  $u_{\min} \leq u(t) \leq u_{\max}$ , задача синтеза оптимального управления по критерию минимума расхода газа при разогреве печи до заданной температуры решается на основе принципа максимума Л. С. Понтрягина. Для расчета управления запишем функцию Гамильтона

$$H = \psi_0 u_0(t) + \Psi(t)^T \cdot [A \cdot T(t) + B \cdot u(t)] ,$$

где  $u_0(t)$  – расход природного газа,  $\Psi(t)^T$  – вектор-строка неопределенных функций Лагранжа.

Оптимальное управление в соответствии с принципом максимума Понтрягина должно обеспечивать в каждый момент времени максимум функции Гамильтона. С учетом ограничений, наложенных на расход природного газа и дымовых газов, получаем управление в виде кусочно-постоянных функций, составленных из максимальных и минимальных расходов. Поскольку управляющие воздействия постоянны на некоторых временных интервалах, задача синтеза управления заключается в поиске точек переключения управления и конечного времени выхода на задание, если это время не задано. Решаем поставленную задачу синтеза численным методом, причем, постоянство управления на интервалах времени между точками переключения позволяет записать общее решение системы уравнений для температур в виде суммы экспонент для собственных значений матрицы  $A$  с постоянными элементами, умноженных на константы интегрирования, и предельных значений управления.

Результаты расчета оптимального управления для первой секции печи при произвольном конечном времени показаны на рисунке 1.

Синтез регулятора, поддерживающего температуры в секциях на втором этапе, выполняем по квадратичному критерию оптимальности

$$J = \frac{1}{2} \int_0^{\infty} [\Delta T^T(t) \cdot Q \cdot \Delta T(t) + \Delta u^T(t) \cdot R \cdot \Delta u(t)] dt \rightarrow \min ,$$

где  $Q, R$  – матрицы весовых коэффициентов;  $T$  – операция транспонирования вектора,  $\Delta T$  и  $\Delta u$  – отклонения переменных состояния и управления от номинальных.

Оптимальное управляющее воздействие в замкнутой системе определяется как функция переменных состояния

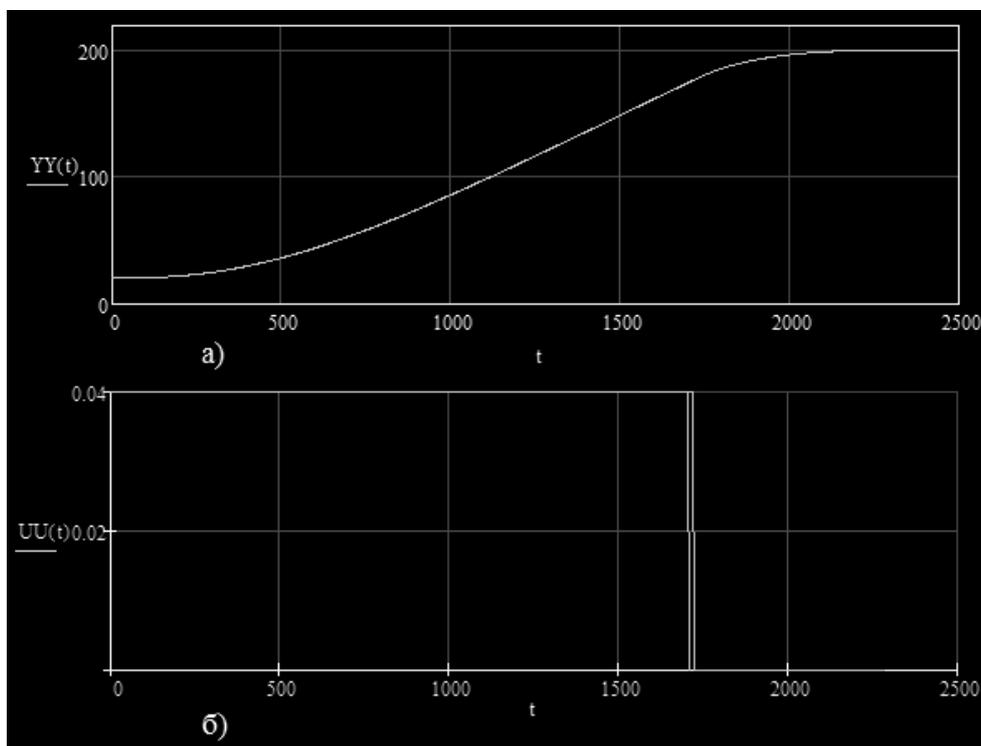


Рисунок 1 – Тренды

а) зависимость температуры стенки (YU) от времени t;

б) зависимость расхода газа (UU) от времени t.

$$\Delta u(t)_{\text{опт}} = -R^{-1} \cdot B1^T \cdot P \cdot \Delta T(t),$$

а матрица коэффициентов **P** находится из уравнения Риккати

$$P \cdot A - P \cdot B1 \cdot R^{-1} \cdot B1^T \cdot P + A^T \cdot P + Q = 0.$$

УДК 519.63

Студ. Е.Э. Холева.

Науч. рук. доц. Ю.В. Пятаков

(кафедра информационных и управляющих систем, ВГУИТ, Воронеж, РФ)

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ  
ВУЛКАНИЗИРУЕМЫХ СМЕСЕЙ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
ИХ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК**

При разработке тепловых режимов вулканизации наряду с экспериментальным определением температур находят широкое распространение расчеты температурных полей. Одна из сложностей исполь-

зования расчетных методов состоит в необходимости определения теплофизических характеристик (коэффициентов теплоемкости и теплопроводности и др.), которые, как известно, зависят от температуры и состава вулканизируемой смеси. В настоящей статье рассматривается метод определения теплофизических характеристик смесей, основанный на математическом моделировании процесса теплопередачи.

В основу методики расчета теплофизических параметров положена математическая модель, представленная уравнением теплопроводности (1) [1-3]:

$$C(T) \cdot \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left\{ \lambda(T) \cdot \frac{\partial T(x,t)}{\partial x} \right\}, \quad x \in (0, L), \quad t \in (0, t_k) \quad (1)$$

при заданных условиях:

$$T(x,0) = T_0(x), \quad x \in [0, L], \quad (2)$$

$$T(0,t) = T_e(t), \quad T(L,t) = T_n(t), \quad t \in [0, t_k]. \quad (3)$$

В уравнениях (1)-(3)  $T(x,t)$  – температура в точке  $x \in [0, L]$  в момент времени  $t$ ;  $L$  – толщина испытуемого образца;  $t_k$  – конечный момент времени;  $C(T)$ ,  $\lambda(T)$  – соответственно, коэффициенты объемной теплоемкости и теплопроводности, зависимость которых от температуры аппроксимируем линейными функциями вида:  $C(T) = C_0 + C_1 \cdot T$ ,  $\lambda(T) = \lambda_1 + \lambda_2 \cdot T$ .

В дальнейшем *прямой* задачей будем называть задачу определения функции  $T(x,t)$ , удовлетворяющей уравнению (1), начальным (2) и граничным (3) условиям при заданных значениях теплофизических параметров  $C(T)$ ,  $\lambda(T)$ .

Введем в рассмотрение функции  $S(T)$  и  $L(T)$ :

$$S(T) = \int_0^T C(T') dT' = \int_0^T (C_0 + C_1 T') dT' = C_0 T + C_1 / 2 \cdot T^2,$$

$$L(T) = \int_0^T \lambda(T') dT' = \int_0^T (\lambda_1 - \lambda_2 T') dT' = \lambda_1 T - \lambda_2 / 2 \cdot T^2.$$

В этом случае уравнение (1) можно записать в виде

$$\partial S(T(x,t)) / \partial t = \partial^2 L(T(x,t)) / \partial x^2, \quad x \in (0, L), \quad t \in (0, t_k). \quad (4)$$

Для решения дифференциального уравнения (4) при условиях (2),(3) будем использовать явную разностную схему:

$$S_k^{n+1} = S_k^n + \Delta t (L_{k+1}^n - 2L_k^n + L_{k-1}^n) / (\Delta x)^2, \quad (5a)$$

$$T_k^{n+1} = 2S_k^{n+1} / \left( \sqrt{C_0 \cdot C_0 + 2C_1 \cdot S_k^{n+1}} + C_0 \right); \quad (5b)$$

где  $S_k^n = S(T_k^n)$ ;  $L_k^n = L(T_k^n)$ ;  $T_k^n = T(x_k, t_n)$ ;  $x_k = \Delta x \cdot k$ ;  $t_n = \Delta t \cdot n$ ;  $\Delta x = L/K$ ;

$\Delta t = t_k/N$ ;  $k = 1, 2, \dots, K-1$ ;  $n = 1, 2, \dots, N-1$ ;  $K$  – число интервалов дискретизации по пространственной переменной,  $N$  – число интервалов дискретизации по времени. Для обеспечения устойчивости решения (5) интервалы дискретизации выбираются из условия:  $\Delta t \leq C_0 \cdot \Delta x^2 / (2\lambda_1)$ .

Поскольку удельные теплоемкости и объемы ингредиентов смеси в достаточном приближении аддитивны, значение коэффициента  $C_0$  определим в зависимости от состава по справочным данным. Значения коэффициентов  $C_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  будем определять путем решения обратной задачи по известным (измеренным) значениям температуры испытуемого образца в серединной его части и известным граничным значениям температуры (3).

Пусть  $T_i^{изм.}$  – измеренные в моменты времени  $t_i$  значения температуры испытуемого образца в серединной его части ( $x_0=L/2$ ), а  $T_i^{расч.} = T(C_0, C_1, \lambda_1, \lambda_2; x_0; t_i)$  – рассчитанные путем решения прямой задачи значения температуры.

Значение коэффициентов  $C_1$ ,  $\lambda_1$ ,  $\lambda_2$  будем определять методом минимизации функционала:

$$F(C_1, \lambda_1, \lambda_2) = \sum_{i=1}^N (T_i^{изм.} - T_i^{расч.})^2. \quad (6)$$

**Пример.** В примере используются данные испытаний образца резиновой смеси, состав которой приведен в Таблице. Целью примера является определение теплофизических характеристик смеси алгоритмом решения обратной задачи теплопроводности. Среднеквадратическая погрешность измеренного и полученного в результате решения обратной задачи значения температуры (см. рисунок 1) составила 0,97 °С.

Полученные значения теплофизических характеристик:

$$\begin{aligned} C_0 &= 1,6230 \times 10^6 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \times \text{К}); \\ C_1 &= 5,4910 \times 10^3 \text{ Дж}/(\text{м}^3 \times \text{К}^2); \\ \lambda_1 &= 4,7617 \times 10^{-1} \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К}); \\ \lambda_2 &= -3,0643 \times 10^{-4} \text{ Вт}/(\text{м} \times \text{К}^2). \end{aligned}$$

Таблица – Состав вулканизируемой смеси

| Название компонента | Масса, г | Плотность, г/см <sup>3</sup> | Объемная теплоемкость, Дж/(м <sup>3</sup> ×К) |
|---------------------|----------|------------------------------|---|
| Каучук              | 151,5    | 0,92                         | 1,76×10 <sup>6</sup>                          |
| Тех. углерод        | 106      | 1,82                         | 1,72×10 <sup>6</sup>                          |
| Сера                | 3        | 2,07                         | 1,50×10 <sup>6</sup>                          |
| Альтакс             | 4,6      | 1,54                         | 1,00×10 <sup>6</sup>                          |
| Оксид цинка         | 7,6      | 5,61                         | 2,80×10 <sup>6</sup>                          |
| Стеарин             | 4,6      | 0,862                        | 1,40×10 <sup>6</sup>                          |
| Масло               | 22,7     | 0,858                        | 1,70×10 <sup>6</sup>                          |

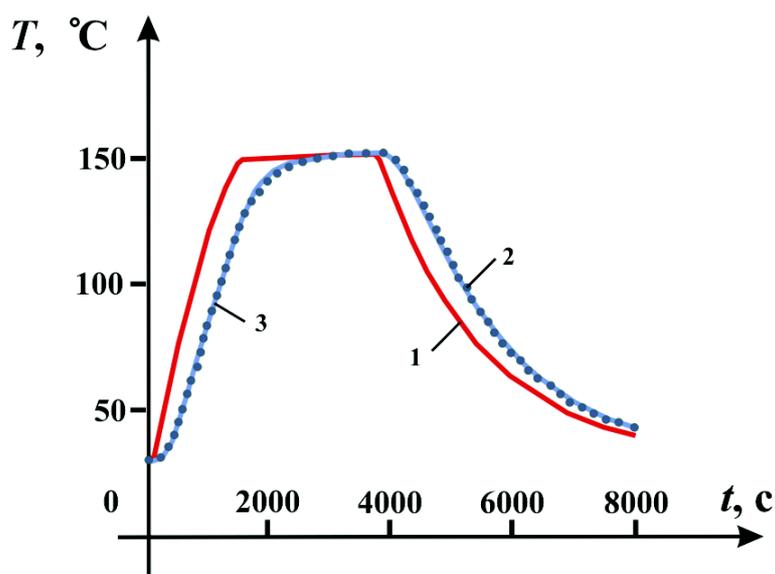


Рисунок 1 – Расчет теплофизических параметров смеси.

- 1 – измеренные значения температуры на границах образца смеси,  
 2 – измеренные значения температуры в центре образца,  
 3 – рассчитанное в результате решения обратной задачи значение температуры в центре образца.

**Выводы.** Коротко подведем итоги выполненной работы. С целью разработки методики определения теплофизических характеристик резиновых смесей:

- рассмотрена математическая постановка и алгоритм решения системы уравнений теплопроводности в условиях зависимости коэффициентов теплоемкости и теплопроводности среды от температуры;
- аппроксимация зависимости коэффициентов от температуры осуществляется с помощью линейных функций;
- параметры линейных аппроксимаций определяются методом минимизации функционала невязки между наблюдаемыми (измеренными) и рассчитанными значениями температуры;
- работоспособность алгоритмов демонстрируется расчетом практических примеров.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тихомиров, С.Г. Определение ТХ резиновых смесей в условиях их зависимости от температуры [Текст] / С.Г. Тихомиров, Ю.В. Пятаков, А.А. Маслов, Е.Э. Холева, Д.С. Карпович // Моделирование энергоинформационных процессов: сб. статей V международной научно-практической интернет-конференции. – Воронеж: ВГУИТ, 2017. – С. 7-11.
2. Пятаков, Ю.В. Расчет температурных полей пневматических шин в процессе вулканизации [Текст] / Ю.В. Пятаков, С.Г. Тихомиров,

О.В. Карманова, А.А. Маслов // Проблемы шин, РТИ и эластомерных композитов: Сб. трудов XXVII Международного симпозиума. – М.: ООО НПКЦ ВЕСКОМ, – 2016. – С. 405-413.

3. Холева, Е.Э. Решение прямой задачи теплопроводности для стержня в условиях зависимости параметров теплоемкости от температуры / Идеи и проекты молодежи России. В мире исследований: сб. Всероссийской научно-практической конференции и Международного форума студенческой и учащейся молодежи — Чебоксары: Экспертно-методический центр, 2016. С. 31-33

УДК 661.715.332

Студ. В.С. Кирьянова

Науч. рук. проф. С.Г. Тихомиров

(кафедра информационных и управляющих систем, ВГУИТ)

### РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ПРОЦЕССА ПИРОЛИЗА С ЦЕЛЬЮ РЕГУЛИРОВАНИЯ

Сформирована пополняемая база данных кинетических параметров с использованием радикально-цепного механизма еепостроения. Нелинейные дифференциальные уравнения материального баланса, записанные на ее основе, дополнены балансовыми уравнениями тепловой и механической энергии, учитывающими конструктивные особенности печи пиролиза:

$$\begin{cases} \frac{dF_k}{dL} = \left[ \sum_i (s_{ik} \cdot r(T)_i) \right] S_{sp}(L) \\ \frac{dT}{dL} = \frac{\chi \cdot \alpha(F, T) \cdot \pi \cdot d_p(L) \cdot (T_k(L) - T(L)) - \sum_{k=1}^{N_k} \left[ \left( \frac{dF_k}{dL} \right) \cdot \Delta H_k(T) \right]}{F_{пзо} \cdot C_p(T)_{пзо} + \sum_{k=1}^{N_k} F_k \cdot C_p(T)_k} \\ \frac{dT}{dL} = \frac{R \cdot T(L) \cdot P(L) \cdot v_{пзо}(L) \left[ \frac{dV(F)}{dL} \cdot M_{сум}(F) + \left( \frac{1}{T(L)} \cdot \frac{dT}{dL} + \theta(T) \right) \right]}{R \cdot T(L) \cdot v_{пзо}(L) - M_{сум}(F) \cdot P^2(L)} \end{cases} \quad (1)$$

где  $k = 1..N_k$ ,  $i = 1..N_r$ ,  $N_k$  – количество участвующих реагентов,  $N_r$  – количество реакций в кинетической схеме,  $s_{ik}$  – стехиометрический коэффициент  $k$ -ого компонента  $i$ -ой реакции,  $F_k$  – мольный расход компонентов пирогаза (моль/с),  $L$  – текущий участок змеевика,  $r(T)_i$  – скорость  $i$ -ой реакции ( $c^{-1}$  для реакций первого порядка,  $m^3/(mоль \cdot c)$  для реакций второго порядка),  $S_{sp}(L)$  – площадь змеевика в текущей точке ( $m^2$ ),  $\chi$  – коэффициент неравномерности обогрева,  $\alpha(F, T)$  – коэффициент теплоотдачи от стенки змеевика к потоку ( $Дж/(c \cdot K \cdot m^2)$ ),  $C_p(T)_k$  – теплоемкость  $k$ -ого компонента реакционной смеси ( $Дж/(кг \cdot K)$ ),  $C_p(T)_{пзо}$  –

теплоемкость пара (Дж/(кг\*К)),  $F_{\text{пар}}^{\text{моль}}$ —мольный расход пара (моль/с),  $T_w(L)$ —температура стенки змеевика в текущей точке (К),  $\Delta H_k(T)$ —теплота образования k-ого компонента реакции (Дж/кг),  $\xi(T)$ —коэффициент гидравлического трения потока о стенки змеевика,  $M_{\text{пар}}(F)$ —молекулярная масса пирогаза (кг/моль),  $v_{\text{пар}}(L)$ —массовая скорость пирогаза в текущей точке змеевика (кг/(с\*м<sup>2</sup>)),  $V(F)$ —объем пирогаза (м<sup>3</sup>/кг).

Результатами математического моделирования являются профили изменения концентраций компонентов пирогаза по длине змеевика, профили изменения температуры и давления.

С повышением температуры процесса происходит увеличение выхода этилена. Сравнение результатов моделирования с экспериментальными значениями приведено в таблице 1.

**Таблица 1 – Оценка результатов математического моделирования процесса пиролиза этан-этиленовой смеси**

| Продукт (Параметр)             | Экспериментальные значения параметров | Расчетные значения параметров | Значения параметров после идентификации | Относительная погрешность по компонентам и параметрам пирогаза (%) | Средняя погрешность (%) | Расход топливного газа (т/ч) |
|--------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|---|--|-------------------------|------------------------------|
| Концентрация компонентов (%)   |                                       |                               |   |  |                         |                              |
| H <sub>2</sub>                 | 2,75                                  | 3,11                          | 3,62                                    | 31,64  | 3,73                    | 1,15                         |
| CH <sub>4</sub>                | 3,76                                  | 3,18                          | 3,94                                    | 4,79   |                         |                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>  | 0,26                                  | 0,19                          | 0,26                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>  | 49,95                                 | 42,71                         | 49,37                                   | 1,16   |                         |                              |
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>  | 39,12                                 | 47,42                         | 38,65                                   | 1,2  |                         |                              |
| C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>  | 0,04                                  | 0,04                          | 0,04                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>  | 1,17                                  | 1,1                           | 1,17                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>  | 0,11                                  | 0,13                          | 0,11                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>  | 1,29                                  | 1,06                          | 1,29                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>  | 0,27                                  | 0,21                          | 0,27                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> | 0,25                                  | 0,27                          | 0,25                                    | -  |                         |                              |
| C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> | 1,03                                  | 0,57                          | 1,03                                    | -  |                         |                              |
| Температура пирогаза (К)       |                                       |                               |   |  |                         |                              |
| T                              | 1093                                  |                               | 1093,02                                 | 0,01   |                         |                              |
| Давление пирогаза (Па)         |                                       |                               |   |  |                         |                              |
| P                              | 202650                                |                               | 207716                                  | 2,5  |                         |                              |

**Заключение.** Прделанная работа на основании применения математического моделирования позволяет прогнозировать свойства заранее на основании математических экспериментов.

УДК 621.37

Студ. О.А Токарева.

Науч. рук. доц. Ю.В. Пятаков

(кафедра информационных и управляющих систем, ВГУИТ, Воронеж, РФ)

## РОБОТ НА МИКРОКОНТРОЛЛЕРЕ ARDUINO

Актуальность выбранной темы обусловлена тем, что в нынешнее время применение роботов очень широко и разнообразно, их повсеместно используют в самых различных сферах человеческой деятельности. Функциональные возможности роботов определяются программным обеспечением и могут быть существенно расширены путем наращивания программ обработки сенсорной информации и адаптивного управления.

На основе изученной нами информации мы решили разработать многофункциональный робот на микроконтроллере.

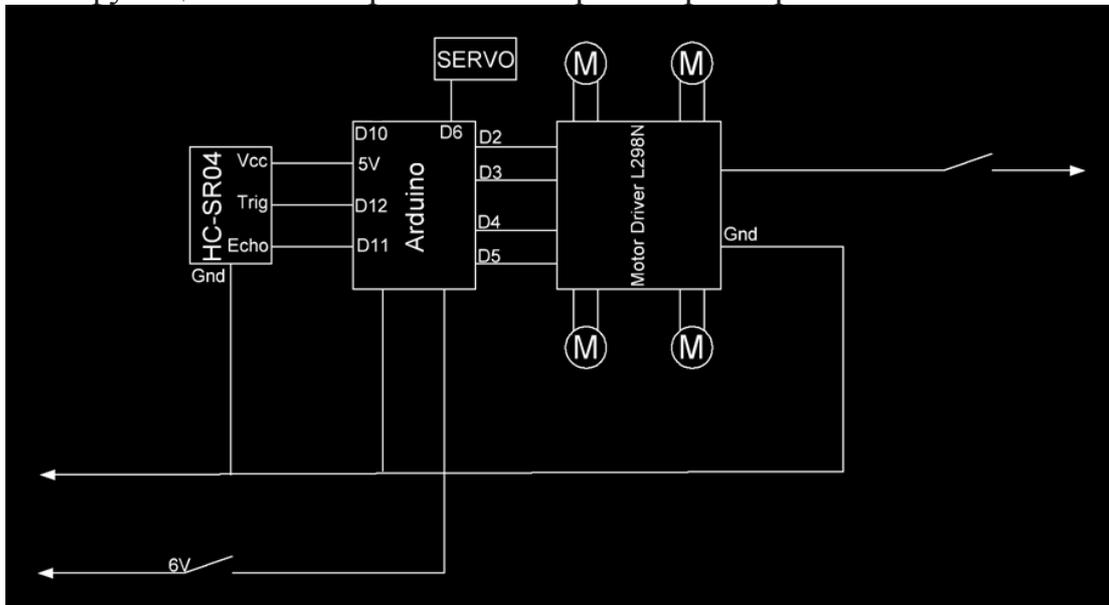


Рисунок 1 – Структурная схема элементной базы устройства

Как видно на схеме к микроконтроллеру Arduino подключается ультразвуковой датчик измерения расстояния HC-SR04, инфракрасный модуль дистанционного управления, а так же драйвер двигателей L298N, к которому, в свою очередь, подключаются четыре мотора.

В качестве микроконтроллера мы будем использовать платформу на базе ATМega328. Для начала работы с устройством достаточно просто подать питание от AC/DC-адаптера или батарейки, либо подключить его к компьютеру посредством USB-кабеля.

Для управления двигателями робота необходимо устройство, которое бы преобразовывало управляющие сигналы малой мощности в

токи, достаточные для управления моторами. Такое устройство называют драйвером двигателей. Основной функцией драйвера является предохранения микроконтроллера от перегрузок со стороны двигателя.

Драйвер состоит из двух частей – управляющей и силовой. Напряжение питания управляющей части драйвера подается на вывод 9 (+Vss) и может достигать 7 вольт. Силовая часть драйвера L298 получает питание через вывод 4 (+Vs) и может достигать +36 вольт.

Наличие защитных диодов D1-D4 обязательно, в противном случае драйвер сгорит. Энергия удержания, накопленная в индуктивности обмотки мотора, обязательно уничтожит силовые ключи L298.

Данная плата имеет два отдельных канала, называемых канал А и канал В, каждый из которых использует 4 вывода Arduino для управления двигателем.

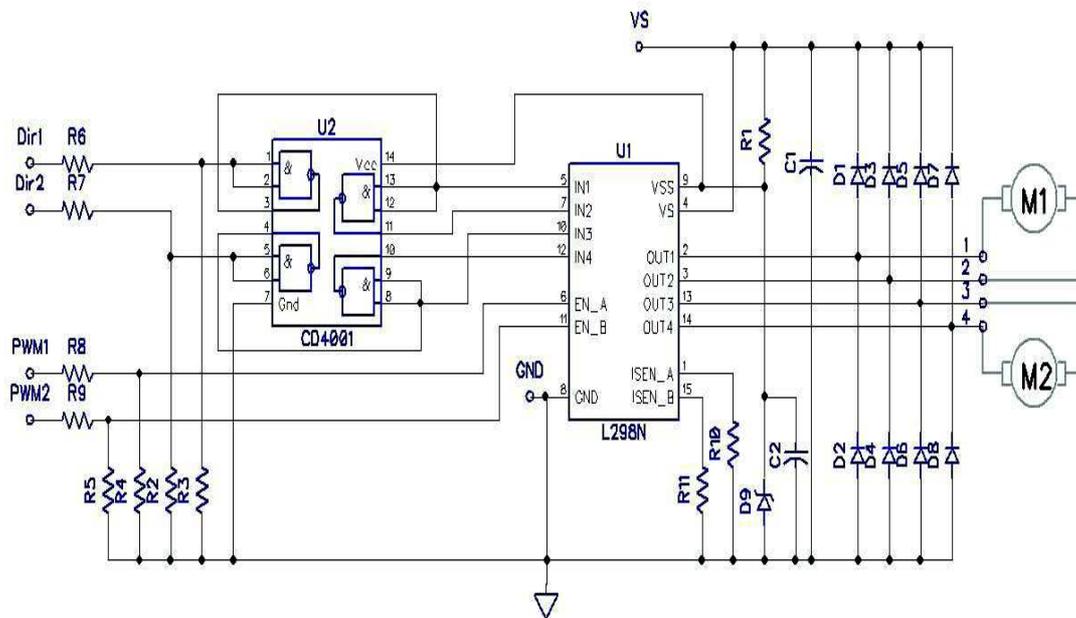


Рисунок 2 – Принципиальная схема подключения моторов

Для дистанционного обнаружения различных объектов и измерения расстояния мы использовали ультразвуковой датчик. Он имеет ряд особенностей, определяющий область применения данного устройства. Среди них выраженная направленность сигналов, небольшая дальность действия, невысокая скорость распространения волн. HC-SR04 – это ультразвуковой датчик, позволяющий измерять расстояние до преграды в диапазоне от 2 до 400 см. Он представляет собой плату, на которой размещены излучатель и приемник ультразвука и управляющая электронная схема.

Действие ультразвукового дальномера HC-SR04 основано на принципе эхолокации. Он излучает звуковые импульсы в пространство и принимает отражённый от препятствия сигнал. По времени распространения звуковой волны к препятствию и обратно определяется расстояние до объекта.

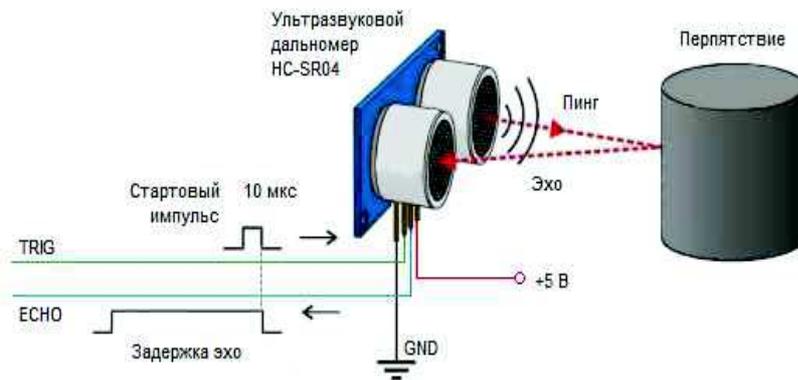


Рисунок 3 – Принцип действия ультразвукового датчика

Запуск звуковой волны начинается с подачи положительного импульса длительностью не менее 10 микросекунд на ножку TRIG дальномера. Как только импульс заканчивается, дальномер излучает в пространство перед собой пачку звуковых импульсов частотой 40 кГц. В это же время запускается алгоритм определения времени задержки отражённого сигнала, а на ножке ECHO дальномера появляется логическая единица. Как только датчик улавливает отражённый сигнал, на выводе ECHO появляется логический ноль. По длительности этого сигнала определяется расстояние до объекта.

Расстояние можно посчитать по следующей формуле:

$$S = F/58, \quad (1)$$

где  $S$  – дистанция в сантиметрах;  $F$  – длина импульса в микросекундах.

Для того чтобы наш робот мог функционировать его необходимо запрограммировать. Для этого существуют специальные среды программирования.

Среды программирования программ – это пакет программ предназначенных для написания, редактирования, отладки и получения работающего загрузочного модуля программы (файла с расширением exe). Обычно среды разработки привязаны, к какому либо языку программирования.

Мы использовали среду разработки Arduino версии 1.6.7, в ней применяется язык программирования C++. В нашей программе мы использовали библиотеки: Ultrasonic для работы с ультразвуковым датчиком измерения расстояния, Servo для работы servo-мотора, Robot motor для работы моторов. Для загрузки программы мы использовали микроконтроллер и usb-провод. Перед началом загрузки среда разработки проводит компиляцию программы и, если ошибок не было обнаружено, то загрузка программы начинается. При запуске загрузчика будет мигать встроенный светодиод, подключенный к 13 ножке контроллера.

Произведя подбор соответствующих комплектующих для нашего робота, рассмотрев необходимую информацию и разработав дизайн, а так же выбрав алгоритм действий и написав необходимое программное обеспечение мы собрали робота на микроконтроллере Arduino.

УДК 004.02

Студ. А.Г. Иванов

Науч. рук. доц. проф. С.Г. Тихомиров

(кафедра информационных и управляющих систем, ВГУИТ, РФ)

## **СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ СОЗДАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

В связи с повышенным требованием к качеству выпускаемой продукции, возникает необходимость в прогнозе, коррекции и управлении качеством продукции в процессе её создания. При производстве резинотехнических изделий их основные свойства формируются на стадии создания полимерной композиции (ПК), состоящей из полимерной матрицы и мягчителей различной природы (индустриальное масло И-12 (x1), масло ПН-6 (x2), низкомолекулярный полибутадиен (x3)). Компоненты ПК, как каждый в отдельности, так и в комбинации, оказывают влияние на формирование физико-механических показателей (ФМП) изделия, созданного на их основе. Для решения задачи прогноза и управления качеством готовой продукции исследователь должен иметь математические модели, адекватно описывающие связь «состав-свойство», позволяющие с использованием этих моделей в соответствии с рецептурными или иными требованиями (носящими, например, экономический характер), осуществить выбор рецептуры ПК, отвечающей заданным требованиям.

На первом этапе разработана математическая модель ФМП включающая систему зависимостей, устанавливающих связь между

компонентами полимерной композиции и ФМП изделия (прочность на разрыв ( $y_1$ ), относительное удлинение ( $y_2$ ), твердость по Шору ( $y_3$ )). Зависимость физико-механических показателей от мягчителей  $x_1$ - $x_3$  и вязкости по Муни (Mh) описывается:

$$y_i = (d_{i1} + d_{i2}Mh + d_{i3}Mh^2) \cdot (1 + a_{i1}x_1 + b_{i1}x_1^2) \cdot (1 + a_{i2}x_2 + b_{i2}x_2^2) \cdot (1 + a_{i3}x_3 + b_{i3}x_3^2) \quad i = \overline{1,3}$$

$$A = \begin{pmatrix} 3.45 \cdot 10^{-3} & 1.19 \cdot 10^{-2} & 2.02 \cdot 10^{-2} \\ 6.685 \cdot 10^{-3} & 6.85 \cdot 10^{-3} & 2.55 \cdot 10^{-2} \\ -1.22 \cdot 10^{-2} & -7.98 \cdot 10^{-3} & -9.12 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} -7.45 \cdot 10^{-4} & -8.98 \cdot 10^{-4} & 1.31 \cdot 10^{-3} \\ -7.2 \cdot 10^{-5} & 2.84 \cdot 10^{-3} & 1.11 \cdot 10^{-4} \\ 2.42 \cdot 10^{-4} & 9.98 \cdot 10^{-5} & 1.24 \cdot 10^{-4} \end{pmatrix} \quad (1)$$

$$C = \begin{pmatrix} 25.3 & -2.36 \cdot 10^{-1} & 1.02 \cdot 10^{-3} \\ 656.8 & -6.9 & 2.26 \cdot 10^{-2} \\ 20.13 & 1.352 & -6.03 \cdot 10^{-3} \end{pmatrix}$$

Осуществлена структурная и параметрическая идентификация моделей. Показана их адекватность в соответствии с критериями Фишера, поворотных точек, Дарбина-Уотсона (Таблица 1–3).

**Таблица 1 – Относительное удлинение**

| Критерий                  | Расчетное значение | Табличное значение |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Критерий Фишера           | 35.83              | 26.296             |
| Критерий поворотных точек | 12                 | 6.221              |
| Критерий Дарбина-Уотсона  | 0.83               | [0.86, 1.73]       |

**Таблица 2 – Прочность на разрыв**

| Критерий                  | Расчетное значение | Табличное значение |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Критерий Фишера           | 29.34              | 26.296             |
| Критерий поворотных точек | 8                  | 6.221              |
| Критерий Дарбина-Уотсона  | 1.57               | [0.86, 1.73]       |

**Таблица 3 – Твердость по Шору**

| Критерий                  | Расчетное значение | Табличное значение |
|---------------------------|--------------------|--------------------|
| Критерий Фишера           | 45.168             | 26.296             |
| Критерий поворотных точек | 12                 | 6.221              |
| Критерий Дарбина-Уотсона  | 1.40               | [0.86, 1.73]       |

Другим существенным показателем качества производимой ПК, влияющим на выходные ФМП, является вязкость по Муни.

На втором этапе рассмотрена возможность оценки значения вязкости по Муни в процессе переработки полимерной композиции. Предложена математическая модель, описывающая зависимость выходного значения вязкости по Муни от условий обработки ПК и его начального значения.

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dR}{dt} = \frac{1}{\tau} (R(0) - R(t) + k_1 P_0 - k_2 R(t) P_0) \\ C_p \frac{dT(t)}{dt} = C_p \frac{1}{\tau} (T(0) - T(t)) - K_T F_{уд} (T(t) - T_{нагр}) \\ Mh(t) = Mh(0) e^{-\frac{3.4}{P_0(\beta+1)} R(t)} \\ k_1 = A_1 Mh(0)^{b_1} e^{-\frac{E_1}{RT}} \\ k_2 = A_2 Mh(0)^{b_2} e^{-\frac{E_2}{RT}} \\ \tau = \frac{V}{v} \\ R(0) = 0 \\ T(0) = T_0 \end{array} \right.$$

где  $R(t)$ ,  $R(0)$  - текущая и начальная концентрации радикалов,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $P_0$  - концентрация полимера,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;  $T(t)$ ,  $T(0)$  - текущая и начальная температуры в зоне обработки,  $\text{К}$ ;  $C_p$  - теплоемкость реакционной смеси,  $\text{кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ ;  $K_T$  - коэффициент теплопередачи,  $\text{Вт}/(\text{м}^2\cdot\text{К})$ ;  $F_{уд}$  - удельная поверхность теплообмена,  $\text{м}^{-1}$ ;  $T_{нагр}$  - температура теплоносителя,  $\text{К}$ ;  $\beta$  - константа Марка-Кунна-Хаувинка;  $k_1$  - константа скорости образования активных радикалов,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $k_2$  - константа скорости реакции «сшивки» полимерных молекул  $\text{м}^3/(\text{кг}\cdot\text{мин})$ ;  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $b_1$ ,  $b_2$  - константы;  $V$  - объем экструдера,  $\text{м}^3$ ;  $v$  - скорость входного потока,  $\text{м}^3/\text{мин}$ .

Результатом исследования является модель, описывающая изменение ФМП в ходе переработки ПК.

УДК 666.11.01:537.311.32

Студ. А.И. Гелай

Науч. рук. доц. к.т.н. М.В. Дяденко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ РАДИОЗАЩИТНЫХ СТЕКОЛ

Радиозащитные стекла предназначены для защиты людей от воздействия электромагнитного излучения. Основными механизмами такой защиты являются отражение, поглощение и многократное отражение. Поглощение электромагнитного излучения обусловлено вынужденными колебаниями электрических зарядов (или атомов) в переменном поле электромагнитной волны, вследствие чего изменяются амплитуда и фаза их гармонических колебаний и, как результат, происходит преобразование электромагнитной энергии в тепловую.

Взаимодействие стекол с электромагнитным полем предопределяет комплекс особых требований к ним: требуемое значение тангенса угла диэлектрических потерь и коэффициента отражения электромагнитного излучения СВЧ-диапазона [1].

Целью настоящей работы является разработка составов радиозащитных стекол, обеспечивающих ослабление электромагнитной энергии. Такие стекла должны иметь электронную или ионную проводимость. Электронная проводимость достигается путем введения в их состав оксидов переходных металлов, катионы которых находятся в различных степенях окисления. Ионная проводимость обусловлена значительным содержанием в стекле оксидов щелочных металлов.

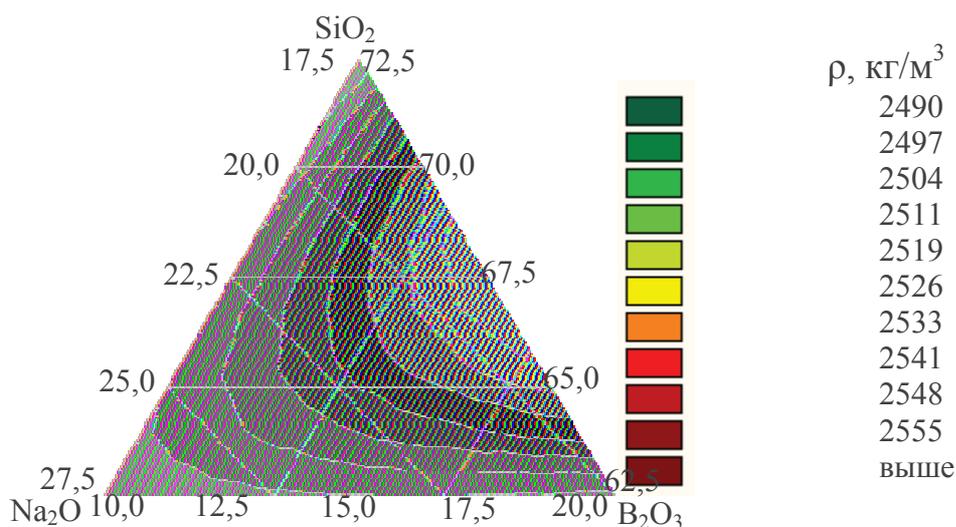
Для синтеза указанного типа стекол выбрана система  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , при следующем содержании компонентов, мол. %: 17,5–27,5  $\text{Na}_2\text{O}$ ; 10–17,5  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 62,5–72,5  $\text{SiO}_2$ . Выбор системы обусловлен необходимостью достижения поставленной цели путем введения в состав стекол значительных количеств катионов щелочных металлов, которые являются подвижными вследствие того, что они однозарядные. Однако верхняя граница их использования ограничена содержанием 30 мас. % вследствие того, что значительное количество оксида  $\text{Na}_2\text{O}$  способствует резкому снижению химической устойчивости стекол.

Синтез опытных стекол осуществлялся в газопламенной печи периодического действия при температуре  $1500 \pm 20$  °С. По результатам варки установлено, что все стекла характеризуются требуемой степенью осветления и отсутствием непровара.

Определение кристаллизационной способности опытных стекол проводилось методом градиентной термообработки в интервале температур 650–1100 °С, по результатам которой установлено, что

образцы, включающие 65,0 и 67,5 мол.%  $\text{SiO}_2$ , 17,5 и 20,0 мол.%  $\text{Na}_2\text{O}$  в интервале температур 930–1100 °С характеризуются наличием кристаллической корки. Высокая устойчивость стеклообразного состояния характерна для стекол, включающих 67,5 и 70 мол.%  $\text{SiO}_2$  и 10–15 мол.%  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

Плотность опытных стекол определялась методом гидростатического взвешивания. Данный показатель для стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{B}_2\text{O}_3$ – $\text{SiO}_2$  изменяется в пределах от 2490 до 2577 кг/м<sup>3</sup> (рисунок 1).



**Рисунок 1 – График зависимости плотности опытных стекол от их химического состава**

Определяющее влияние на величину плотности опытных стекол оказывают оксиды  $\text{Na}_2\text{O}$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Как известно [2, 3], с увеличением доли оксидов щелочных металлов, плотность стекол увеличивается, что обусловлено повышением плотности упаковки структурных элементов. С другой стороны, повышение количества оксида бора в составе стекол при постоянном содержании оксидов щелочных металлов обуславливает изменение соотношения трех- и четырехкоординированного бора, которое определяется величиной  $\text{Na}_2\text{O}/\text{B}_2\text{O}_3$ . За счет увеличения в структуре стекла доли группировок  $[\text{BO}_3]$ , которые в противоположность тетрадрам  $[\text{SiO}_4]$  занимают больший мольный объем, и происходит снижение плотности опытных стекол.

Возможность использования радиозащитных стекол на практике в различных сферах народного хозяйства зависит от величины их температуры начала размягчения, которая определяет рабочий диапазон использования данного типа стекол. Определение температуры начала размягчения опытных стекол осуществлялось методом диффе-

рениально-сканирующей калориметрии (ДСК), по результатам которого установлено, что данный показатель изменяется от 522 до 610 °С.

Как известно [1], энергия радиоволны при ее распространении в веществе преобразуется в другие виды энергии, в частности, в электрическую и тепловую. В связи с этим, радиозащитный материал должен иметь высокую термостойкость, которая зависит в первую очередь от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), и характеризоваться полупроводниковыми свойствами.

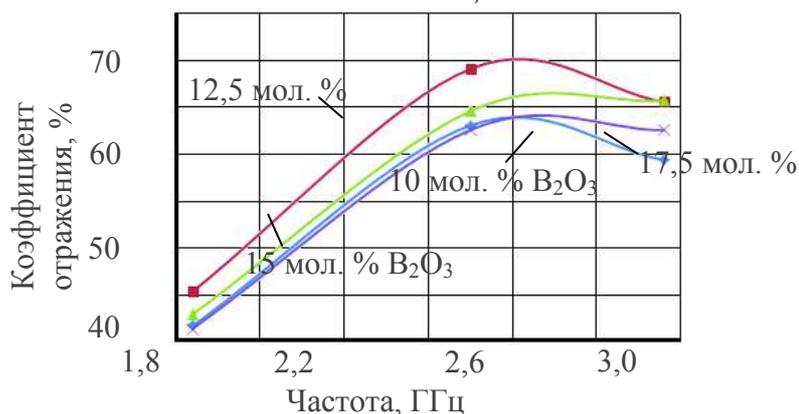
ТКЛР опытных стекол изменяется от  $42,02 \cdot 10^{-7}$  до  $72,51 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . При этом с уменьшением содержания оксида  $\text{B}_2\text{O}_3$  наблюдается рост данного показателя. Эквимолярная замена  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  при постоянном содержании  $\text{Na}_2\text{O}$  в опытных стеклах ведет к значительному снижению температурного коэффициента линейного расширения.

Электропроводность опытных стекол определяется содержанием в их составе оксидов щелочных металлов [4] и для опытных стекол системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  изменяется в пределах  $1,5435 \cdot 10^{-6}$ – $1,5212 \cdot 10^{-9} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ . Максимальной величиной данного показателя характеризуются стекла, включающие  $\text{R}_2\text{O}$  17,5–22,5 и  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–12,5.

Электрофизические свойства опытных стекол оценивались волновым методом, который позволяет определить коэффициент стоячей волны, коэффициент отражения и показатель ослабления СВЧ-излучения. Это позволяет оценить исследуемый материал с точки зрения практического использования его в исследуемом диапазоне.

Установлено, что минимальные значения тангенса угла диэлектрических потерь ( $\text{tg}\delta$ ) характерны для стекол, включающих, мол. %:  $\text{SiO}_2$  65,  $\text{Na}_2\text{O}$  17,5–25,  $\text{B}_2\text{O}_3$  10–17,5. Следует отметить, что при изменении частоты СВЧ-излучения с 1,85 до 2,96 ГГц  $\text{tg}\delta$  возрастает. При увеличении частоты с 1,84 до 2,50 ГГц коэффициент отражения опытных стекол на основе системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  уменьшается с 70 до 64 % (рисунок 2). Изменение количества оксида бора от 10 до 12,5 мол. % способствует повышению коэффициента отражения, а последующее его введение в количестве до 17,5 мол. % вызывает снижение данного показателя на 6–8 %.

Химическая устойчивость характеризует способность опытных стекол противостоять химическому воздействию влаги, растворов различных реагентов, которые действуют на его поверхность и изменяют его структуру.



**Рисунок 2 – Влияние частоты на коэффициент отражения СВЧ-излучения**

Химическая устойчивость стекол определяется его составом: чем ниже доля щелочных оксидов, тем оно более химически стойкое. Все опытные стекла относятся к III и IV гидролитическому классу. Максимальной химической устойчивостью обладают стекла, в которых содержание  $Na_2O$  изменяется от 17,5 до 22,5 мол. %, а  $B_2O_3$  – от 12,5 до 20 мол. %.

Для возможности использования опытных стекол в качестве остекления зданий или в качестве прозрачных защитных экранов выполнено определение величины их светопропускания с применением спектрофотометра МС 122 фирмы Proscan (Республики Беларусь).

Все опытные стекла характеризуются незначительным поглощением в области 380–430 нм, что обусловлено наличием примесей оксида железа в составе опытных стекол.

На основании проведенных исследований для синтеза стекол, значительно ослабляющих электромагнитное излучение и отвечающих в максимальной степени предъявляемым к ним требованиям, могут быть использованы составы, включающие, мол. %:  $Na_2O$  20–22,5;  $B_2O_3$  10–12,5.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Григорьев, О.А. Электромагнитные поля и здоровье человека // Энергия: экологические проблемы. – 1999, №5. – С. 3–5.
2. Павлушкин, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Павлушкин. – М.: Стройиздат, 1983.–432 с.
3. Гулоян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю.А.Гулоян. – М.: Владимир: Транзит–Икс, 2003.–480 с.
4. Аппен А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. М.: Химия, 1974. – 360 с.

Студ. Е. А. Артемьев

Науч. рук. доц., к.т.н. Е. М. Дятлова

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ИЗНОСОСТОЙКИЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ СИСТЕМЫ $\text{RO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , $\text{RO-CaO}$ , $\text{MgO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{BaO}$**

В настоящее время, обеспечивая высокие показатели износостойкости в конструкционных материалах при механическом воздействии, возникает потребность в создании материалов, обладающих комплексом ценных физико-механических характеристик при относительно низкой температуре их синтеза [1]. Решение проблемы получения износостойких керамических материалов повышенной прочности с относительно низкой температурой обжига при использовании недефицитного сырья возможно, используя анортитовый материал на основе системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Анортитовая керамика имеет большие перспективы применения и обладает комплексом ценных физико-химических свойств [2].

С целью уменьшения коэффициента трения изделия для нитеводителей предлагается покрывать глазурью, но это оказывает существенное влияние на их себестоимость за счет использования дорогостоящих оксидов в составе покрытий и необходимости дополнительных технологических операций по приготовлению и нанесению глазури на изделие. Эффект самоглазурования керамики представлен в работах [3], где в качестве сырьевых компонентов могут быть использованы перлиты, вулканические стекла с добавками щелочесодержащих компонентов: сода, фосфат натрия и т.д.

Целью исследования является разработка составов и технологических параметров получения керамических материалов, обладающих высокой прочностью, износостойкостью и способных работать длительное время в условиях истирающих нагрузок.

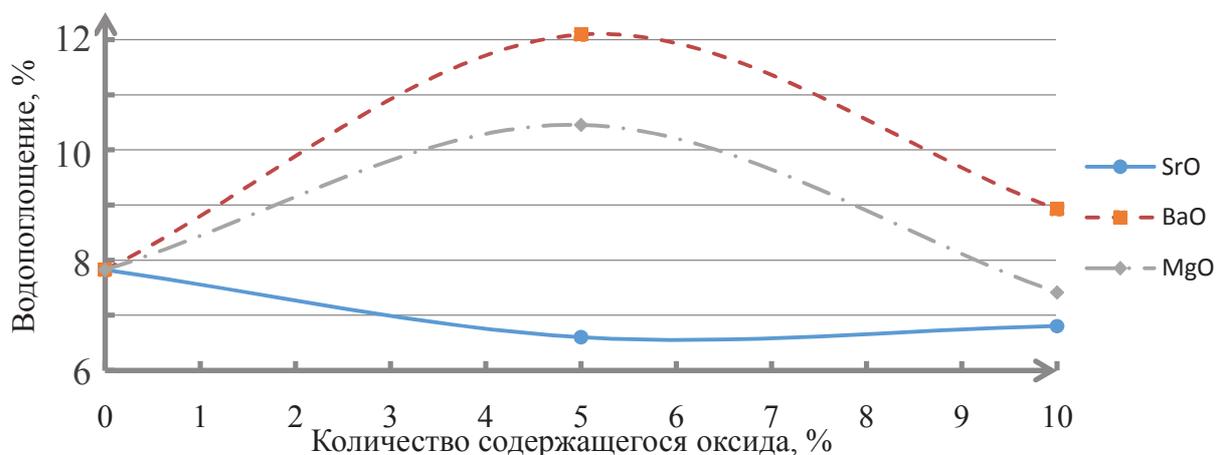
В качестве исходных сырьевых материалов использовались глина огнеупорная Веселовского месторождения, песок кварцевый марки ВС-050-1, технический глинозем ГК-2, мел волковысский, а также карбонат стронция, карбонат бария, карбонат магния для ввода соответствующих оксидов. Определение общей усадки ( $I_{\text{общ}}$ , %) опытных образцов производилось согласно ГОСТ 2409-95; плотности, пористости, водопоглощения – по ГОСТ 2409-95; ТКЛР образцов ( $\alpha$ ,  $\text{K}^{-1}$ ) – по ГОСТ 10978-83; предела прочности при сжатии ( $\sigma_{\text{сж}}$ , МПа) – по ГОСТ 4071.1. Микротвердость глазурных покрытий измерялась на

приборе WolpertWilsonInstruments. Коэффициент трения ( $f$ ) – по ГОСТ 27492–87.

Рентгенофазовый анализ проводился на установке Brucker (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ); детектор – счетчик Гейгера. Дифференциально–термический анализ осуществлялся на дилатометре марки ОД–108. Микронзондовый анализ проводился с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL.

Изготовление опытных образцов производилось полусухим прессованием. Обожженные в интервале температур 1100–1200 °С образцы белого цвета имели плотный спеченный черепок. Средние значения показателей общей усадки образцов составили 5–7 %, кажущейся плотности – 1870–2618 кг/м<sup>3</sup>, водопоглощения – 1,2–14,6 %.

Зависимость водопоглощения опытных образцов от вида и количества добавок оксидов SrO, BaO, MgO, обожженных при температуре 1200 °С, приведена на рисунке 1. Показатели значений кажущейся плотности и пористости являются коррелирующими характеристиками, поэтому их графические зависимости не приводятся.



**Рисунок 1 – Зависимость водопоглощения опытных образцов от вида и количества добавок оксидов, обожжённых при температуре 1200 °С**

Анализируя представленные данные видно, что минимальное значение водопоглощения наблюдается у образца с добавкой SrO в количестве 5%, что свидетельствует о более полном протекании процесса спекания, вероятно за счет увеличения количества жидкой фазы и снижения ее вязкости.

С повышением температуры обжига наблюдается снижение показателей ТКЛР синтезированных образцов с различными добавками, что может быть обусловлено увеличением количества жидкой фазы при спекании с обогащением стеклофазы кремнеземом, обладающим

низким ТКЛР. Средние значения ТКЛР составили  $2,88-6,96 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , что согласуется с литературными данными о значении ТКЛР для анортитовой керамики ( $4,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Твердость исследованных образцов по шкале Мооса составила 7, при этом температура обжига и введение добавок на твердость не оказали существенного влияния.

Синтезированные при  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  образцы с добавкой MgO в количестве 10 % обладают наибольшими показателями средних значений прочностных характеристик, составляющими 127,74 МПа. Необходимо отметить, что механическая прочность образцов коррелирует с пористостью, являющейся разновидностью объемных дефектов на макроуровне и представляющей собой концентраторы механических напряжений.

Электронно-микроскопическими снимками установлено, что поверхность образцов, обожженных при температурах  $1200 \text{ }^\circ\text{C}$  ровная, однородная, без крупных включений кварцевой составляющей. У образца с добавкой MgO в количестве 10 % на поверхности наблюдается образование стекловидной фазы. Основными фазами керамической матрицы являются анортит, волластонит, фельтшпатоид, цельзиан и кордиерит.

Таким образом, разработаны составы износостойких керамических материалов с добавками SrO и MgO в количестве 5–10 % в области кристаллизации анортита, а также рациональные технологические параметры их получения, которые могут быть рекомендованы для изготовления установочных изделий (нитеводители для волокна, фильтры для протяжки различных нитей из расплава, стальной и алюминиевой проволоки, фрикционные кольца, диски).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Белый, А. В. Структура и методы формирования износостойких поверхностных слоев / А. В. Белый, Г. Д. Карпенко, Н. К. Мышкин. – М.: Машиностроение, 1991. – 208 с.
2. Головин, Е. П. Электрофизические характеристики анортитовой керамики, синтезированной из огнеупорной глины и каолина / Е. П. Головин, Б. А. Кухтин, Н. В. Федоров, Д. В. Пирогов // Тезисы VIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке», 14–15 мая 2007 г. – Томск. – С. 20–21.
3. Меркин, А. П. Производство самоглазурующихся керамических плиток / А. П. Меркин, Н. А. Николаенко, М. А. Шенкао // Стекло и керамика. – 1991. – № 3. – С. 11–12.

УДК 666.1.039.2

Студ. С. С. Леонович

Науч. рук. ст. препод., к.т.н. А. П. Кравчук  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **УПРОЧНЕНИЕ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ЗАКАЛКИ**

Для защиты людей и имущества от повреждения и нападения широкое применение находят многослойные конструкции на основе листового стекла. Они способны выдерживать преднамеренные атаки различного рода.

В настоящее время предприятия республики производят стеклоизделия, предназначенные для безопасности средств наземного транспорта (триплекс), ударостойкие многослойные стекла, пуленепробиваемые стекла.

Недостатком многослойных конструкций является их большая масса, что усложняет процесс их эксплуатации. Эта проблема может быть решена путем упрочнения исходного листового стекла, используемого для получения многослойных конструкций. Применение упрочненного листового стекла позволяет уменьшить его толщину, а значит и вес при сохранении защитных свойств конструкции.

С целью повышения прочности листовых стекол используются следующие методы: химическая полировка, нанесение защитных пленок, создание сжимающих напряжений в поверхностном слое стекла в результате воздушной, жидкостной или химической закалки (ионного обмена).

Использование методов химического травления и нанесения пленок не столь эффективно, поскольку, несмотря на значительный начальный прирост прочности стекол, в последующем наблюдается существенное ее снижение при повреждении их поверхности в результате механического или химического воздействия.

Широкое распространение получила воздушная закалка. Ее достоинствами являются сравнительная простота и низкая стоимость, однако она малоэффективна при упрочнении тонких стёкол (3 мм и менее) и вызывает изменения оптических характеристик стекла (появление «закалочных пятен»), а также деформацию изделий в ходе термообработки.

Метод низкотемпературного ионного упрочнения позволяет обеспечить более высокое приращение прочности листовых стекол с толщиной менее 3 мм в сравнении с закалкой, отсутствие саморазрушения при хранении, царапании, резании и сверлении. Немаловажным

является исключение вязкой деформации стеклоизделий при химической закалке, поскольку сжимающие напряжения создаются при температурах ниже  $T_g$ .

Целью данной работы является повышение эффективности химической закалки листовых стекол и обеспечение их высокой механической прочности.

На эффективность процесса химической закалки значительное влияние оказывают следующие факторы: химический состав обрабатываемого стекла и расплава, температурно-временной режим.

В этой связи на первом этапе исследований изучалось влияние химического состава листового стекла. Выбор составов листовых стекол осуществлялся согласно следующим требованиям: удовлетворительные варочные и выработочные характеристиками, приемлемая стоимость; обеспечение необходимых оптических, физико-химических, термических и других свойств; наличие в достаточном количестве подвижных противоионов  $A^+$ , способных обмениваться на ионы большего радиуса  $B^+$  из внешнего ионного источника.

Этим требованиям отвечают стекла, составы которых находятся в области системы  $Na_2O-K_2O-MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , ограниченной содержанием, мас. %:  $SiO_2$  72,8,  $MgO$  2,7,  $Al_2O_3$  1,2. Существенное влияние на процессы диффузии при химической закалке оказывают оксиды  $Na_2O$ ,  $K_2O$  и  $CaO$ , содержание которых в составах стекол варьировались в следующих пределах соответственно, мас. %:  $Na_2O$  13,6–18,6,  $K_2O$  0–5,0,  $CaO$  4,7–9,7.

Синтез опытных стекол осуществлялся в фарфоровых тиглях в газовой стекловаренной печи при температуре 1500 °С с выдержкой 1 ч. Визуальная оценка полученных образцов показала, что максимальным количеством газовых включений характеризуются стекла, содержащие 5 мас. % оксида  $K_2O$ . Это обусловлено тем, что при замене  $Na_2O$  и  $CaO$  на  $K_2O$  увеличивается высокотемпературная вязкость стекла и затрудняется осветление стекол.

Согласно результатам изучения кристаллизационной способности опытных стекол методом градиентной кристаллизации выявлено, что введение  $CaO$  и  $K_2O$  взамен  $Na_2O$  приводит к усилению кристаллизационной способности стекол. Наиболее устойчивым к кристаллизации является состав с содержанием  $Na_2O$  18,6 мас. %.

По своим свойствам опытные стекла приближаются к листовым стеклам традиционных составов. Присутствие повышенного количества оксидов щелочных металлов в составах стекол обуславливает их закономерное снижение значений микротвердости ( $H=4940-5460$  МПа), увеличение ТКЛР ( $\alpha=91,1-102,4 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ). Потери массы при ки-

печении в воде стекол возрастают при замене в их составе СаО на Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, однако соответствовали 3 гидrolитическому классу.

Для упрочнения образцы опытных стекол подвергали низкотемпературной ионообменной обработке в расплаве KNO<sub>3</sub> при температуре 450 °С с выдержкой 2 ч, после чего определяли их микротвердость и ударную вязкость.

Установлено, что микротвердость опытных стекол в результате обработки в расплаве KNO<sub>3</sub> увеличилась на 300–500 МПа и ударная вязкость в 2,5–3,5 раза в сравнении с исходными стеклами. При обработке стекол в расплаве KNO<sub>3</sub> происходит ионный обмен в поверхностном слое стекла Na<sup>+</sup> ↔ K<sup>+</sup>, в результате в узком поверхностном слое стекла возникают напряжения сжатия, что обуславливает рост микротвердости и ударной вязкости стекол. Этому процессу способствует замена в составах стекол СаО и K<sub>2</sub>O на Na<sub>2</sub>O, что при ионообменной обработке позволяет достичь высокой концентрации ионов K<sup>+</sup> в поверхностном слое стекла и увеличить толщину сжатого слоя.

На втором этапе исследований для интенсификации процесса химической закалки листового стекла изменяли состав ванны расплава – взамен KNO<sub>3</sub> вводили K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве 1–3 мас. %. Образцы прямоугольного сечения промышленного листового стекла состава ОАО «Гомельстекло» погружали в расплав нитрата калия KNO<sub>3</sub> или смесь KNO<sub>3</sub> и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Температура химической закалки составляла 450 °С с выдержкой 3 ч.

В результате исследования механических свойств установлено, что значение ударной вязкости повышается от 1,82 кДж/м<sup>2</sup> для исходного стекла до 6,1 кДж/м<sup>2</sup> для стекол, обработанных в расплаве KNO<sub>3</sub>. Еще больший эффект достигается при замене в составе расплава KNO<sub>3</sub> на K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве от 1 до 3 мас. %, что обеспечивает рост значений ударной вязкости стекол от 6,1 до 9,6 кДж/м<sup>2</sup>. Наличие в ванне расплава карбонат-ионов, по-видимому, повышает концентрацию активных ионов калия в расплаве из-за изменения степени диссоциации солей.

Таким образом, согласно результатам проведенных исследований эффективность химической закалки может быть увеличена в 1,5–2,0 раза путем изменения составов листовых стекол и расплава. Для существенного повышения ударной вязкости и микротвердости целесообразно минимизировать в составе обрабатываемых стекол содержание оксидов K<sub>2</sub>O и СаО, препятствующих ионному обмену, и повысить количество Na<sub>2</sub>O до 18,6 мас.%, а упрочнение стекол проводить в расплаве, содержащем как KNO<sub>3</sub>, так и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> в количестве 97 и 3 мас. % соответственно.

УДК 666.117.3

Студ. В.В. Маскевич

Науч. рук.доц. к.т.н. М.В. Дяденко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ТЕРМОСТОЙКИХ СТЕКОЛ

Термостойкостью называют способность стекла сопротивляться резким изменениям температуры. Мерой термостойкости является температурный перепад, который выдерживает стекло без разрушения. Термостойкость стекла зависит главным образом от температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР), модуля упругости, предела прочности при растяжении и плотности. В основном, термостойкость стекла определяется температурным коэффициентом линейного расширения: чем он меньше, тем выше термостойкость. Для стеклоизделий термостойкость в значительной степени зависит от состояния поверхности и однородности стекла. Сколы, царапины, трещины, неоднородность состава и плохой отжиг – все это резко снижает данный показатель [1].

Целью данной работы является разработка составов термостойких стекол, предназначенных для остекления каминов.

Основой для синтеза опытных стекол выбрана алюмоборосиликатная система  $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  (где  $RO - CaO, BaO, ZnO$ ) при следующем содержании компонентов, мас. %:  $Al_2O_3$  10–30,  $(B_2O_3+SiO_2)$  50–70, содержание оксидов группы  $RO$  фиксировалось постоянным и составляло 20 мас. %.

Выбор системы обусловлен необходимостью разработки составов стекол с минимальным значением ТКЛР. В связи с этим в таких стеклах исключено введение оксидов щелочных металлов, значительно повышающих уровень данного показателя. Введение оксидов, участвующих в построении каркаса стекла, то есть являющихся стеклообразователями, будет способствовать не только полимеризации кремнекислородного каркаса стекла, но и незначительному росту ТКЛР. В качестве таких оксидов использовались  $Al_2O_3$  и  $B_2O_3$ . Кроме того, использование первого оксида обусловлено приданием стеклу жаропрочности, однако его содержание ограничено в данной системе количеством 30 мас. %, так как последующие добавки приводят к экономически необоснованному повышению температуры варки стекол (более 1570 °С). Оксиды щелочно-земельных металлов в данном случае выступают в качестве «донора» кислорода для оксидов алюминия и бора, которые в отсутствие  $O_2$  будут в структуре стекла представлены преимущественно в виде групп  $[AlO_6]$  и  $[BO_3]$  и не будут способ-

ствовать укреплению каркаса стекла. Выбор количества вводимых оксидов группы RO обусловлен исключением их избытка по отношению к суммарному содержанию ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{B}_2\text{O}_3$ ), который будет направлен не на построение групп  $[\text{BO}_4]_2\text{R}$  и  $[\text{AlO}_4]_2\text{R}$ , а на деполимеризацию структуры стекла [1–3].

Синтез стекол осуществлялся в газовой печи периодического действия при температуре  $1500 \pm 20$  °С, по результатам которой установлено, что все стекла характеризуются требуемой степенью осветления и отсутствием непровара. Стекла, включающие 35 и 45 мас. %  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 10 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , имеют голубоватую окраску, для остальных образцов отмечен слабый зеленоватый оттенок. Данный факт связан с наличием в составе стекла ионов  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , изменение соотношения которых обуславливает появление различных оттенков [2].

Для определения кристаллизационной способности опытных стекол была проведена их градиентная термообработка, по результатам которой установлено, что образцы с постоянным содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (10 мас. %) характеризуются отсутствием признаков кристаллизации. Устойчивость стеклообразного состояния снижается с уменьшением количества  $\text{SiO}_2$  с 45 до 25 мас. %.

Температурный коэффициент линейного расширения определяли dilatометрическим методом. Установлено, что данный показатель изменяется в интервале от  $39,4 \cdot 10^{-7}$  до  $59,6 \cdot 10^{-7}$   $\text{K}^{-1}$ . Минимальные значения ТКЛР характерны для стекол, в составах которых  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  составляло больше 1,0.

Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол представлено на рисунке 1.

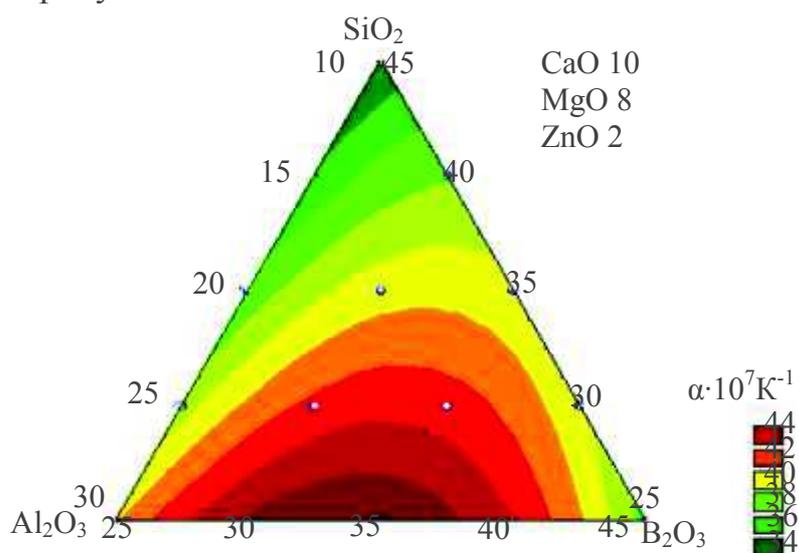


Рисунок 1 – Влияние химического состава на ТКЛР опытных стекол

На кривых зависимости наблюдается экстремум, который, очевидно, обусловлен структурными изменениями в стеклах. Так, в образцах с различным содержанием оксида бора появление максимума наблюдается при различных количествах оксида алюминия. По-видимому, в области 20 мас. %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  изменяется соотношение групп  $[\text{BO}_3]$  и  $[\text{BO}_4]$ , так как первым в четырехкоординированное состояние переходит оксид алюминия.

Как известно, при достаточном количестве щелочных оксидов как алюминий, так и бор могут переходить в четырехкоординированное состояние, образуя группы  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{BO}_4]$ . Такие группы могут встраиваться в структурную сетку, образуя общий алюмоборокремнекислородный каркас. Но если суммарного количества оксидов металлов не хватает для перевода алюминия и бора в четверную координацию, то возникает вопрос, какой из элементов – алюминий или бор – будет в первую очередь осуществлять этот переход. Исходя из соотношения ионных радиусов катионов и анионов ( $r_{\text{B}}/r_{\text{O}} = 0,16$   $r_{\text{Al}}/r_{\text{O}} = 0,412$ ) следует, что для бора более устойчива тройная координация, а для алюминия – четверная. Поэтому в четверную координацию сначала переходит алюминий, а затем – бор. В связи с этим, пока весь алюминий не перейдет в четверную координацию, бор в стекле сохранится в тройной координации [2, 4].

Величина термостойкости опытных стекол изменяется от 250 до 300 °С и определяется содержанием оксида бора.

Температура начала размягчения опытных стекол определялась методом вдавливания металлического стержня. По результатам исследований определено, что данный показатель изменяется в пределах от 680 до 770 °С и зависит от соотношения  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ .

Под упругостью понимают способность тела возвращать первоначальную форму после устранения усилий, вызвавших его деформацию. В зависимости от химического состава модуль упругости опытных стекол изменяется в пределах  $(72-89) \cdot 10^3$  МПа.

Возможность использования термостойких стекол на практике зависит от веса готовых изделий, который определяется показателями их плотности. Определение плотности опытных стекол осуществлялось методом гидростатического взвешивания. По результатам данных исследований установлено, что плотность опытных стекол изменяется в пределах от 2290 до 2376  $\text{кг}/\text{м}^3$ , при этом определяющее влияние на рост данного показателя оказывает оксид кремния. При этом следует отметить, что минимальные значения плотности характерны для стекол, включающих 0,83–0,85  $\text{SiO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$ .

Минимальные показатели плотности характерны образцам с максимальным содержанием  $B_2O_3$  (рисунок 2).

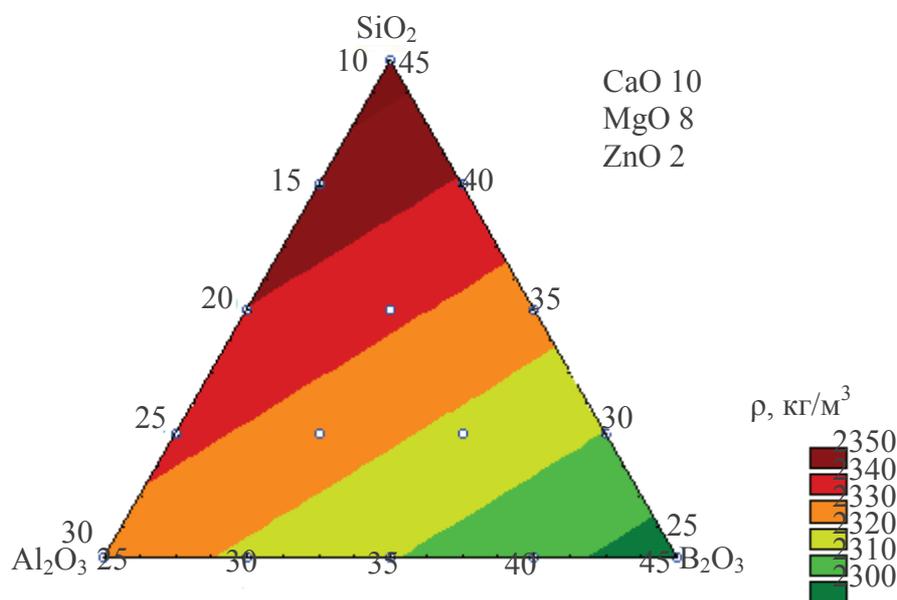


Рисунок 2 – Влияние химического состава на плотность опытных стекол

Предел прочности при растяжении опытных стекол находится в пределах 70–82 МПа. Известно [1], что предел прочности стекла на растяжение в зависимости от химического состава и состояния поверхности составляет 25–100 МПа. Довольно высокие показатели данного предела прочности опытных стекол достигнуты за счет полного отсутствия в составе стекол оксидов щелочных металлов, которые понижают данный показатель.

Таким образом, проведенные исследования физико-химических свойств стекол системы  $RO-Al_2O_3-B_2O_3-SiO_2$  позволили определить область составов стекол, которые могут быть использованы как термостойкие.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гулоян, Ю.А. Технология стекла и стеклоизделий / Ю.А. Гулоян – Владимир: Транзит-ИКС, 2015 – 712 с.
2. Бобкова, Н.М. Химическая технология стекла и ситаллов / Н.М. Бобкова, Л.Ф. Папко – Минск: БГТУ, 2005 – 196 с.
3. Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

УДК 691.434.3

Студ. В. Н. Ничипор

Науч. рук. асс., к.т.н. А. И. Позняк

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАОЛИНИТ-ПИРОФИЛЛИТОВЫХ ПОРОД ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ САНИТАРНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ**

Пирофиллит это уникальный по своим физико-химическим свойствам минерал, который имеет высокую температуру плавления (1740°С), химически стоек, обладает низким коэффициентом термического расширения и высокой теплоемкостью, имеет хорошие диэлектрические свойства. В этой связи минерал имеет техническое назначение в керамической и огнеупорной промышленности, в радиоэлектронике, в изготовлении высококачественных изоляторов, в качестве наполнителей бумаги, пластмасс, резины, инсектицидов.

Пирофиллитовая минерализация в Беларуси связана с песчано-глинистыми отложениями (каолиновая толща) бобриковского горизонта визейского яруса нижнего карбона. В площадном отношении пирофиллитсодержащие отложения каолиновой толщи распространены вдоль южного борта Припятского прогиба по границе с Украинским кристаллическим щитом и образуют обширную субширотную зону пирофиллит-каолинитовой минерализации от сел Боровое – Данилевичи Лельчицкого района на западе и далее на восток до г. Наровля Гомельской области. Наиболее перспективным является Лельчицкий участок, расположенный на юго-западе Гомельской области в Лельчицком районе. Пирофиллит-каолинитовые породы имеют пластовую или пластово-линзовидную форму залегания и образуют в пределах продуктивной толщи от одного до восьми пластов среди песчано-алевритовых отложений. Глубины залегания составляют от 80 до 350 и более метров. Мощность отдельных пластов составляет 0,3-5,2 м, суммарная мощность пластов по скважинам изменяется от 1,4 до 10,7 м, в среднем составляет 8,7 м. Подсчет ресурсов составил около 4 млрд. на руду и 1 млрд. тонн на чистый пирофиллит.

Целью работы является разработка составов масс для получения санитарных керамических изделий с использованием каолинит-пирофиллитовых пород. Актуальность проведения исследований обусловлена необходимостью вовлечения в производство местных сырьевых ресурсов взамен импортируемых. К наиболее перспективным материалам в производстве санитарной керамики относится каолинит-пирофиллитовые породы.

В качестве исходных компонентов при синтезе образцов изделий выбраны следующие компоненты: огнеупорная глина марки Гранитик-Веско (Украина), глина марки Штефан-Шмидт (Германия), каолин просяновский марки КС-1(Украина), кварцевый песок марки ВС-050-1 Гомельского ГОКа, полевои шпат вишневогорский марки ПШС-0,02-21 (Россия), пиррофиллит-каолинитовая порода (Гомельская область, Лельчицкий район), химический состав которых приведен в таблице.

Таблица. Усредненный химический состав сырьевых компонентов

| Компонент                       | Содержание оксидов, % |                                |                                |      |      |                  |      |                  |                   |      |
|---------------------------------|-----------------------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|------|------------------|-------------------|------|
|                                 | SiO <sub>2</sub>      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | FeO  | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MgO  | K <sub>2</sub> O | Na <sub>2</sub> O | ППП  |
| Глина Штефан-Шмидт              | 58,27                 | 28,62                          | –                              | –    | 0,15 | 1,57             | 0,21 | 2,13             | 0,02              | 9,03 |
| Глина Гранитик-Веско            | 68,71                 | 23,73                          | 1,05                           | –    | 0,06 | –                | 1,27 | 1,77             | 0,43              | 2,98 |
| Каолин                          | 49,3                  | 38,5                           | 1,07                           | –    | 0,16 | 0,2              | 0,07 | 0,5              | –                 | 10,2 |
| Полевой шпат                    | 60,15                 | 21,82                          | 0,28                           | –    | 0,68 | –                | 0,48 | 7,85             | 7,71              | 1,03 |
| Кварцевый песок                 | 99,1                  | –                              | 0,06                           | –    | –    | –                | –    | –                | –                 | 0,84 |
| Пиррофиллит-каолинитовая порода | 73,8                  | 23,62                          | –                              | 1,02 | –    | 1,56             | –    | –                | –                 | –    |

Исследуемые пиррофиллит-каолинитовые пробы представлены Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 26,14–32,26 % и SiO<sub>2</sub> 63,11–72,79 %; в небольших количествах присутствуют оксиды TiO<sub>2</sub> 1,07–1,92 %; содержание оксидов железа в пересчете на FeO составляет 1,99–2,80 % и K<sub>2</sub>O в количестве, не превышающем 0,76 %. Рентгеноструктурным анализом фиксируются рефлексы 9,11–9,12Å; 3,06Å, что также подтверждает наличие пиррофиллита петрографическими исследованиями.

Значения водопоглощения образцов санитарных керамических изделий, обожженных при температуре 1200°C, составляют 4,8–7,7 %, закономерно снижаясь с повышением температуры до 1220°C – 1,5–4,5 %. Показатели открытой пористости образцов находятся в следующих пределах: для изделий, обожженных при 1200°C их значения составляют 14,8–20,8%, при температуре обжига 1220°C значения снижаются до 5,0–11,1%. Значения водопоглощения незначительно возрастают с увеличением содержания породы, введенной взамен каолина. Это связано с присутствием кварца в составе породы. Как известно, спекание санитарных керамических изделий осуществляется по жидкофазному механизму. Термодинамическим условием эффек-

тивного жидкофазного спекания является стремление многокомпонентной системы к минимуму свободной поверхностной энергии. В присутствии жидкой фазы при определенных условиях облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка и формируется малопористая структура. При жидкофазном спекании в порошковом теле возникает своего рода капиллярная система (размеры частиц порошка соизмеримы с поперечными размерами поровых каналов), состоящая из твердой, жидкой и газообразной фаз.

Появление жидкой фазы при нагревании связано с расплавлением более легкоплавких компонентов спекаемого материала (преимущественно полевого шпата), а также с «контактным» плавлением, когда жидкая фаза возникает при температуре, более низкой, чем температура плавления указанных составляющих порошкового тела. При этом механизм спекания с участием жидкой фазы зависит от характера диаграммы состояния соответствующей системы компонентов. На основе химического состава сырьевых композиций спекание образцов протекает в системе  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--}(\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O})$ . Содержание оксидов щелочных металлов практически не изменяется в составах масс, в связи с этим количество и скорость образования жидкой фазы определяется содержанием оксидов кремния и алюминия. При введении породы суммарное содержание кварца увеличивается, что снижает спекаемость массы и, соответственно, приводит к повышению водопоглощения синтезированных образцов. С повышением температуры обжига значения водопоглощения существенно снижаются, что обусловлено увеличением количества расплава в структуре черепка.

При повышении температуры до  $1200\text{--}1220^\circ\text{C}$  количество жидкой фазы заметно увеличивается в результате ее взаимодействия с ранее образовавшимися метакаолинитом, первичным муллитом и аморфным кремнеземом. В результате чего в материале наблюдается непрерывное увеличение содержания муллита. Это обусловлено, с одной стороны, увеличением числа и размеров кристаллов первичного муллита, а с другой, пересыщением жидкой фазы, приводящим к частичной кристаллизации из нее вторичного муллита. Кроме того, в том же температурном интервале продолжается растворение зерен кварца. К моменту завершения обжига материал состоит из жидкой фазы (образующей при охлаждении стекловидную фазу), муллита, остатков нерастворившихся зерен кварца и пор. При введении породы химический состав черепка изменяется в сторону увеличения содержания  $\text{SiO}_2$  и снижения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Это приводит к уменьшению количества муллита, поскольку стехиометрически для образования муллита благоприятным является повышение содержания оксида алюминия.

УДК 666.7

Студ. В.Г. Мешкова (Силиванькова)

Науч. рук.ст. препод., к.т.н. Р.Ю. Попов  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОИЗВОДСТВА ИЗНОСОСТОЙКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Износостойкие материалы играют важную роль в жизни людей – это элементы различных станков, автомобилей, железнодорожного транспорта и самолетов, кроме того, более широко они применяются в промышленности, где используются помольные агрегаты.

Для измельчения материалов широкое распространение получили шаровые мельницы. Также мельницы используются для тонкого и сверхтонкого сухого и мокрого помола материалов разной твердости. Принцип их действия состоит в измельчении сырья ударом и частично истиранием свободно падающими мелющими телами во вращающемся барабане. При мокром помоле могут применяться разные агрессивные жидкости (за исключением фосфорной и плавиковой кислот, а также щелочей концентрацией больше 10 мас. %). Шаровые мельницы отличаются большим разнообразием конструкций. В зависимости от конструкции и назначения их можно разделить на две большие группы: непрерывного и периодического действия.

В Республике Беларусь на заводах керамической промышленности применяются в основном барабанные мельницы непрерывного или периодического действия. Материал в них загружается внутрь полого вращающегося барабана, где находятся мелющие тела или мелющие тела и вода (при мокром помоле). Измельчение материала происходит в результате ударов мелющих тел о частицы предварительно измельченного материала и истирания частиц о мелющие тела и внутреннюю поверхность барабана.

Мелющие тела бывают в виде стальных шаров, коротких цилиндров, стальных стержней, двоякоогнутых шаров, кубиков, усеченных конусов и др. Для их изготовления используют различные материалы. Однако наибольшее распространение для изготовления мелющих тел приобрели керамические. Они предотвращают попадание примесей железа в керамическую массу, обладают высокой плотностью, прочностью и стойкостью к истиранию.

К таким материалам относятся, например, высокоглиноземистые корундовые и циркониевые. В качестве мелющих тел в производстве тонкой керамики используются фарфоровые шары или урали-

товые цилиндры, а также изделия из ультрафарфора. Данные изделия имеют широкое применение в различных отраслях промышленности для тонкого помола компонентов масс в шаровых мельницах, в производствах керамики, а также в других производствах по изготовлению технической продукции. Большинство методов изготовления мелющих тел с высокой плотностью рассчитаны на температуру обжига 1400 – 1700 °С. Это предусматривает использование высокотемпературных печей и повышенный расход электроэнергии и газа. При разработке технологии получения высокоглиноземистых керамических материалов, в том числе и мелющих тел, большое влияние уделяется снижению температуры обжига. Этого можно достичь путем введения различных добавок. Наиболее эффективны добавки, которые в процессе обжига вызывают появление жидкой фазы, однако могут несколько ухудшать механические свойства керамики.

В качестве сырьевых материалов в работе использовались, мас. %: технический глинозем или гиббсит – 70–80; глина огнеупорная Боровичская – 5–15; бентонит – до 3 %, кроме того использовались – доломит, волластонит, мел, тальк. Общее содержание  $Al_2O_3$  в массе составляло – 50–85 %.

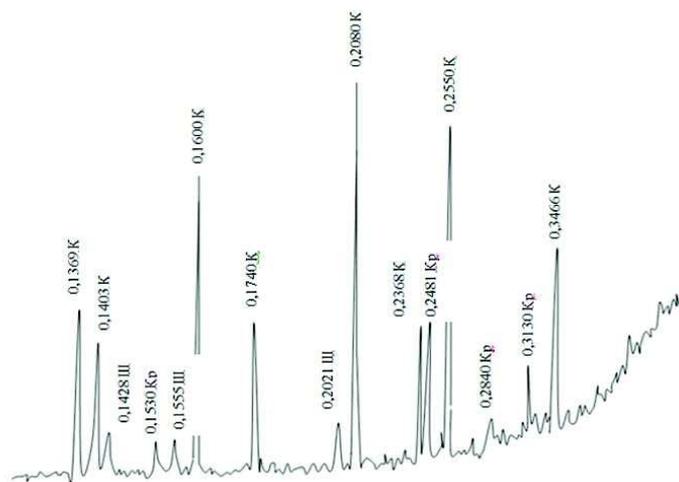
Образцы получались по классической полусухой технологии: предварительно высушенные и измельченные (до прохождения через сито №1) сырьевые материалы дозировались, согласно рецептуре, смешивались, измельчались в шаровой мельнице в течение 12 ч. Керамическая масса увлажнялась до влажности 6–9 %, вылеживалась в течение суток, прессовалась под давлением 35–40 МПа. Образцы обжигались в интервале температур – 1100–1500 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Отмечается, что с повышением температуры обжига интенсифицируются процессы спекания массы, активизируются процессы фазообразования, что приводит к увеличению плотности и прочности керамического черепка, снижению водопоглощения.

Наилучшим образом зарекомендовали себя составы, включающие в качестве глиноземсодержащего сырья гиббсит – уже при температуре обжига 1450 °С образцы характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение – 5–7 %, кажущая плотность – выше 2500 кг/м<sup>3</sup>, ТКЛР –  $(4,7–5,8) \cdot 10^{-7} K^{-1}$ , прочность при сжатии – 90–98 МПа, твердость по шкале Мооса – 8,0–8,5.

Высокие значения механической прочности обеспечиваются необходимым фазовым составом синтезированной керамики. Так, например, образцы, обожженные при температуре 1450 °С, характеризовались следующими кристаллическими фазами: корунд, кристобалит,

шпинель (рисунок 1). При использовании волластонита, мела в составе исходных композиций фиксировался диопсид, а при введении талька наблюдалось увеличение содержания шпинели в продуктах реакции. Как показывает анализ дилатометрических исследований и результатов рентгенофазового анализа, значения температурного коэффициента линейного расширения образцов несколько повышены, что может объясняться наличием кристобалита в синтезированном материале.



К – корунд, Кр – кристобалит; Ш – шпинель ( $MgAl_2O_4$ );

**Рисунок 1 – Рентгенограмма образцов, обожженных при 1450 °С на основе гиббсита**

Оптическая микроскопия поверхности излома образцов, приведенная на рисунке 2, свидетельствует об однородности микроструктуры.



**Рисунок 2 – Оптическая микроскопия поверхности излома образцов керамики, обожженных при 1450 °С на основе гиббсита (×100)**

В материале фиксируются незначительные окрашенные области, по-нашему мнению, объясняемые наличием гематита, однако, на рентгенограммах не фиксируемых, ввиду малого содержания  $Fe_2O_3$  в сырье.

УДК 662.998

Студ. Я.П. Васечко

Науч. рук. доц. к.т.н. И.М. Терещенко  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ**

К конкурирующим неорганическим видам теплоизоляционных материалов можно отнести ячеистые бетоны, керамзит, пеностекло и изделия из стеклянного и минерального волокна.

Пеностекло при теплопроводности, равной теплопроводности лучших теплоизоляционных материалов, превосходит их по ряду других показателей. Пеностекло влагонепроницаемо, обладает высокой механической прочностью, не горит и удовлетворяет высоким санитарно-гигиеническим требованиям; биологически стойко – не гниет и не плесневеет. Средняя плотность различных видов пеностекла колеблется от 160–180 до 200–300 кг/м<sup>3</sup>[1].

Однако идею получения вспененных теплоизоляционных материалов на основе промышленного стеклобоя в настоящее время нельзя считать актуальной в связи с издержками технологии и достаточно высокой стоимостью полученной продукции[2].

Напротив, перспективным направлением является получение материалов с ячеистой структурой по новой одностадийной технологии, включающей взаимодействие аморфного природного либо техногенного сырья с активным щелочным компонентом. Получаемые в ходе синтеза щелочные полисиликаты типа  $R_2O \cdot nSiO_2 \cdot mH_2O$  обладают способностью вспениваться при нагреве с образованием твердых неорганических материалов с тонкопористой ячеистой структурой.

В качестве базового сырья для получения вспененных неорганических материалов в данной работе выбран трепел месторождения «Стальное» Хотимского района Могилевской области. В качестве активного реагента опытных смесей использовался, едкий натр, который способен при низких температурах взаимодействовать с аморфным  $SiO_2$  с образованием гидратированных полисиликатов. Третьим, вспомогательным компонентом смеси является углеродсодержащая вспенивающая добавка, усиливающая процесс вспенивания.

В качестве основного сырья была взята проба трепела, а именно унос продуктов измельчения трепела в существующей технологии производства корма для животных на основе трепела, производимого

предприятием ОДО «Трепел – М». Химический состав пробы был определен методом флуоресцентного рентгеноспектрального анализа, мас. %:  $\text{CO}_2$  – 12,7;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,19;  $\text{MgO}$  – 1,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 7,4;  $\text{SiO}_2$  – 59,4;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 0,14;  $\text{SO}_3$  – 0,29;  $\text{K}_2\text{O}$  – 1,7;  $\text{CaO}$  – 14,1;  $\text{TiO}_2$  – 0,37;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 0,01;  $\text{MnO}$  – 0,02;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 2,4;  $\text{NiO}$  – 0,006;  $\text{CuO}$  – 0,01;  $\text{ZnO}$  – 0,008;  $\text{Rb}_2\text{O}$  – 0,006;  $\text{SrO}$  – 0,06;  $\text{ZrO}_2$  – 0,026;  $\text{MoO}_3$  – 0,003;  $\text{BaO}$  – 0,05;  $\text{WO}_3$  – 0,017.

Минералогический состав трепела пробы № 2 представлен глинистым веществом, кальцитом и свободным кремнеземом. В пробе имеется кремнезем в несвязанном виде – 47%, причем доля аморфного  $\text{SiO}_2$  составляет 26%.

Основными технологическими параметрами при получении вспененных материалов являются: состав шихты, дисперсность трепела, температура и продолжительность термической обработки, вид вспенивающей добавки.

Насыпная плотность является основной характеристикой, определяющей теплопроводность и механическую прочность получаемых в виде гранул вспененных материалов. По мере уменьшения плотности как теплопроводность, так и механическая прочность уменьшаются.

На ранних этапах исследований были получены вспененные материалы со значением насыпной плотности  $240 \text{ кг/м}^3$  на основе смеси, содержащей 20 %  $\text{NaOH}$ . В настоящей работе был оптимизирован состав опытных масс, с целью снижения содержания  $\text{NaOH}$  и устранения стекловидной толстой корки на поверхности гранул.

Для определения оптимального количества гидроксида натрия были подготовлены 7 смесей на основе трепела, подготовленные по следующей технологии: точно отвешенное количество трепела смешивалось с подготовленным раствором щелочи и вспенивающей добавкой.

Полученную массу подогревали на песчаной бане в течение 10 мин, для ускорения синтеза гидросиликатов.

Из полученной массы формовались гранулы, подобные кубикам.

Термообработка образцов проводилась в муфельной печи в интервале температур  $950\text{--}1125 \text{ }^\circ\text{C}$ . Образцы вносились в предварительно нагретую печь и выдерживались в течение 10 минут. Содержание щелочи снижалось от 20 до 7%. Содержание вспенивающей добавки – глицерина сохранялось постоянным на уровне 1%. Влажность шихты составляла 20%. На полученных образцах определялась насыпная плотность.

Полученные результаты после термической обработки представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Насыпная плотность вспененного продукта при содержании едкого натра 8 % и различных температурах вспенивания**

| № образца | Температуры обработки первичных гранул, °С | Насыпная плотность, кг/м <sup>3</sup> |
|-----------|--|---------------------------------------|
| 1         | 1000                                       | 500                                   |
| 2         | 1025                                       | 410                                   |
| 3         | 1050                                       | 280                                   |
| 4         | 1075                                       | 210                                   |
| 5         | 1100                                       | 196                                   |
| 6         | 1125                                       | 180                                   |
| 7         | 1150                                       | 190                                   |

На основе проведенных экспериментов в качестве оптимального принят состав, включающий, мас. %: 8 NaOH, 92 трепела, 1 глицерина.

При термической обработке гранул было выявлено, что в интервале температур 1075–1125 °С наблюдается вспенивание гранул, при этом минимальное значение насыпной плотности для образца № 6 составило 180 кг/м<sup>3</sup>.

Можно сделать вывод о том, что вспененный продукт оптимального состава обладает наилучшими теплофизическими свойствами. Например, измеренное значение коэффициента теплопроводности составило 0,075 Вт/м·К. Также технология производства характеризуется относительно невысоким энергопотреблением. Следует отметить, что температура синтеза составляет 1125 °С.

Водопоглощение для образцов данного состава составило 0,58–2,25%. Небольшие значения показателя водопоглощения связано с наличием остеклованной корки на поверхности гранул, а также с тем, что в полученном материале преобладает закрытая пористость. Это обстоятельство положительно сказывается на устойчивости материала к воде, морозостойкости. Водостойкость после 1 ч кипячения гранул данного состава находятся в пределах от 0 до 0,3%. Таким образом полученный материал на основе трепела является водостойким материалом, что позволяет предполагать значительно больший срок эксплуатации в сравнении с конкурирующими материалами.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Перспективы развития технологии производства и применения пеностекла / Н.И. Минько [и др.] // Пеностекло – Стекло мира. – 2013. – № 3. – С. 75–76.
2. Демидович, Б. К. Пеностекло / Б.К. Демидович. – Минск: Наука и техника, 1975. – 248 с.

УДК 666.151

Студ. Я.А. Финская

Науч. рук. доц. к.т.н. И.М. Терещенко  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА С ПОНИЖЕННОЙ СЕБЕСТОИМОСТЬЮ**

На сегодняшний день листовое стекло, получаемое по технологии флоат-процесса, является важнейшим продуктом, широко востребуемым в строительстве, транспорте, мебельном производстве и других отраслях. Продукция листового стекла составляет около  $\frac{1}{4}$  части общего производства стекла в мире (по тоннажу). Ежегодно в мире производится более 3,5 млрд. м<sup>2</sup> листового стекла [1].

Основные принципы флоат-технологии заключаются в следующем:

- использование недефицитного природного сырья;
- высокие удельные съемы стекломассы – более 2500 кг/ м<sup>2</sup>·сут, что обусловлено высокотемпературными режимами варки;
- совершенствование составов листовых стекол с целью повышения скорости выработки.

Для изделий массового производства при выборе химического состава стекол следует обеспечить его экономичность с точки зрения затрат на сырьевые материалы, что может быть достигнуто за счет использования отечественных сырьевых материалов, а также снижения в составе шихт количества дефицитных, дорогостоящих материалов.

Современные промышленные составы требуют высокой температуры варки до 1580 °С для получения качественной однородной, не содержащей газовых включений стекломассы. С целью снижения себестоимости и улучшения водостойкости стекол снижается содержание щелочных и, напротив, повышается концентрация щелочноземельных оксидов.

В Республики Беларусь ОАО «Гомельстекло» является единственным производителем листового стекла, при этом предприятие обеспечивает потребность Беларуси в листовом стекле, имея мощность производства более 40 миллионов м<sup>2</sup> полированного листового стекла в год, а также экспортирует его в ближнее и дальнее зарубежье.

Тем не менее, в последнее время предприятие испытывает проблемы, связанные со сбытом и качеством продукции. Остро стоит вопрос о проблеме снижения производственных затрат, и прежде всего стоимости стекольной шихты за счет сокращения в ней доли импортируемого сырья и ориентации на местное стекольное сырье. В на-

стоящее время ОАО «Гомельстекло» экспортирует соду кальцинированную, полевой шпат вишнегорский, техногенный мел «Акрон», причем если ситуацию с содой изменить нельзя, то с полевым шпатом и мелом вполне возможно, и, даже, необходимо, в соответствии с указанной выше тенденцией.

Полевой шпат является источником  $Al_2O_3$ , который повышает вязкость стекольных расплавов, что тормозит протекание процессов стекловарения. В то же время  $Al_2O_3$  повышает термическую и химическую устойчивость, механическую прочность и, что существенно, – устойчивость к кристаллизации стекол, расширяя безопасный интервал формования.

Поэтому, снижая содержание  $Al_2O_3$ , необходимо предусмотреть меры по сохранению уровня полезных характеристик листового стекла.

В качестве компенсации предложено увеличение содержания  $MgO$  в составе проектируемых стекол.

До недавнего времени подобное замещение считалось нецелесообразным, поскольку  $MgO$  вводился в стекло доломитовой мукой ОАО «Доломит» Витебской области, не соответствующей требованиям по гранулометрическому составу, предъявляемых к стекольному сырью и был низкого качества. Однако с пуском на карьере линии по получению доломита стекольного качества, это препятствие устраняется. Поэтому увеличение  $MgO$  становится реальным и не вызовет технологических трудностей.

При проектировании составов стекол было исследовано влияние снижения содержания  $Al_2O_3$  на их свойства, вплоть до полного вывода полевого шпата. Составы опытных стекол приведен в таблице 1, при этом учитывая неизбежное снижение вязкости опытных стекол, а, значит их лучший провар, было снижено содержание  $Na_2O$  на 0,4 % в сравнении с промышленным составом.

**Таблица 1 – Составы опытных стекол**

| № стекла         | Содержание оксидов, мас. % |           |       |       |         |
|------------------|----------------------------|-----------|-------|-------|---------|
|                  | $SiO_2$                    | $Al_2O_3$ | $CaO$ | $MgO$ | $Na_2O$ |
| 1                | 72,7                       | 0,5       | 9,8   | 3,8   | 13,2    |
| 2                | 72,7                       | 0,4       | 9,8   | 3,9   | 13,2    |
| 3                | 72,7                       | 0,3       | 9,8   | 4,0   | 13,2    |
| 4                | 72,7                       | 0,2       | 9,8   | 4,1   | 13,2    |
| 5                | 72,7                       | 0,1       | 9,8   | 4,2   | 13,2    |
| 6                | 72,7                       | 0         | 9,8   | 4,3   | 13,2    |
| 7 (промышленный) | 72,8                       | 1,2       | 9,7   | 2,7   | 13,6    |

Для оценки светопропускания был выбран образец 2. В пересчете на толщину 4 мм оно составило 89,12 % и превышает пропускание промышленного состава на 1,2 %.

Химическую стойкость экспериментальных стекол определяли по количеству пошедшего на титрование 0,01 н HCl. Результаты проведения опыта представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Количество HCl пошедшее на титрование**

| Номер состава стекла | Количества 0,01 н HCl, мл |
|----------------------|---------------------------|
| 1                    | 0,86                      |
| 2                    | 0,94                      |
| 3                    | 1,04                      |
| 4                    | 1,12                      |
| 5                    | 1,2                       |
| 7 (промышленный)     | 0,68                      |

Таким образом, замещение  $Al_2O_3$  на MgO в составе листового стекла, вызывает некоторое ухудшение его химической стойкости, впрочем, не очень значительное.

Здесь уместно заметить, что зерновая проба отражает химическую стойкость стекла в массе, в то время как для листового стекла важнее стойкость его поверхности. С целью ее повышения в технологическом процессе производства флоат-стекла предусмотрена обработка его сернистым газом. Такая операция была произведена в лабораторных условиях. Для этого образец стекла в подвешенном состоянии помещали в термический стакан объемом 300 мл. Для обработки  $SO_2$  использовали разложение вещества  $(NH_4)_2SO_4 \rightarrow NH_3 + SO_2 + H_2O$ . Результаты проведения опыта представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Количество 0,01 н HCl, пошедшего на титрование, мл**

| Образец                               | Количество 0,01 н HCl, пошедшего на титрование, мл |
|---------------------------------------|--|
| Необработанного стекла состава 5      | 1,2  |
| Обработанного стекла состава 5        | 0,55   |
| Необработанного промышленного состава | 0,34   |

Из представленных данных видно, что некоторое снижение химической устойчивости листового стекла из-за снижения содержания  $Al_2O_3$  с избытком компенсируется её ростом в ходе последующей термической обработки, и таким образом, является малозначительным.

Окислительно-восстановительный потенциал оценивался по расчетным коэффициентам основности. Результаты расчета приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Значения коэффициентов основности

| № состава стекла | 1     | 2     | 3     | 4     | 5     | 6     | 7     |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $K_{осн}$        | 0,361 | 0,368 | 0,370 | 0,371 | 0,373 | 0,376 | 0,368 |

Из результатов расчета видно, что коэффициент основности снижается со снижением содержания  $Al_2O_3$  в шихте, таким образом повышается окислительная способность стекломассы, улучшаются условия её варки, а, следовательно, и качество готового изделия.

Для образцов стекол был произведен расчет вязкости по методу М. В. Охотина, а также определены характеристические температуры. Вязкость образца, не содержащего  $Al_2O_3$ , по сравнению с промышленным составом в высокотемпературной области ниже на  $7,44\text{ }^{\circ}C$ , в низкотемпературной – на  $7,46\text{ }^{\circ}C$ . В интервале температур  $550 - 650\text{ }^{\circ}C$  можно сделать вывод, что составы, содержащие большее количество  $Al_2O_3$ , обладают повышенной вязкостью.

На основании полученных характеристических температур можно сделать вывод, что при снижении содержания в шихте оксида алюминия снижается температура варки, верхняя и нижняя температура отжига. Следовательно, затраты на варку таких стекол будут ниже.

Рассчитаны технологические индексы: индекс обрабатываемости – WR, относительная «длина» стекла – WRI, показатель, оценивающий вероятность кристаллизации стекла – DI, относительная скорость работы стеклоформирующей машины – RMS представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Технологические индексы

| Состав | RMS    | WR     | WRI    | DI    |
|--------|--------|--------|--------|-------|
| 1      | 2      | 3      | 4      | 5     |
| 1      | 108,11 | 375,17 | 180,22 | 20,22 |
| 2      | 107,85 | 374,25 | 180,61 | 20,21 |
| 3      | 107,58 | 373,34 | 181,00 | 21,00 |
| 4      | 107,32 | 372,43 | 181,40 | 21,40 |
| 5      | 107,06 | 371,51 | 181,79 | 21,79 |
| 6      | 106,80 | 370,60 | 182,18 | 22,18 |
| 7      | 108,68 | 373,62 | 182,23 | 22,23 |

Из произведенных расчетов можно сделать следующие выводы: для всех составов относительная длина стекла  $WRI > 170$ , причем этот показатель для опытных составов существенно не отличается от показателя для промышленного состава стекла; возможность кристаллизации стекол исключена, так как  $DI > 0$ ; относительная скорость формо-

вания для механизированного формования должна быть  $RMS > 100$ , соответственно, все составы стекол отвечают этому требованию.

Кроме ниже приведенных свойств для листовых стекол важное значение имеют и механические свойства: ТКЛР, плотность, микротвердость. Исследованные значения этих свойств приведены в таблице 6.

**Таблица 6 – Механические свойства испытуемых стекол**

| Состав | ТКЛР ( $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$ ) | Плотность стекол, $kg/m^3$ | Микротвердость, МПа |
|--------|--------------------------------------|----------------------------|---------------------|
|        | экспериментальная                    | экспериментальная          |                     |
| 1      | 86,9                                 | 2480,6                     | 5781                |
| 2      | 85,3                                 | 2489,8                     | 5710                |
| 3      | 85,1                                 | 2498,1                     | 5637                |
| 7      | 86,9                                 | 2472,1                     | 5867                |

Целью снижения содержания  $Al_2O_3$  также является снижение себестоимости составов опытных стекол, что имеет огромное значение для крупнотоннажного производства.

Результаты расчета стоимости шихты, для варки 1 кг стекол представлены в таблице 7.

**Таблица 7 – Стоимость шихты для варки 1 кг листового стекла**

| № состава        | Стоимость шихты, бел.рубль |
|------------------|----------------------------|
| 1                | 125,15                     |
| 2                | 125,19                     |
| 3                | 125,37                     |
| 4                | 125,69                     |
| 5                | 126,34                     |
| 6                | 126,87                     |
| 7 (промышленный) | 127,61                     |

На основании полученных значений стоимости можно сделать следующий вывод: при снижении в шихте содержания полевого шпата с 1,2 % до 0,5 % снижается стоимость шихты на 2,46 бел.рубль. с 1 т. Важно также, что уменьшение содержания  $Al_2O_3$  позволяет снизить содержание  $Na_2O$  в стекле на 0,4 % в сравнении с промышленным составом.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Солинов, Ф.Г. Производство листового стекла / Ф.Г. Солинов. – М.: Стройиздат, 1986. – 288 с.
2. Терещенко, И.М. Технология листового стекла / И.М. Терещенко. – Минск: БГТУ, 2010. – 360 с.

УДК 666.193.2

Студ. Е.Л. Воронкович

Науч. рук.доц., к.т.н. Л.Ф.Папко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БАЗАЛЬТОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА

Широко распространено производство волокнистых теплоизоляционных материалов на основе базальтов по технологии штапельного волокна. В последнее время производители непрерывного волокна осваивают технологию изготовления базальтоволокнистых материалов. Базальтовые волокна обладают высокой исходной прочностью, стойкостью к воздействию агрессивных сред, долговечностью, достаточно высокими электроизоляционными свойствами, являются экологически чистым материалом. Это определяет возможность использования непрерывного базальтового волокна в производстве композиционных материалов, а также теплоизоляционных материалов широкого назначения.

Важное значение в производстве непрерывного базальтового волокна имеет выбор горной породы. По содержанию основных компонентов составы базальтов могут изменяться в следующих пределах, мас. %:  $\text{SiO}_2$  47–55;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  14–18;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{FeO}$  8–15;  $\text{MgO}$  4–7;  $\text{CaO}$  6–12. Снижение содержания  $\text{SiO}_2$  в составе базальтов приводит к снижению вязкости расплава, однако низковязкие расплавы пригодны только для получения штапельного волокна [1].

Целью настоящей работы является исследование свойств расплавов на основе базальтов Марнеульского (Грузия) и Подгорнянского (Украина) месторождений, предназначенных для производства непрерывного волокна одностадийным методом.

В таблице 1 представлены данные по химическому составу образцов базальтов, который определялся на волновом рентгенофлуоресцентном спектрометре Axios.

Таблица 1 – Химический состав базальтов

| Месторождение базальта | Содержание оксидов, мас. % |                |                         |                         |              |              |  | $M_k$ |
|------------------------|----------------------------|----------------|-------------------------|-------------------------|--------------|--------------|--|-------|
|                        | $\text{SiO}_2$             | $\text{TiO}_2$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ | $\text{MgO}$ | $\text{CaO}$ | $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$ |       |
| Марнеульское           | 50,81                      | 1,66           | 16,87                   | 11,13                   | 4,99         | 8,53         | 5,13                                       | 5,01  |
| Подгорнянское          | 52,26                      | 1,20           | 17,32                   | 11,56                   | 4,11         | 8,59         | 4,37                                       | 5,48  |

По результатам термообработки базальтов в электропечи в интервале температур 800–1300 °С температура начала плавления базальта Марнеульского месторождения составляет 1160 °С, базальта

Подгорнянского месторождения – 1190 °С. При термической обработке в пламенной печи температура полного плавления базальтов составляет 1400 °С, однако для достижения химической однородности температура должна быть повышена до 1450–1500 °С при выдержке в течение не менее 2 ч.

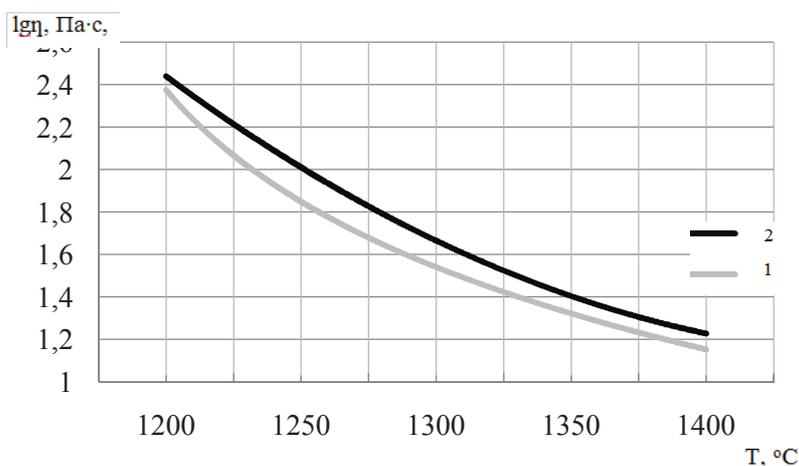
По данным градиентной термообработки базальтовые стекла имеют высокую склонность к кристаллизации: верхняя температура кристаллизации составляет 1260 и 1300 °С соответственно для стекол на основе базальтов Марнеульского и Подгорнянского месторождений, при этом имеется широкий температурный интервал объемной кристаллизации.

Для определения вязкостных характеристик базальтовых расплавов использована предложенная в работе [2] математическая модель, которая обеспечивает хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных. Уравнение регрессии имеет следующий вид:

$$\eta = 3,62(\text{SiO}_2)^{3,07}(\text{Al}_2\text{O}_3)^{-0,16}(\text{CaO})^{-0,4}(\text{FeO}+\text{Fe}_2\text{O}_3)^{1,34}(\text{M}_k)^{1,25}(T-1100)^{-2,58},$$

где  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ ,  $\text{CaO}$  – содержание компонентов, мас.%;  $\text{M}_k$  – модуль кислотности,  $T$  – температура расплава, °С.

На рисунке представлена температурная зависимость  $\lg\eta$  базальтовых расплавов.



**Рисунок – Температурная зависимость вязкости расплавов на основе базальтов Марнеульского (1) и Подгорнянского (2) месторождений**

Температурный интервал формования непрерывного волокна ограничен верхней температурой кристаллизации. Показатели  $\lg\eta$  расплава на основе базальта Подгорнянского месторождения в интервале температур 1300–1350 °С составляют 1,47–1,63. Для расплава на основе базальта Марнеульского месторождения такие показатели вязкости достигаются при температуре 1260–1310 °С. Следовательно,

температура выработки непрерывного волокна при использовании базальта Марнеульского месторождения должна быть на 40 °С ниже.

Для регулирования технологических и физико-химических свойств базальтовых стекол проводилась подшихтовка базальтов такими материалами, как мел, борат кальция и доломит в количестве 5–20 мас.ч. на 100 мас.ч. базальта. В таблице 2 приведены результаты определения показателей химической стойкости стекол, полученных на основе базальта Подгорнянского месторождения. Введение модифицирующих добавок приводит к снижению показателей химической стойкости базальтовых стекол, особенно для стекол на основе композиций базальт – мел и базальт – доломит.

**Таблица 2 – Химическая устойчивость стекол на основе базальта**

| Состав композиции     | Водостойкость, кол-во 0,01н р-раHCl, мл/г | Потери массы, %, при обработке 1н р-ром HCl | Потери массы, %, при обработке 1н р-ром NaOH |
|-----------------------|---|---|--|
| Базальт               | 0,1                                       | 0,95  | 1,06   |
| Базальт–мел           | 0,15                                      | 1,15  | 1,27   |
| Базальт–борат кальция | 0,15                                      | 1,02  | 1,26   |
| Базальт–доломит       | 0,2                                       | 1,60  | 1,30   |

Установлено, что введение модифицирующих компонентов приводит к снижению вязкости базальтовых расплавов. По влиянию на технологические свойства оптимальным является использование бората кальция, поскольку наряду со снижением вязкости снижается также верхняя температура кристаллизации, что позволяет снизить температуру выработки на 40–50°С.

Таким образом, использование базальта Марнеульского месторождения, а также подшихтовка базальтов борсодержащими компонентами обуславливает снижение температуры формования волокна и, как следствие, снижение энергозатрат при формовании и увеличение срока службы фильерных питателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Джигирис, Д.Д. Основы производства базальтовых волокон и изделий / Д.Д. Джигирис, М.Ф. Махова. – М.: Теплоэнергетик, 2002. – 412 с.

2 Татаринцева, О.С. Зависимость вязкости базальтовых расплавов от химического состава исходного минерального сырья / О.С. Татаринцева, Н.Н. Ходакова, Т.К. Углова // Стекло и керамика. – 2011. – №10. – С.11–14.

УДК 666.9-127

Магистрант Е. Е. Урбанович

Науч. рук. доц. к.т.н. И.М. Терещенко  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМОВАННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ ГРАНУЛИРОВАННОГО ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОГО МАТЕРИАЛА И СИЛИКАТНЫХ СВЯЗУЮЩИХ**

В течение длительного времени эталоном среди теплоизоляционных материалов являлось пеностекло, обладающее комплексом важных свойств: низкая теплопроводность ( $\lambda=0,04 - 0,09$  Вт/(м·К)), и плотность ( $\rho= 140 - 200$  кг/м<sup>3</sup>), достаточная механическая прочность ( $\sigma= 0,5 - 1,0$  МПа), химическая и биологическая стойкость, негорючесть, экологическая безопасность, практически неограниченный срок службы, широкий диапазон температуры эксплуатации ( $-200..600$  °С). Однако этот вид теплоизоляторов, производимых по классической порошковой технологии, так и не стал материалом широкого потребления из-за высокой затратности производственного цикла. Основными недостатками порошковой технологии является жесткая привязка к сырью – стеклу определенного химического состава, необходимость его тонкого измельчения, использование дорогостоящих форм из жаростойкой стали. Сложный режим вспенивания и длительный отжиг приводят к значительным затратам энергоресурсов. В итоге стоимость 1 м<sup>3</sup> блочного стекла начинается от 300 у. е. Несколько лучшие результаты в производстве гранулированного пеностекла – от 100 у. е. (что сильно проигрывает другим теплоизоляционным материалам, таким как волокнистые и органополимерные материалы).

В итоге, при анализе ситуации, сложившейся в производстве пеностекла напрашивается вывод о бесперспективности использования специально сваренного стекла либо собранного у населения боя промышленного стекла для декларируемых целей. Действительно, разработанные и используемые технологии не могут быть отнесены к продвинутым в силу их иррациональности: стекло вначале варят при высокой температуре, удаляя большие количества газов, после чего его измельчают, вводят газообразователи и вновь подвергают термобработке.

Кроме того, стекломой практически полностью рециркулируется в современных технологиях получения изделий из стекла и рассчитывать на него как на надежный вид сырья для производства пеностекла, вероятно, опрометчиво.

Так что же, следует считать, что стекло потеряло свою значимость, как основа для производства теплоизоляционных материалов? Нет, не стекло, а существующие технологии его получения и переработки. Только принципиальные изменения существующих технологий, создание новых базирующихся на процессах, протекающих в тонкодисперсных силикатных смесях, позволяют сделать производство стекловидных ячеистых материал высокорентабельным, получить их новые виды, востребованные на рынке.

Разработками в области «золь-гель» процесса[1], а также работами по получению стекол химическим синтезом из суспензий[2] показано, что стеклообразование может протекать в области температур (750–800 °С) вместо традиционной (1400–1450 °С) при условии использования аморфного кремнеземистого сырья вместо кварцевого песка. При этом температурные области процессов стеклообразования и вспенивания накладываются друг на друга, что создает предпосылки для получения вспененного стекла в ходе одной термической обработки, уходя от процесса высокотемпературной варки стекла.

Так возникла и оформилась идея получения гранулированных материалов по одностадийной технологии низкотемпературного вспенивания[1-3], позволяющей совместить вспенивание полуфабриката парами воды (гидратный механизм) с одновременным его остекловыванием.

На кафедре технологии стекла и керамики БГТУ разработана ресурсо- и энергосберегающая технология получения легких неорганических гранулированных материалов.

Использование отхода производства, отсутствие энергоемких технологических процессов и дорогостоящего оборудования, низкая температура однократной термообработки (менее 500 °С) обеспечивают себестоимость продукта в пределах 50–60 у.е. за 1 м<sup>3</sup> в зависимости от размера гранул. По соотношению цена/качество полученный материал превосходит известные аналоги неорганической природы и конкурентен с пенопластами и стекловолокнистыми материалами, не имея их недостатков.

Как показали наработки, проведенные в последнее время, тепло- и звукоизоляционные гранулированные материалы не являются единственным продуктом, который может быть получен по разработанному технологическому процессу.

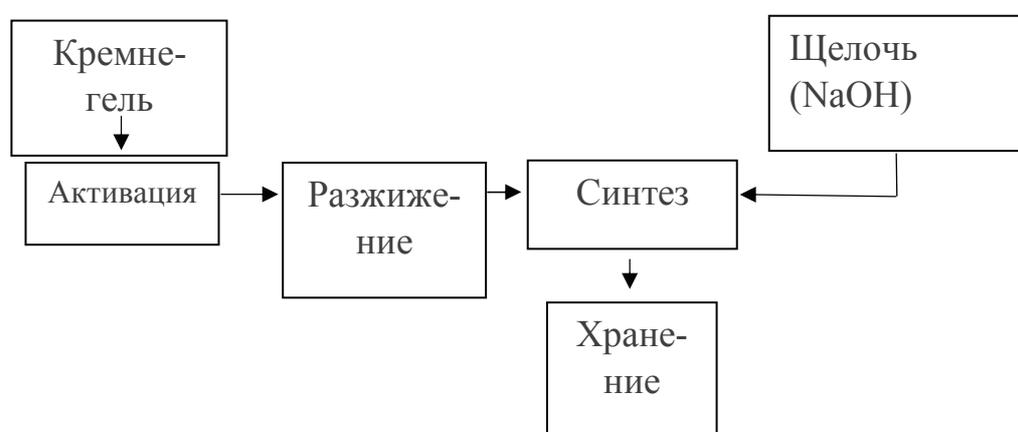
В ходе проводимых экспериментов было установлено, что суспензии гидратированных посиликатов, получаемые на ранних стадиях технологии производства гранулированных материалов обладают вя-

жущими свойствами, из чего вытекает возможность их использования в качестве связующего для гранул.

В связи с этим обстоятельством, был проведен ряд экспериментов по двум направлениям:

- отработка технологических стадий получения силикатных связующих на основе кремнегеля;
- получение формованных изделий на основе предварительно синтезированных легких гранул и связующего.

В ходе исследований по получению связующих отработан технологический процесс, схематически представленный ниже.



**Рисунок 1 – Принципиальная схема получения полисиликатного связующего**

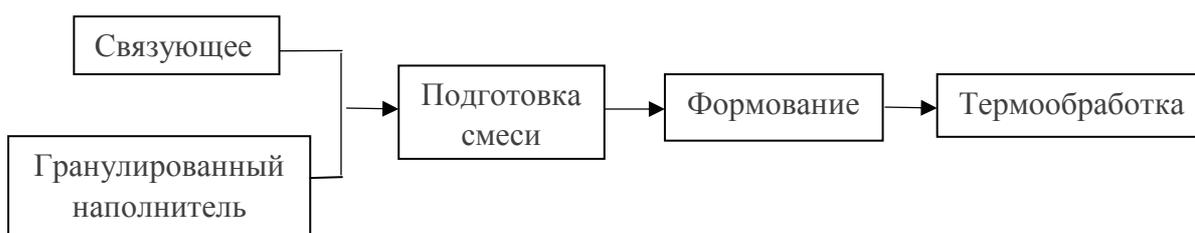
На первых стадиях происходит активация и разжижение кремнегеля, в результате чего повышается его химическая активность. Затем полученная суспензия подается в реактор, куда также вводится активный компонент – NaOH. Далее протекает синтез полисиликатов натрия с заданным силикатным модулем. Контролируются условия синтеза, такие как режимы нагрева и продолжительность каждой стадии синтеза. После завершения синтеза полисиликатное связующее охлаждается и затаривается. Полученное связующее представляет собой густую суспензию желтовато-серого оттенка с pH=11,2 – 11,7; плотностью – 1,35 – 1,5 г/см<sup>3</sup>.

Разработанные составы связующих имеют низкую себестоимость (в 2–2,5 раза ниже чем у жидкого стекла) и использовались для получения формованных материалов на основе предварительно синтезированных гранулированных продуктов. Здесь также уместно заметить, что в соответствии с проведенными расчетами, энергозатраты на производство связующего по разработанной технологии составляют

около 80 кВтч/т, в то время как в производстве жидкого стекла – 420–450 кВтч/т.

Технология получения формованных изделий (блоков, плит) включает в себя стадии подготовки смеси наполнителя и связующего в заданном соотношении, формование в металлических формах, и термическую обработку формовок в электрической печи.

Принципиальная схема получения формованных изделий представлена ниже:



**Рисунок 2 – Принципиальная схема получения формованных изделий**

На полученных образцах определялись плотность, механическая прочность и теплопроводность. Установлено, что плотность полученных изделий практически не зависит от содержания связующего в пределах 5–20 %, но в большей степени – от размера используемых гранул. А водостойкость, определяемая потерями массы при кипячении в течение 1 часа, несколько снижается, варьируясь на уровне 4–7 %.

Полученные результаты показывают, что полисиликатное связующее обеспечивает несколько большую механическую прочность нежели промышленное жидкое стекло, то есть вяжущая способность полученного полисилкатного связующего несколько выше, чем у промышленного жидкого стекла, при прочих равных условиях.

Так же производились исследования по использованию портландцемента для производства формованных изделий, так как стоимость портландцемента в Республике Беларусь значительно снизилась, в следствие перенасыщенности рынка данным продуктом.

В рамках проведенных исследований изготавливались образцы размером 5х5х5 см, которые готовились из суспензии портландцемента марки ГП-500 и гранулированного теплоизоляционного материала. В приготовленную заранее суспензию вводился наполнитель и полученная смесь помещалась в формы, где выстаивалась в течение 1 суток, после чего формовки извлекались и вылеживались в течение 7 суток.

Измерялась плотность полученных изделий, так же проведены испытания на механическую прочность и водостойкость. Плотность образцов увеличивается с увеличением содержания связующего, и

находится в пределах 250–290 кг/м<sup>3</sup>. В ходе испытаний на механическую прочность выяснилось, что она напрямую зависит от массового содержания портландцемента. При содержании связующего в 15 % прочность находится на уровне 1 МПа, что соответствует прочности конструкционно-теплоизоляционных материалов. Так же по итогам испытаний образцов на водостойкость, которая определялась по потерям массы при кипячении в течение 1 часа было установлено, что потери массы формованных изделий составили 1,5–2 %.

Резюмируя сказанное выше, можно утверждать, что в рамках рассматриваемой технологии может быть организована комплексная переработка техногенного отхода кислотной обработки фосфатных руд в легкий гранулированный материал, а также получение дешевых силикатных связующих, имеющих самостоятельное значение, и что немало важно производство формованных тепло- либо звукоизоляционных изделий на основе получаемых продуктов. Последнее обстоятельство существенно расширяет область применения материалов, например, для теплоизоляции высокотемпературного оборудования (котлов, теплообменников, паропроводов и др.), для производства звукоизолирующих панелей в домостроении и т.д. Все это возможно вследствие хороших технико-эксплуатационных характеристик получаемых изделий. Также можно сделать вывод, что в существующих рыночных условиях, использование портландцемента в качестве связующего для формованных изделий является целесообразным, так как полученные изделия характеризуются достаточно высокими значениями механической прочности и водостойкости при низкой кажущейся плотности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Получение гранулированных теплоизоляционных материалов на основе кремнегеля/Терещенко И.М. [и др.] // Строительные материалы. –2016 г. –№7. – С. 45–48.
2. Никифоров, Е.А. Одностадийная технология вспенивания / Е. А. Никифоров // Огнеупоры и строительная керамика. –2000 г. – №8. – С. 42–43
3. Мелконян Г.С. Гидротермальный способ приготовления комплексного стекольного сырья на основе горных пород и продуктов их переработки // Ереван: Айастан. – 1977. – 240 с.

УДК 666.112.7

Магистрант Д.Н. Хвесеня

Науч. рук. доц. к.т.н. И.М. Терещенко  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ФЛАКОНОВ ИЗ СТЕКЛОТРУБКИ С МОДИФИЦИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

В настоящее время эксплуатационные свойства стеклоизделий улучшают различными способами: закалкой в воздушной и жидких средах, нанесением различного рода защитных покрытий, ионным обменом, травлением, выщелачиванием газовыми реагентами и другими. В некоторых случаях совмещают несколько способов. Одним из самых простых методов улучшения свойств поверхности стекла, по нашему мнению, является термохимическая обработка стеклоизделий газовыми реагентами на стадии формования или отжига.

Среди различных способов улучшения эксплуатационных свойств стеклоизделий особое значение имеет метод термохимической обработки поверхности стекла газовыми реагентами. Он дает возможность в несколько раз повысить химическую стойкость поверхности стекла и на 15–20 % увеличить механическую прочность.

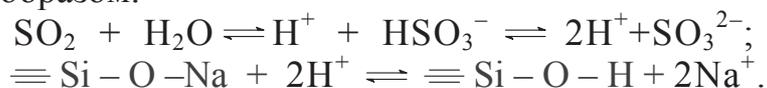
Существует большое число работ [1–6], в которых предлагается использовать для термохимической обработки стеклянной тары реагенты различного назначения и состава. Реагенты можно условно разделить на две большие группы.

К первой группе относятся вещества, действие которых основано на связывании ионов натрия на поверхности стекла в виде солей. Налет солей непосредственно после обработки необходимо удалять путем промывания тары в воде, так как он является гидрофильным и ухудшает качество изделий в процессе хранения. Эту группу реагентов составляют оксиды серы, азота, галогенводороды, их смеси и продукты пиролиза галоген- и серосодержащих углеводородов [1,2], а также ряд солей.

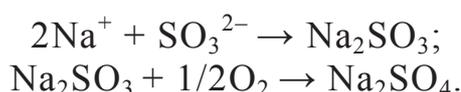
Во вторую группу реагентов входят вещества, которые при взаимодействии со стеклом блокируют поверхностные ионообменные центры, повышая тем самым его химическую устойчивость. В этой группе реагентов следует отметить пары аммиака и продукты термических превращений углеводородов [3,4], а также некоторые кремнийорганические соединения и вещества, при пиролизе которых образуются оксидно-металлические покрытия [5, 6].

Механизм химического взаимодействия стекла с газами представлен Шараговым В.А. [7] следующим образом:

– на первой стадии выщелачивания стекла влажным сернистым газом происходит ионный обмен  $\text{Na}^+ \rightleftharpoons \text{H}^+$ , который можно представить таким образом:



– затем образуется сульфит натрия, легко окисляющийся в сульфат:

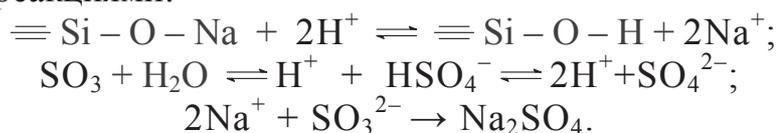


Параллельно проходит процесс конденсации, сопровождающийся уплотнением поверхностного слоя и сокращением разрывов кремнекислородного каркаса на поверхности стекла.

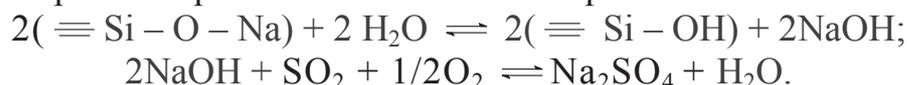
Так как в газовой среде присутствует кислород, то  $\text{SO}_2$  частично превращается в  $\text{SO}_3$  по реакции:



Триоксид серы реагирует со стеклом активнее, чем сернистый газ. Образование  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при взаимодействии стекла с  $\text{SO}_3$  выражается следующими реакциями:

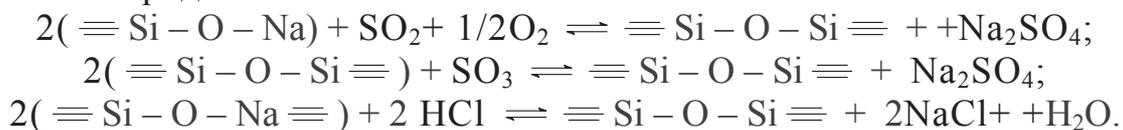


Роль воды на первой стадии взаимодействия стекла с диоксидом серы при температуре ниже  $450^\circ\text{C}$  сводится к образованию свободной щелочи, которая быстро связывается газовым реагентом:



Аналогично представляется процесс выщелачивания стекла хлоридом водорода.

Уравнения реакций стекла с обезвоженными  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  и  $\text{HCl}$  можно представить так:



Улучшить свойства поверхности стекла возможно также термохимической обработкой фторсодержащими газовыми реагентами (фреонами).

Однако внедрение метода модификации поверхности стеклоизделий газами связано с необходимостью использовать довольно сложное оборудование для точной дозировки реагента и своевременной подачи его внутрь полого изделия. Данные операции практически

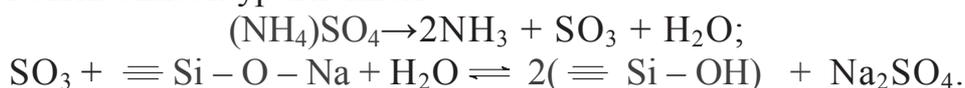
невозможно реализовать на весьма компактных линиях по формованию и отжигу флаконов.

Более простое решение, позволяющее обойтись без дозировки газов, заключается в применении твердых веществ, которые при высокой температуре разлагаются с выделением кислых газов [8].

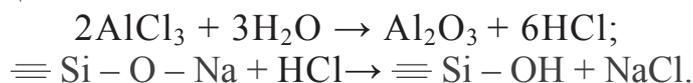
Наилучшие результаты по улучшению химической устойчивости флаконов из медицинского стекла получаются при использовании для обработки железо- и алюмоаммиачных квасцов  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Количество соли для обработки одного стеклоизделия зависит в основном от его вместимости и составляет 0,05–5,0 г.

Таким образом, для выщелачивания стеклянной тары можно применять не только газы, но и легкоразлагающиеся твердые соединения или вещества, при сжигании которых образуются кислые газы.

Химизм этого процесса в случае обработки сульфатом аммония может быть описан уравнением:



При использовании хлорида алюминия происходит следующая реакция:



При этом  $\text{Al}_2\text{O}_3$  остается на дне изделия и легко смывается.

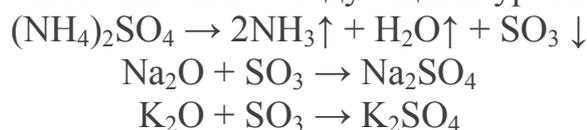
Более простое решение, позволяющее обойтись без дозировки газов, заключается в применении твердых веществ, которые при высокой температуре разлагаются с выделением кислых газов. Однако данный способ имеет и недостатки. Прежде всего это снижение выхода готовой продукции из-за растрескивания обработанной тары. Происходит это в результате того, что процесс пиролиза соединений аммония протекает при значительном поглощении теплоты и гранулы, локализованные в определенном месте на дне стеклоизделия, переохлаждают этот участок стекла и приводят к его разрушению. Вторым недостатком является сложность автоматизации процесса подачи гигроскопических слипающихся гранул внутрь стеклянного изделия.

Указанные недостатки можно устранить, если вместо гранул использовать растворы солей аммония [7]. Попадая внутрь стеклоизделия, жидкость испаряется и быстро перекачивается по дну. В результате локального переохлаждения не происходит.

Были проведены исследования [9] процесса термохимической обработки медицинских флаконов реагентными растворами, состоящими из соли аммония и дистиллированной воды. В результате испы-

таний стеклянной тары, обработанной 5 % реagentными растворами, установлено, что термохимическая обработка дает возможность более чем в 4 раза повысить химическую стойкость стеклянной тары. Обработка раствором сульфата аммония приводит к большему повышению химической стойкости (в 3–7 раз) по сравнению с обработкой раствором хлорида аммония (в 3–4 раза). Раствор бикарбоната аммония почти не изменяет химическую стойкость обработанных флаконов.

Предварительная обработка поверхности сформированного и охлажденного полуфабриката (стеклотрубки) раствором  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , например, в солевой ванне исключает растрескивание флаконов, поскольку после обработки раствором соли влагу можно удалять подсушкой. На поверхностях трубки при этом остается налет соли, который в ходе формования и отжига флакона разлагается, выделяя  $\text{SO}_3$ . Полученный кислый газ реагирует с мигрирующими на поверхности в ходе нагрева (формование, отжиг) слабо связанными в структуре стекла щелочными оксидами ( $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) Процесс термохимической обработки может быть описан по следующими уравнениям:



В итоге на поверхности стекла получается тонкий налет образовавшихся солей, который легко удаляется, например, при мойке изделий. В результате удаления щелочных ионов с поверхности стекла имеют место следующие эффекты:

– возрастание механической прочности изделий за счет повышения степени полимеризации кремнекислородного каркаса стекла (на 15–20 %);

– рост химической стойкости стекла, поскольку именно в ходе термохимической обработки происходит удаление образовавшихся щелочных металлов с поверхности изделия, щелочные ионы переходят в растворы медикаментов (содержимое флаконов), вызывая их деградацию.

Для предотвращения осыпания соли с поверхности трубки в ее раствор следует ввести клеящую добавку, например, ПВС (поливиниловый спирт).

1. Термохимическая обработка медицинских изделий сульфатом аммония является эффективным и не требующим сложного оборудования способом повышения их водостойчивости.

2. В настоящее время отсутствуют промышленная технология обработки медицинских изделий  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

В ходе экспериментальной работы предложен способ, заключающийся в обработке медицинских изделий растворами солей, способных разлагаться при высоких температурах с выделением, например, кислых газов. Причем технологическую стадию модифицирования поверхности стекла следует вынести за пределы поточной линии формования-отжига изделий. Другими словами, следует подвергать термохимической обработке не сформированное изделие, а полуфабрикат – стеклотрубку, что технически достаточно легко реализуемо на вертикальных автоматах типа FLA–35. Результатом термохимической обработки стеклянных трубок является получение изделий с гарантированной химической устойчивостью соответствующей первому гидrolитическому классу.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А.с.1058916 СССР, МКИ С03С 23/00. Способ повышения химической стойкости стеклянных изделий/ Вас.А. Шарагов, И.Н. Яцишин, А.В. Кирилук, Вик.А. Шарагов. – № 3425233/29–33; заявл. 16.04.82; опубл. 07.12.83, Бюл № 45. – 3с.
2. А.с.1113367 СССР, МКИ С03С 23/00. Газовый реагент для химической обработки стеклоизделий / И.П. Яцишин, Т.Б. Жеплинский. – № 3747327/29-33; заявл. 04.06.83; опубл. 23.11.85, Бюл № 43. – 3 с.
3. А.с. 1368286СССР, МКИ С03С 23/00. Способ очистки стеклянных ампул/ М.А. Селецкий, Б.И. Соцков. – № 4250825/29-33; заявл. 17.04.87; опубл. 07.04.89, Бюл № 13. – 3 с.
4. А.с. СССР 1138393, МКИ С 03 С 23/00. Способ термохимической обработки полых стеклоизделий /И.Н. Яцишин, Т.Б. Жеплинский, Я.И. Вахула, Е.С. Кутукова, А.С. Рябов, Р.Ё. АгаФонова, Н.Н. Ажимов. – № 4446975/23–33; заявл. 25.04.88; опубл. 05.05.90, Бюл № 11. – 2 с.
5. Воронов, М.Г. Модифицирование поверхности стекла карбофункциональнымиорганилтриацетосиланами / М.Г. Воронов // Ж. прикладной химии. – 1981. – Т. 54. – № 6. – С. 1392–1394.
6. Воробьева, О.В. Механизм образования окисных пленок на стекле / О.В. Воробьева // Стекло и керамика. – 1979. – № 10. – С. 10–11.
- 7.Шарагов, В.А. Химическое взаимодействие поверхности стекла с газами / В.А. Шарагов. – Кишинев: Штиинца, 1988. – 130 с.
8. Жуковская, О.В., Канчиев, З.И., Петровский, Г.Т. и др. // Ж. прикл. Химии. 1980. Т. 53, № 5. С. 97–984.
- 9.А.с. СССР 1564132 ,МКИ С 03 С 23/00. Способ термохимической обработки полых стеклоизделий /И.Н. Яцишин, Т.В. Жеплинский Т.Б, Я.И. Вахула, Е.С. Кутукова, А.С. Рябов, Р.Ё. АгаФонова, Н.Н. Ажимов. – № 4446975/23–33; заявл. 25.04.88; опубл. 05.05.90, Бюл № 11. – 2 с.

УДК 666.322.2

Студ. П.С. Ларионов

Науч. рук. доц., к.т.н. Ю.Г. Павлюкевич  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЛЕНИНДАР»

ОАО «Гомельский горно-обогатительный комбинат», расположенный в поселке Круговец-Калинино Добрушского района Гомельской области производит пески кварцевые ГОСТ 22551–77, марки ВС–030–В, ВС–040–1, ВС–050–1, С–070–1; пески формовочные ГОСТ 2138–91 марки 2К2О2–5016–03; кварц молотый пылевидный марок «А» и «В». Необогащенный кварцевый песок содержит до 4 мас.% глинистых, в связи с чем требуется его обогащение. Обогащение производится с помощью отмучивания и оттирки, в результате чего образуется шлам, содержащий глинистые вещества. Полученный шлам выбрасывается на полигон, где подсыхает и хранится.

Филиал «Гомельский горно-обогатительный комбинат» ОАО «Гомельстекло» обогащает в год приблизительно 800 тыс. т кварцевого песка, при этом объем образуемых хвостов обогащения составляет 32 тыс. т в г. или 87,7 т в сутки. В настоящее время отходы Гомельского горно-обогатительного комбината не используются.

Необогащенный кварцевый песок содержит глинистые минералы, полевые шпаты, оксиды железа (до 0,15 мас. %) и кварцевый песок.

Хвосты обогащения кварцевого песка месторождения «Лениндар» имеют следующий химический состав, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 69,25;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 17,43;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 3,55;  $\text{TiO}_2$  – 1,08;  $\text{CaO}$  – 0,36;  $\text{MgO}$  – 0,54;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,63;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,89; потери при прокаливании – 6,27.

С помощью рентгенофазового анализа (РФА) было установлено, что основными минералами в данных хвостах обогащения являются: микроклин ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ), каолинит ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ),  $\beta$ -кварц ( $\text{SiO}_2$ ), монтмориллонит ( $(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) и гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

Хвосты обогащения кварцевого песка месторождения «Лениндар» имеют светло-коричневую окраску и являются высокопластичными ( $\Pi = 27,4$ ), тугоплавкими ( $T_{\text{пл.}} > 1300$  °С), среднечувствительными к сушке ( $K_{\text{ч}} = 1,42$ ), высокодисперсными (содержание тонкодисперсных частиц 90,33%), среднетемпературного спекания (температура спекания 1100–1150 °С).

Обожженные хвосты обогащения кварцевого песка месторождения «Лениндар» имеют оранжево-красную окраску при температуре

обжига 900–1050 °С и постепенно изменяют окраску с светло-коричневого до темно-коричневого при повышении температуры обжига с 1100 до 1300 °С.

С повышением температуры обжига с 900 до 1050 °С увеличивается кажущаяся плотность с 1904,33 до 2087,42 кг/м<sup>3</sup> и общая линейная усадка с 12,3 до 17,7 %. Уменьшается открытая пористость с 58,53 до 19,05 % и водопоглощение с 14,97 до 9,13 %. Механическая прочность при изгибе при увеличении температуры обжига увеличивается с 5,33 до 10,92 МПа.

В связи с высокой пластичностью хвостов обогащения кварцевого песка они обладают высокой общей линейной усадкой. С повышением температуры обжига с 900 до 1050 °С общая линейная усадка увеличивается с 12,3 до 17,7 %, в связи с чем необходимо использовать отошающие материалы (кварцевый песок, шамот и др.). При использовании кварцевого песка в качестве отошителя общая линейная усадка при температуре обжига 1050 °С снижается с 17,7 до 10,7 % при содержании кварцевого песка от 0 до 30 %. Однако вместе со снижением общей линейной усадки увеличивается водопоглощение с 9,13 до 16,70 %, открытая пористость с 19 до 30,9 %. Также снижается кажущаяся плотность с 2087 до 1847 кг/м<sup>3</sup>, механическая прочность при изгибе с 10,9 до 3,4 МПа. Это связано с увеличением содержания свободного кварца, который при температуре 573 °С переходит из β-кварца в α-кварц, что сопровождается изменением объема на ±2,4 %. Также при температуре 870 °С α-кварц переходит в α-тридимит, что сопровождается изменением объема на ±12,7 %. Данные полиморфные превращения вызывают дефекты образцов в виде трещин, что снижает кажущуюся плотность, прочность и повышает открытую пористость и водопоглощение.

Изучение реологических характеристик шликера, приготовленного на основе хвостов обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» показывает, что при влажности 65 % время истечения шликера через 30 с отстаивания составляет 40 с, коэффициент загустеваемости – 2,00. По коэффициенту загустеваемости приготовленный шликер относится к высококачественным, используемым в тонкой керамике. При влажности менее 65 % шликер, приготовленный из отходов Гомельского горно-обогатительного комбината не обладает текучестью. Для уменьшения влажности, при которой шликер обладает нормальной текучестью, необходимо вводить электролиты, например жидкое стекло, соду и т.д. Оптимальный электролит подбирается опытным путем. Жидкое стекло лучше разжижает глиняный шликер,

приготовленный на основе хвостов обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар», чем сода. Время истечения шликера с влажностью 54 % при увеличении содержания электролита с 0,1 до 0,5 % уменьшается с 61,1 до 8,2 с и с 68,4 до 21,7 с при использовании жидкого стекла и соды соответственно.

Вышеперечисленные свойства хвостов обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» позволяют использовать их в качестве пластифицирующей добавки при использовании малопластичных глин при производстве канализационных труб. Также отходы Гомельского горно-обогатительного комбината могут применяться в качестве сырья для производства керамического, клинкерного и тугоплавкого кирпича при добавлении к ним отощителя (кварцевый песок, шамот и т.д.) для снижения усадки.

Одним из возможных вариантов применения отходов Гомельского горно-обогатительного комбината является производство майолики и тонкокаменных изделий. Для снижения усадки при сушке и обжиге необходимо также как и при производстве керамического, клинкерного и тугоплавкого кирпича вводить отощитель (кварцевый песок, шамот и т.д.). Также для снижения температуры обжига и интенсификации процесса спекания требуется добавление флюсующих компонентов (мела, полевых шпатов, стеклобоя и т.д.).

Майоликовые и тонкокаменные изделия могут как формироваться пластическим способом на гончарном круге, так и шликерным литьем в гипсовые формы. При отливке в гипсовые формы необходимо к приготовленному шликеру добавлять электролиты (жидкое стекло, сода и др.) для снижения его влажности и улучшения текучести. В качестве электролита рекомендуется использовать жидкое стекло в количестве 0,5 %.

Для расширения области применения хвосты обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» могут комбинироваться с другими глинистыми сырьевыми материалами, увеличивая их пластичность, огнеупорность и другие свойства.

При комбинировании отходов обогащения кварцевого песка на Гомельском горно-обогатительном комбинате с глиной месторождения «Гайдуковка» и введение ОФС в качестве отощителя в количестве 25 % образцы обладают следующими физико-механическими характеристиками при увеличении содержания хвостов обогащения с 0 до 25 %: водопоглощение 14,4–16 %; кажущаяся плотность 1798–1900 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость 24,5–28,2 %; общая линейная усадка 3,6–6,0 %; механическая прочность при изгибе 5,34–6,11 МПа.

УДК 535.317

Студ. Р. В. Головач

Науч. рук. доц. к.т.н. Е.М. Дятлова

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **СИНТЕЗ МУЛЬТИФЕРРОИДНОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА**

Мультиферроиками называются материалы, которые одновременно сочетают в себе (анти)сегнетоэлектрические и (анти) ферромагнитные свойства, а также обладают свойствами сегнетоэластичности.

Связь между электрической и магнитной подсистемами мультиферроиков дает возможность управлять их магнитными свойствами в электрическом поле и, наоборот, изменять их электрические свойства в магнитном поле. Такой эффект называется магнитоэлектрическим, который определяет практическую важность материалов на основе мультиферроиков и специфическую сферу их использования [1].

Ортоферрит висмута ( $\text{BiFeO}_3$ ) является наиболее распространенным и известным высокотемпературным мультиферроиком, который сочетает в себе одновременно антиферромагнитные, сегнетоэлектрические и ферроэластические свойства, что делает его важнейшим материалом для создания на его основе элементов памяти, спинтроники, микроэлектроники, сенсоров различного назначения [2].

С помощью мультиферроиков возникает возможность достижения новых функциональных свойств у приборов, благодаря наличию более двух закономерных магнитоэлектрических параметров, что является необходимым требованием для целого ряда новых устройств [3].

На данный момент существующие методы синтеза не удовлетворяют требованиям получения продукта с максимальным содержанием фазы ортоферрита висмута нанокристаллического размера частиц. Анализ данных литературы [2] показал, что наиболее перспективным методом для изготовления материалов нанокристаллического размера, в т. ч. и мультиферроиков, является метод экзотермического синтеза. Применительно к получению материалов на основе ортоферрита висмута был использован метод нитрат-цитратного экзотермического синтеза.

Таким образом, целью исследований является синтез ортоферрита висмута нанокристаллического размера нитрат-цитратным методом и подбор технологических параметров его получения, разработка составов керамических масс на основе ортоферрита висмута с использо-

ванием растворов модифицирующих добавок ионов d- и f-элементов и исследование основных электрофизических свойств синтезированных образцов, выбор оптимального состава мультиферроидных материалов, обладающих стабильным комплексом эксплуатационных характеристик (высокие значения температур точек Кюри и Нееля, снижение тангенса угла диэлектрических потерь и др.), рационализация технологических параметров их получения.

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи: выбор исходных компонентов для проведения экзотермической реакции указанным методом и синтеза ортоферрита висмута нанокристаллического размера; определение условий и параметров его получения; разработка составов с использованием модифицирующих добавок редкоземельных ионов d- и f-элементов; исследование фазового состава и основных электрофизических свойств, разработанных составов образцов мультиферроидных материалов; изучение влияния ионов-модификаторов на свойства и структуру опытных образцов; выбор оптимального состава разработанных материалов на основе ортоферрита висмута с определением термических характеристик и структурных особенностей; разработка технологических параметров получения разработанных керамических материалов.

В качестве исходных сырьевых материалов для изготовления опытных образцов на основе ортоферрита висмута экзотермическим нитрат-цитратным методом синтеза использовались стехиометрические смеси растворов нитратов висмута ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) и железа ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), восстановителем служит лимонная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), а дополнительным окислителем – нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) с добавлением растворов модифицирующих добавок (нитраты  $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$ ) в количестве, мас. % – от 2,55 до 3,23. Лимонная кислота вводилась при содержании, необходимом для соблюдения различных соотношений восстановитель/дополнительный окислитель, об. % – от 1:1 до 2:1.

Приготовленные растворы обезвоживались в сушильном шкафу до получения геля при температурах 85–100 °С и подвергались термообработке в муфельной печи в температурном интервале 400–500 °С с выдержкой 30–60 мин. Синтезированные порошки при необходимости дополнительно измельчались. Изготовление опытных образцов диаметром 10 мм осуществлялось на лабораторном прессе одноступенчатым методом при давлении прессования  $30 \pm 5$  МПа. Закалка опытных образцов производилась в температурном интервале 600–900 °С в муфельной печи со скоростью нагрева 10 °С/мин, охлаждение – инерционное.

Методом рентгенофазового анализа синтезированных образцов установлено, что основной кристаллической фазой является ортоферрит висмута с искаженной структурой перовскита. В опытных образцах без предварительной закалки было отмечено присутствие значительного количества аморфизированной фазы.

Результаты исследования электрофизических свойств показали, что при введении ионов-модификаторов изменяются основные характеристики: с увеличением размеров происходит снижение проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь, повышение диэлектрической проницаемости и температур точек Кюри и Нееля.

Нанокристалличность и высокая дисперсность разработанных материалов подтверждается расчетными данными согласно уравнению Шеррера с характерным размером кристаллитов 20–40 нм.

Установлено, что оптимальными являются опытные образцы состава на основе синтезированного вышеуказанным методом ортоферрита висмута с ионом-модификатором  $\text{Er}^{3+}$ , которые имеют следующие показатели средних значений физико-механических и электрофизических свойств: водопоглощение – 0,3 %, кажущаяся плотность – 7040 кг/м<sup>3</sup>, пористость открытая – 2,11 %,  $T_K$  – 825 °С,  $T_N$  – 410 °С,  $\text{tg } \delta$  – 0,94.

Разработаны технологические параметры получения мультиферроидных керамических материалов на основе нанокристаллического ортоферрита висмута с использованием модифицирующего иона  $\text{Er}^{3+}$ , которые могут быть использованы для изготовления конденсаторов с высокой электрической емкостью, датчиков различного назначения и исполнительных устройств, считывающих головок жестких дисков.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Струков, Б. А. Физические основы сегнетоэлектрических явлений в кристаллах / Б. А. Струков, А. П. Леванюк. – М.: Наука, 1995.
2. Физическая энциклопедия: в 5 т. / редкол.: А. Прохоров (гл. ред.) [и др.]. – М.: Большая Российская энциклопедия, 1998–1999. – Т. 5 (Стробоскопические приборы – Яркость) / Д. Алексеев [и др.]. – 1999. – 343 с.
3. Макоед, И. И. Получение и физические свойства мультиферроиков: монография / И. И. Макоед; Брест. гос. ун-т имени А. С. Пушкина. – Брест: БрГУ, 2009. – 181 с.

УДК 666.635:666.295

Студ. А. Д. Прыбыльский

Науч. рук. проф., д.т.н. И.А. Левицкий

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ИЗНОСОСТОЙКИЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ПЛИТОК ГРЕС

В структуре производства строительных материалов Республики Беларусь керамическая плитка занимает второе место, уступая только цементу, доля ее производства составляет около 15 %. Следует отметить, что в последние годы наблюдается насыщение национального рынка керамической плитки, поскольку объем ее производства превосходит объем внутреннего рынка в 2,5 раза, что приводит к необходимости наращивания экспорта данного вида продукции. Для успешного функционирования на международном рынке белорусские производители керамической плитки должны выпускать продукцию, соответствующую требованиям мировых стандартов. В настоящее время в Республике Беларусь производство глазурованной керамической плитки для полов осуществляется на ОАО «Керамин» и ОАО «Березастройматериалы». Используемые на предприятиях составы глазурных композиций не обеспечивают получение изделий с высокой степенью износостойкости – 3–4, кроме того, содержат вещества первого класса опасности. Поэтому наряду с разнообразием дизайна глазурованных керамических плиток для полов, необходимо улучшать их физико-химические свойства, прежде всего, степень износостойкости, поскольку именно от истираемости глазурного покрытия зависит долговечность службы керамической плитки. Традиционно в составах износостойких глазурей плиток для полов применяется циркон. Так, на предприятиях Республики Беларусь в глазурные композиции вводится 10–11 %<sup>1</sup> этого дефицитного и дорогостоящего компонента. Однако в настоящее время многие зарубежные исследователи отмечают перспективность синтеза износостойких глазурей, отличающихся пониженным содержанием  $ZrO_2$ , а также бесциркониевых покрытий. Кроме того, отмечается целесообразность использования в качестве глушителей диоксида титана и оксида цинка [1].

В связи с этим целью работы является разработка составов и установление закономерностей структуро- и фазообразования в процессе синтеза бесциркониевых износостойких глазурных покрытий керамических плиток для полов, обладающих требуемыми физико-

---

<sup>1</sup> Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками.

В ходе анализа данных литературы выявлено, что в условиях скоростного обжига плиток для полов с целью направленной кристаллизации фаз с высокой абразивной устойчивостью наиболее целесообразно синтезировать полуфриттованные глазури на основе четырехкомпонентной системы  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ , подбирая пределы содержания сырьевых компонентов таким образом, чтобы соотношение оксидов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$  соответствовало области кристаллизации анортита  $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (твердость по Моосу – 6,0–6,5), муллита  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  (6,0) и шпинели  $MgO \cdot Al_2O_3$  (8,0). В качестве основных сырьевых материалов для введения оксидов магния, кальция, алюминия и диоксида кремния рационально использовать полевой шпат, поскольку он отличается повышенным содержанием  $Al_2O_3$ , а также наличием главного стеклообразующего оксида  $SiO_2$  и оксидов щелочных металлов, являющихся сильными плавнями, кварцевый песок, доломит, волластонит и алюмоборосиликатную фритту [2]. В настоящем исследовании при синтезе глазурных покрытий в качестве глушителей использовались  $TiO_2$  и  $ZnO$ . Выбор  $TiO_2$  в качестве глушителя обусловлен следующими факторами. Во-первых, диоксид титана способен обеспечить высокую степень глушения глазурей за счет формирования ситаллоподобной структуры в результате катализации кристаллизации по всему объему покрытия, а также выделения из стекловидного расплава в виде рутила, титанатов кальция, магния и других соединений [3]. Как известно, именно стеклокристаллическая структура глазури обеспечивает высокие значения износостойкости. Кроме того,  $TiO_2$  способен изменять состав основных кристаллических фаз, воздействуя на температурный интервал их образования и структуру продуктов кристаллизации [4]. К тому же диоксид титана в меньшей степени увеличивает вязкость стекловидного расплава по сравнению с другими глушителями [5]. Оксид цинка усиливает кристаллизационную способность глазурей, а также может выделяться из стекловидного расплава в виде ганита, виллемита, титанатов цинка и других кристаллических фаз.

Для приготовления глазурной суспензии использовались следующие сырьевые материалы, %: полевой шпат – 16,0–22,0; цинковые белила – 3,0–9,0; диоксид титана – 8,0–12,0 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, волластонита, огнеупорной глины, кварцевого песка и фритты [2], общее количество которых составляло 65,0 %. В качестве электролита в состав глазурной суспензии вводился триполифосфат натрия.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью (50±1) % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамических плиток. Заглазурованные опытными составами образцы подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200±5) °С в течение (50±2) мин в ОАО «Керамин». Скорость подъема температуры, продолжительность выдержки при максимальной температуре, а также общее время обжига отвечали производственным параметрам.

Визуальная оценка покрытий показала, что синтезированные полуфриттованные глазури характеризуются достаточно высокой степенью глушения, шелковисто-матовой фактурой поверхности, обеспечивающей противоскользящие свойства.

Для определения белизны и блеска глазурованных изделий применялся прибор ФБ-2 (Россия). В качестве эталона для определения блеска покрытия использовалась пластинка из увиолевого стекла, блеск которой равен 65 %. Для измерения белизны глазури в качестве эталона применялась баритовая пластинка, белизна которой составляет 99,6 %. Исследованиями установлено, что блеск синтезированных глазурных покрытий находится в интервале 16–65 %. Показатели белизны покрытий находятся на достаточно высоком уровне – 79–86 %, что указывает на образование фаз с повышенными значениями коэффициента преломления (относительно среднего показателя преломления стекла 1,48–1,58).

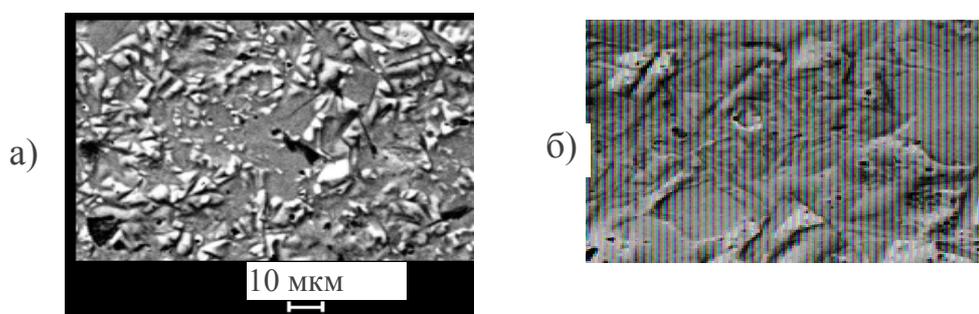
Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия) с автоматической обработкой данных. Высокие значения микротвердости образцов глазурей (5500–6900 МПа) и твердости по шкале Мооса (6,5) свидетельствуют о формировании покрытий с высокой устойчивостью к истиранию.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DIL 402 PC фирмы Netzsch (Германия) в интервале температур 20–400 °С. Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок», которая достигается благодаря близости значений ТКЛР синтезированных глазурей ((58,5–68,4)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>) и керамической основы ((70,0–75,0)·10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>), позволила получить бездефектные изделия с термической стойкостью, составляющей 200 °С.

Поверхность абсолютно всех покрытий не имела каких-либо признаков повреждения после воздействия раствора № 3 в течение 6 ч

(ГОСТ 27180–2001), это позволяет предполагать, что структура глазурей представлена химически устойчивыми кристаллическими фазами и стекловидной составляющей.

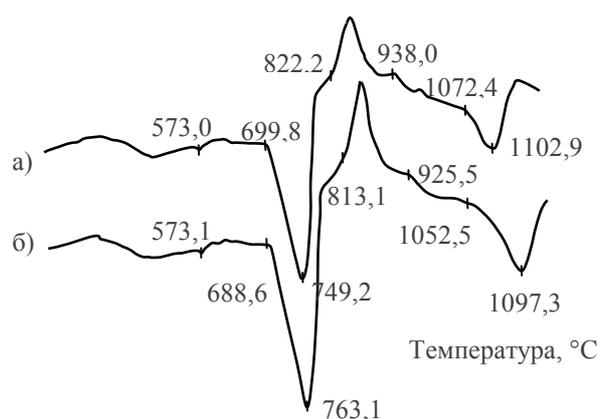
Изучение микроструктуры покрытий проводилось с помощью сканирующего электронного микроскопа высокого разрешения MIRA3 с рентгеноспектральным микроанализатором EDX X-Max и приставкой фазового анализа EBSD HKL (Tescan, Чехия). Исследование поверхности глазури методом полуколичественного микрорентгеноспектрального анализа подтвердило, что покрытие представляет собой каркас из сросшихся хаотично направленных таблитчатых кристаллов анортита размером 10–50 мкм, между которыми встречаются прослойки стекловидной фазы, сростки игольчатых кристаллов рутила – 10–30 мкм и октаэдрические новообразования ганита – менее 5 мкм (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Структура глазурных покрытий, отличающихся содержанием оксида цинка и диоксида титана: а)  $\text{TiO}_2$  – 10 %,  $\text{ZnO}$  – 3 %; б)  $\text{TiO}_2$  – 8 %,  $\text{ZnO}$  – 9 % ( $\times 1000$ )**

Кроме того, в зависимости от состава в покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), титанат магния ( $2\text{MgO}\cdot\text{TiO}_2$ ) и перовскит или титанат кальция ( $\text{CaO}\cdot\text{TiO}_2$ ). Установлено, что при увеличении количества цинковых белил, введенных взамен диоксида титана в состав глазурной композиции, происходит снижение общего количества кристаллической фазы как на поверхности глазурного покрытия, так и в объеме при этом доля стекловидной фазы растет.

Это объясняется способностью оксида цинка образовывать легкоплавкие эвтектики с температурой плавления ниже 1000 °С. За счет этого происходит смещение температурного интервала кристаллизации глазурей в низкотемпературную область. Так, процесс кристаллизации анортита в глазурной шихте, содержащей 10 %  $\text{TiO}_2$  и 3 %  $\text{ZnO}$ , начинается при температуре 822,2 °С, а в глазури, включающей 8 %  $\text{TiO}_2$  и 9 %  $\text{ZnO}$ , – 813,1 °С (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Кривые ДСК исследуемых глазурных шихт, отличающихся содержанием оксида цинка и диоксида титана:  
а)  $\text{TiO}_2 - 10\%$ ,  $\text{ZnO} - 3\%$ ; б)  $\text{TiO}_2 - 8\%$ ,  $\text{ZnO} - 9\%$**

Необходимо отметить, что снижение микротвердости покрытий, повышение их ТКЛР, блеска и белизны, наблюдаемое при увеличении количества цинковых белил в глазурной композиции и снижении диоксида титана, обусловлены именно данной закономерностью.

Степень износостойкости покрытия оптимального состава составляет 3–4 (ГОСТ 27180–2001), что позволяет использовать керамическую плитку с данным покрытием во всех помещениях квартиры или дома, а также небольшого офиса. Таким образом, применение плиток для полов, декорированных разработанными составами глазурных композиций, увеличит срок эксплуатации плиток для полов за счет повышения их износостойкости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Casasola, R. Glass-ceramics glazes for ceramic tiles – a review / R. Casasola, J. M. Rincon, M. Romero // J. of Material Science. – 2012. – Vol. 47, iss. 2. – P. 553–582.
2. Фриттованная составляющая глушеной глазури: пат. ВУ 15539 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.
3. Бережной, А. И. Ситаллы и фотоситаллы / А. И. Бережной; под ред. Н. А. Торопова. – М.: Машиностроение, 1966. – 348 с.
4. Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р. Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 285 с.
5. Бобкова, Н. М. Влияние добавок диоксида титана на свойства глухих глазурей / Н. М. Бобкова, И. А. Левицкий, Р. Н. Милевская // Стекло и керамика. – 1983. – № 10. – С. 25–27.

УДК 666.635:666.297

Студ. А. Ю. Циунель

Науч. рук. проф., д.т.н. И.А. Левицкий  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## АНГОВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

В настоящее время производители керамической плитки Республики Беларусь для декорирования изделий начали активно использовать метод цифровой печати, поскольку он позволяет воспроизводить различные фактуры (древесину, натуральный камень, мятая бумага, металл и другие) в фотографическом качестве. Данный метод заключается в нанесении на покрытый ангобом полуфабрикат керамической плитки чернил цифровым принтером. Чернила состоят из мелкодисперсных оксидов металлов, равномерно распределенных в диэтилгексилевоом эфире. После нанесения чернил на поверхность флюсного ангоба, происходит испарение эфира и образуется плотная оксидная пленка, которая вплавляется в покрытие в процессе обжига.

Экспериментальные исследования зарубежных ученых [1–4] показывают, что для получения требуемой цветовой гаммы готовой продукции, химический состав ангобов должен быть оптимизирован с учетом следующих факторов: высокое содержание оксидов  $Li_2O$ ,  $B_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZnO$ ,  $Sb_2O_3$  и  $ZrO_2$  снижает интенсивность чернил всех цветов; повышенное количество оксидов щелочных и щелочноземельных металлов  $Na_2O$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$  и  $BaO$ , напротив, увеличивает насыщенность цветовой гаммы; благоприятное влияние на проявление красного цвета оказывают  $SnO_2$  и  $TiO_2$ , однако все цвета при этом принимают красноватые оттенки.

Анализ источников литературы показал, что известно множество составов ангобных композиций, однако многие из них отличаются низкой температурой обжига, что не позволяет использовать их в современных условиях производства плиток для полов. Кроме того, некоторые ангобы содержат компоненты, имеющие непостоянный состав (гальванический шлам, шлаки и др.), вещества второго класса опасности (оксид сурьмы и т.д.), а также стеклостью.

С учетом вышесказанного в настоящем исследовании в качестве основных компонентов для получения ангобных покрытий использовались следующие сырьевые материалы, мас. %:

– серия 1: циркобит – 10–16; алюмоборосиликатная фритта [5] – 16–22; полевой шпат – 13–19; количество каолина, доломита, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным во всех изучаемых составах, их суммарное количество составляло 55;

– серия 2: каолин – 13–19; глушенная фритта [6] – 21–27; полевой шпат – 28–34; количество доломита, глинозема, огнеупорной глины, кварцевого песка оставалась неизменным, их суммарное количество – 30.

Поскольку керамические плитки для полов подвержены значительным истирающим воздействиям, в состав ангоба в качестве кристаллического наполнителя, армирующего стекломатрицу и повышающего степень износостойкости покрытий, вводились глинозем и цирконит. Кроме того предполагалось, что оксиды магния и кальция, вносимые в данный состав полевым шпатом и доломитом, обеспечат образование кристаллов анортита, обладающих достаточной твердостью.

Ангоб готовился совместным мокрым помолом компонентов шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0056 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью (50±1) % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % полуфабрикат керамических плиток. Покрытые опытными составами ангобов образцы керамической плитки декорировались с помощью принтерной установки, а затем подвергались обжигу в печи FMS-2500 при температуре (1200±5) °С в течение (50±2) мин в ОАО «Керамин» (Минск, Республика Беларусь).

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

Визуального осмотра синтезированных покрытий показал, что в выбранных системах сырьевых материалов формируются качественные ангобы белого цвета.

Физико-химические свойства измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице.

**Таблица – Физико-химические свойства ангобных покрытий**

| Свойства                                 | Показатели свойств ангобов |                   |
|--|----------------------------|-------------------|
|  | серии 1                    | серии 2           |
| Цвет покрытий                            | Белый                      | Белый             |
| Фактура поверхности                      | Матовая                    | Матовая           |
| Блеск, %                                 | 17–25                      | 17–27             |
| Белизна, %                               | 84–90                      | 84–86             |
| Микротвердость, МПа                      | 6500–8100                  | 5600–7600         |
| Твердость по шкале Мооса                 | 4–5                        | 4–5               |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$ | 68,6–75,6                  | 52,2–68,1         |
| Термическая стойкость, °С                | 125                        | 125               |
| Химическая стойкость                     | Химически стойкие          | Химически стойкие |
| Степень износостойкости                  | 1–2                        | 1–2               |

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что в синтезированных ангобных покрытиях диагностируются следующие кристаллические фазы: серия 1 – анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ) и корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ); серия 2 – циркон ( $\text{ZrO}_2 \cdot \text{SiO}_2$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), корунд ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), волластонит ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ) и нефелин ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ). Исследования структуры глазурей методом электронной сканирующей микроскопии подтвердили данные рентгенофазового анализа и позволили установить, что кристаллические образования равномерно распределены по всему объему покрытия, а соотношение стекловидной фазы и кристаллической составляет примерно 50 : 50.

Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии ангоба оптимального состава серии 2 приведена на рисунке. На начальных этапах нагрева шихты происходят процессы удаления физически и химически связанной воды, о которых свидетельствуют эндотермические эффекты на кривой ДСК в интервале температур 200–300 °С, а также модификационный переход  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц при 573 °С.

Как видно из рисунка, при температуре 733 °С происходит процесс диссоциации магниевой составляющей доломита, о чем свидетельствует минимум на кривой ДСК.

В интервале температур 780–930 °С разлагается кальциевая составляющая доломита, а также происходит дегидратация каолинита с образованием метакаолинита. Поскольку нет четкой границы между концом разложения карбоната магния и началом карбоната кальция, можно предположить, что при температуре выше 780 °С одновременно с диссоциацией  $\text{MgCO}_3$  происходит и разложение  $\text{CaCO}_3$ .

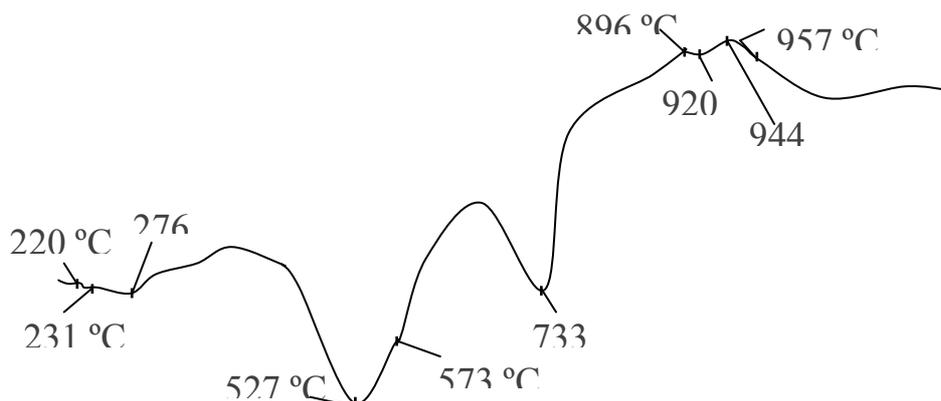


Рисунок – ДСК ангобного покрытия оптимального состава серии 2

Экзотермические тепловые эффекты в интервале температур 890–950 °С свидетельствуют о кристаллизационных процессах, в результате протекания которых формируется анортит. Плавление ангоба начинается при температуре 957 °С.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали возможность использования разработанных составов ангобов в условиях промышленного производства по существующей технологии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Clausell, J.J. The ceramic design process adapted to digital printing / J.J. Clausell, L. Ortiz, J. Mira// XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 3–13.

2 Watanabe, O. Development of an ink-jet printing system for ceramic tile / O. Watanabe, T. Hibino, M. Sakakibara// XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 73–82.

3 Dondi, M. Ceramic pigments for digital printing: an overview / M. Dondi, M. Blosi, D. Gardini, C. Zanelli // XIIth World congress on ceramic tile quality «Qualicer 2012». – Castellon (Spain), 2012. – P. 101–113.

4 Magdassi, S. The chemistry of inkjet inks / S. Magdassi. – Jerusalem (Israel): World Scientific Publishing, 2013. – 345 p.

5 Фриттованная составляющая глушеной глазури : пат. ВУ 15539 / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н. В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.

6 Глушенная глазурь для хозяйственно-бытовых майоликовых изделий / И. А. Левицкий, С. Е. Баранцева, А. И. Позняк [и др.] // Стекло и керамика. – 2016. – № 6. – С. 27–30.

УДК 666.635:666.295

Студ. В. С. Краснова

Науч. рук. проф., д.т.н. И.А. Левицкий  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **МАТОВЫЕ МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ**

В настоящее время для получения керамических плиток начали применяться металлизированные глазурные покрытия благодаря своей высокой декоративности [1]. Современные технологии производства плиток для полов предусматривают скоростные режимы их термообработки, поэтому использование традиционных методов для обеспечения эффекта металлизации глазури затруднительно. Как известно, один из методов заключается в нанесении растворов золота, платины или серебра на готовую керамическую плитку с последующей термообработкой. Однако ввиду высокой стоимости применяемых материалов, этот метод не находит широкого применения для получения керамических плиток. Кроме того, необходимость повторного обжига существенно увеличивает топливно-энергетические затраты. Для осуществления второго метода получения металлизированных глазурей необходимы печи с восстановительной атмосферой [2]. В связи с этим целью исследования является получение металлизированных глазурных покрытий для керамических плиток для полов, 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.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, %<sup>2</sup>: алюмоборосиликатную фритту [3] в количестве 13–19, оксид меди (II) – 13,5–19,5, полевой шпат – 25,25–29,5 при постоянном содержании каолина, глинозема, доломита, огнеупорной глины и кварцевого песка, суммарное количество которых составляло 40.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной шихты в шаровой мельнице (Speedy, Италия) до остатка на сите № 0063 в количестве 0,1–0,3 % при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на высушенный до влажности не более 0,5 % и покрытый ангобом полуфабрикат керамической плитки для пола. Заглазурированные опытными составами образцы подвергались обжигу в газопламенной печи типа FMS-2500 (Италия)

---

<sup>2</sup> Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание, мас. %

при температуре  $(1198 \pm 2)$  °С в течение  $(50 \pm 2)$  мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (Минск, Беларусь), поскольку в лабораторных условиях воспроизвести требуемый температурно-временной режим термообработки является проблематичным.

Исследование включало определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота), выполненное на спектрофотометре фирмы Proscan модели MS-122 (Германия – Беларусь), цвета покрытий по 1000-цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева, блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) 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, микротвердость – на приборе WolpertWilsonInstruments (Германия). Исследование рентгенофазового анализа проводилось на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия). Микроструктура глазурных покрытий исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV с системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL (Япония). Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Визуальная оценка показала, что в исследуемой системе сырьевых материалов формируются качественные покрытия темно-серого и черного цвета с эффектом металлизации. Значения физико-химических свойств глазурных покрытий измерялись в соответствии с ГОСТ 27180-2001 и приведены в таблице.

**Таблица – Физико-химические свойства металлизированных глазурей**

| Свойства                                 | Показатели свойств покрытий |
|--|-----------------------------|
| Цвет покрытий                            | Темно-серый, черный         |
| Фактура поверхности                      | Матовая                     |
| Блеск, %                                 | 17–31                       |
| Микротвердость, МПа                      | 4900–6100                   |
| Твердость по шкале Мооса                 | 4–5                         |
| ТКЛР, $\alpha \cdot 10^7, \text{K}^{-1}$ | 68,6–75,6                   |
| Термическая стойкость, °С                | 125                         |
| Химическая стойкость                     | Химически стойкие           |
| Степень износостойкости                  | 1–2                         |

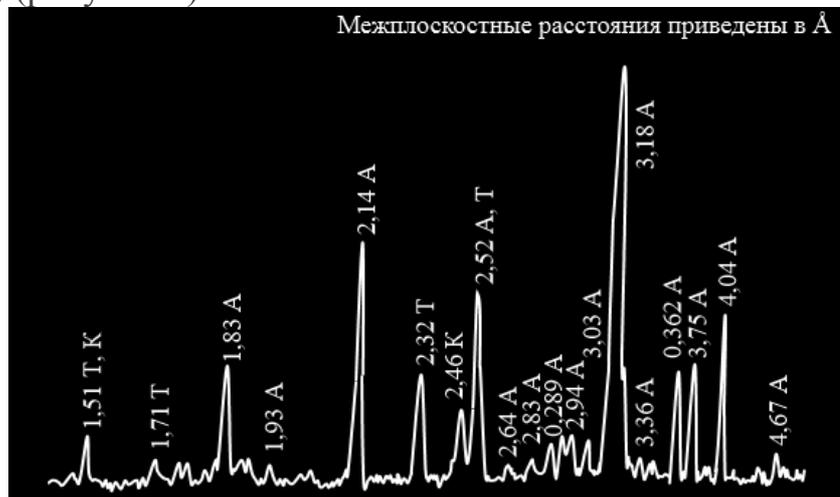
Согласованность в системе «глазурь – ангоб – керамический черепок», которая достигается благодаря близости значений ТКЛР синтезированных глазурей  $((68,6–75,6) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$  и керамической основы  $((75,0–80,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1})$ , позволила получить бездефектные изделия.

Как видно из рисунка 1, с увеличением содержания оксида меди и снижением фритты блеск глазурей повышается, что объясняется способностью оксидов меди различной степени окисления образовывать стекловидный расплав.



Рисунок 1 – Линии равных значений блеска (%) глазурей

С помощью рентгенофазового анализа выявлено, что в синтезированных глазурных покрытиях идентифицируются следующие кристаллические фазы: тенорит ( $\text{CuO}$ ), анортит ( $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) и куприт ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) (рисунок 2).



А – анортит, Т – тенорит, К – куприт

Рисунок 2 – Рентгенограмма глазурного покрытия оптимального состава

Тенорит образует тонкочешуйчатые агрегаты серовато-черного цвета с полуметаллическим блеском размером от 10 до 50 мкм, а куприт присутствует в виде октаэдрических кристаллов свинцово-серого цвета, также обладающих полуметаллическим блеском.

По данным исследования фазовых превращений в глазурных массах фиксируется ряд термических эффектов. Кривая дифференциально-сканирующей калориметрии представлена на рисунке 3.

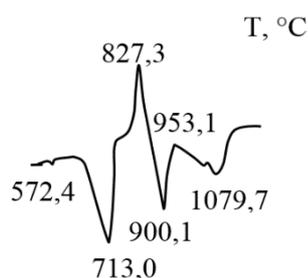


Рисунок 3 – ДСК глазурной композиции оптимального состава

В интервале температур 500–600 °С на кривой ДСК шихтовой композиции наблюдается эндотермический эффект, связанный с модификационным переходом  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц – 572,4 °С. При температуре 713,0 °С происходит диссоциация карбоната магния, входящего в состав доломита. Экзотермический тепловой эффект в интервале температур 800–860 °С, скорее всего, связан с кристаллизацией анортита. При температуре 1079,7 °С наблюдается эндоэффект, который обусловлен несколькими процессами: диссоциацией тенорита по реакции  $4\text{CuO} \rightarrow 2\text{Cu}_2 + \text{O}_2$  и последующим плавлением смеси двух оксидов меди; разложение куприта по реакции  $2\text{Cu}_2\text{O} \rightarrow 4\text{Cu} + \text{O}_2$ , а также о плавлении составляющих шихты глазурей.

Керамические плитки, декорированные разработанными составами покрытий, характеризуются степенью износостойкости 1–2. Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» (г. Минск, Республика Беларусь) показали реальную возможность использования разработанных глазурей в промышленном производстве.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Pekkan K. Production of Metallic Glazes and Their Industrial Applications / K. Pekkan, E. Tasci, V. Uz // Journal of The Australian Ceramic Society Volume. – 2015. – Vol. 51. – Iss. 1. – P.110–115.
2. Siligardi C. Lead Free Cu-Containing Frit for Modern Metallic Glaze / C. Siligardi, M. Montecchi, M. Montorsi, L. Pasquali // Journal of the American Ceramic Society. – 2009. – Vol. 92. – Iss. 11. – P. 2784–2790.
3. Фриттованная составляющая глушеной глазури : пат. ВУ 15539 / И.А. Левицкий, С.Е. Баранцева, А. И. Позняк, Н.В. Шульгович. – Оpubл. 28.02.2012.

УДК 669.2:667.6

Студ. В.О.Стойков

Науч.рук. доц., к.т.н. Ю.А.Климош  
(БГТУ, кафедра технологии стекла и керамики)

## **СИНТЕЗ АНТИПРИГАРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТАЛЬНЫХ ФОРМ ДЛЯ ЛИТЬЯ РАСПЛАВА АЛЮМИНИЯ**

Современное машиностроение требует постоянного совершенствования технологии получения отливок, улучшения чистоты их поверхности, значительного сокращения вредных для здоровья технологических операций. Качество литых заготовок зависит не только от правильно выплавленного металла, но и от качества изготовленной формы, а также используемых антипригарных покрытий, которые создают изолирующий слой между заливаемым металлом и поверхностью формы или стержня. Этот слой препятствует химическому взаимодействию металла и его оксидов с материалом формы.

Пригаром называют дефект в виде трудно отделяемого слоя на поверхности отливки, образовавшегося вследствие физико-химического взаимодействия формы или стержня с расплавом и его оксидами, который возникает на отливках на границе “металл–форма” [1].

Потребность в антипригарных покрытиях с каждым годом увеличивается в связи с растущими требованиями к качеству литых изделий. Однако, в настоящее время большинство антипригарных покрытий импортируется, поэтому разработка новых составов покрытий является актуальной задачей, решение которой позволит улучшить качество отливки и снизить брак из-за поверхностных дефектов в литейных цехах машиностроительных предприятий, а также внести существенный вклад в импортозамещение.

Антипригарные покрытия состоят обычно из связки и наполнителя. В качестве первой хорошо зарекомендовала себя алюмофосфатная (АФС), представляющая собой кислый раствор гидрофосфата алюминия с молекулярной формулой  $Al(H_2PO_4)_3$  [1,2]. В качестве наполнителя нами применялись алюмосиликатный шамот, отходы катализатора крекинга углеводородов нефти и гранитоидные отсеvy – отходы производства дорожного щебня, оксидный химический состав которых приведен в таблице 1.

Технология приготовления связки заключалась в следующем.

В обогреваемый реактор с мешалкой заливалось расчетное количество экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) с концентрацией  $H_3PO_4$  в ней 72,5 % . Массу нагревали до  $90 \pm 5^\circ C$ , затем вводили расчетное количество  $Al(OH)_3$ . Гидроксид алюминия вводится небольшими порция-

ми. Полноту растворения определяли визуально по прозрачности пробы раствора, плотность поддерживалась в пределах  $(1,60-1,65) \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$ .

При растворении гидроксида алюминия протекает реакция:



**Таблица 1 – Химический состав наполнителей, мас. %**

| Наполнитель         | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Ca<br>O | Mg<br>O | La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Na <sub>2</sub><br>O | K <sub>2</sub><br>O | F <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | TiO <sub>2</sub> |
|---------------------|------------------|--------------------------------|---------|---------|--------------------------------|----------------------|---------------------|-------------------------------|------------------|
| Шамот               | 50,10            | 45,89                          | 1,18    | 0,16    | –                              | 0,36                 | 0,42                | 0,75                          | 1,14             |
| Отходы катализатора | 45,5             | 51,5                           | –       | –       | 2,0                            | 1,0                  | –                   | –                             | –                |
| Гранитоидные отсевы | 61,85            | 15,4                           | 4,15    | 2,85    | –                              | 2,52                 | 4,41                | 7,24                          | 1,58             |

Мольное соотношение P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> составляло 4:1. Полученную связку растворяли в воде. Далее в полученный раствор добавляли наполнитель в массовом соотношении АФС: наполнитель=1:2,5 и разбавляли водой до консистенции, удобной для распыления. Покрытия наносили при помощи кисти и пульверизатора на предварительно нагретые до 70–80°C образцы стали марок Ст 3, Ст 45, М2Т, Х18Н10Т в виде дисков диаметром 6 см и пластинок размером 4x5 см. Толщина наносимого слоя составляла около 1–1,5 мм. Нанесенная тонким слоем суспензия высыхала при комнатной температуре в течение 2–3 часов.

В качестве базового для сравнения использовалось антипригарное покрытие, применяемое в литейном цехе ОАО «Минский моторный завод». Оно характеризуется хорошей адгезией, белым цветом чистого оттенка и при застывании становится гладким без явных шероховатостей. Это покрытие поставляется по импорту, поэтому разработка отечественного аналога антипригарного покрытия с использованием в качестве наполнителя отходов различных производств позволит улучшить экономические показатели предприятия.

Визуально оценивались характеристики экспериментальных покрытий с различными наполнителями, которые приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Визуальная оценка покрытий, нанесенных на образцы**

| Характеристики покрытия | Вид применяемого наполнителя |                     |                     |
|-------------------------|------------------------------|---------------------|---------------------|
|                         | Шамот                        | Отходы катализатора | Гранитоидные отсевы |
| Цвет                    | Серый                        | Белый               | Темно-серый         |
| Прочность сцепления     | Недостаточная                | Отсутствует         | Достаточная         |
| Наличие пузырей         | Незначительное количество    | Отсутствуют         | Отсутствуют         |

Следует отметить, что при использовании в качестве наполнителя отхода катализатора крекинга нефти, покрытие ложилось равно-

мерно, но характеризовалось слабым адгезионным взаимодействием с поверхностью стали: покрытие легко стиралось.

Покрытие на основе алюмосиликатного шамота ложилось тонким слоем, суспензия хорошо смачивала заранее протравленную сталь. На необработанной поверхности оно в большинстве случаев сильно вспучивалось. При высыхании слой снимается небольшим усилием.

Покрытие, в котором использовались гранитоидные отсеvy, на непротравленной поверхности стали слегка вспучивалось в половине случаев. При засыхании слой наполнителя можно удалить только острым металлическим предметом, что свидетельствует о хорошем адгезионном взаимодействии.

Учитывая вышеизложенное, можно сделать вывод о лучшем качестве покрытия, нанесенного на протравленную сталь, что объясняется взаимодействием кислоты, содержащейся в АФС, с оксидной пленкой стали, приводящим к характерному вспучиванию.

Установлено, что для получения качественного покрытия наполнитель должен обладать дисперсностью не более 20 мкм.

В результате проведенного исследования установлена возможность синтеза качественного антипригарного покрытия на основе алюмофосфатного связующего и неорганического наполнителя, в качестве которого наиболее эффективно использование тонкомолотых гранитоидных отсеvов. Высокое качество поверхности и отличные показатели адгезии делают защитное покрытие на их основе наиболее приемлемым к использованию.

Разработанное антипригарное покрытие будет апробировано в литейном цехе ОАО «Минский моторный завод» при литье расплава алюминия в стальные изложницы и будут сделаны выводы о возможности его использования в цветной металлургии при получении отливок высокого качества и сложной конфигурации.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Скамьянова, Т.Ю. Физико-химические основы литейных процессов / Т.Ю. Скамьянова. – Пермь: Изд-во Перм. гос. техн. ун-та, 2009. – 97 с.
2. Судакас, Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. Санкт-Петербург. – 2008.–С.45, 105-114.
3. Сычев, М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. –1986. – 152 с.

УДК 666.3

Студ. В.В. Чивиль

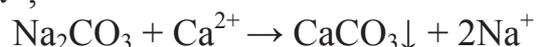
Науч. рук. проф. д.т.н. И.В. Пищ

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПЛИТОК ТИПА ГРЕС**

В технологическом процессе производства керамических плиток используется шликерная технология подготовки массы. Шликер состоит из твердой и жидкой фаз. Актуальной задачей является повышение концентрации твердой фазы при сохранении текучести и вязкости шликера в процессе термического обезвоживания и получения пресс-порошка, из которого и прессуется плитка. Чтобы снизить количество испаряемой влаги и тем самым уменьшить расход природного газа на термическое обезвоживание, необходимо уменьшить влажность исходного шликера путем введения электролитов, которые уменьшают количество связанной воды, переводя ее в свободное состояние. Известно [1], что глинистые частицы, имея отрицательный заряд, удерживают прочно связанную, рыхло связанную и разжижающую воду, которая увеличивается за счет связанной воды.

В качестве электролитов используются соли щелочных металлов  $R_2CO_3$ ,  $Na_2SiO_3$  и др., а также органические понизители вязкости. Стабилизация шликера достигается в том случае, если электролит введен в шликер в меньшем количестве, чем требуется для полного замещения глинистого комплекса (частички). При этом происходит замещение поглощенных катионов, например  $Ca^{2+}$  на катионы электролита  $Na^+$ ,



Целью работы является снизить влажность шликера за счет выбора оптимального комплекса более дешевых электролитов. Тем самым уменьшить расход природного газа и стоимость электролитов.

К наиболее используемым электролитам относятся жидкое стекло, полиакрилат натрия, триполифосфат натрия, углещелочной реагент, торфощелочной реагент и др.

Полиакрилат натрия (ПАН) — натриевая соль акриловой кислоты, диссоциирующая в водном растворе, относится к анионным полимерам. Дефлокуляционное воздействие ПАН зависит от его способности адсорбироваться на поверхности минеральных глинистых частиц, придавая им отрицательный заряд, который способствует поддержанию системы в дисперсном состоянии.

Торфощелочной реагент (ТЩР) – натриевая соль гуминовой кислоты, обволакивает глинистые частички, образуя глино-гумусовое стабильное соединение.

Путем совместного мокрого помола пластичных, отошающих и флюсующих материалов при добавлении электролитов получают шликер с влажностью  $36 \pm 0,5$  %.

В ходе исследования в состав шликерной суспензии вводили, как индивидуально, так и в комплексе следующие электролиты: жидкое стекло, полиакрилат натрия, триполифосфат натрия, поли-акрилат натрия, торфощелочной реагент. Влажность шликера 36,5 %. В таблице 1 приведены показатели реологических свойств шликера.

**Таблица 1 – Влияние добавок на реологические свойства шликеров**

| Наименование электролита      | Содержание, % | Вязкость, °Е | $K_3$ | pH  |
|-------------------------------|---------------|--------------|-------|-----|
| Без добавок                   | –             | Не течет     | –     | –   |
| Кальцинированная сода         | 0,1–0,8       | Не течет     | –     | 8–9 |
| Жидкое стекло                 | 0,1           | Не течет     | –     | 7,7 |
|                               | 0,2           | Не течет     | –     | 7,9 |
|                               | 0,3           | Не течет     | –     | 8,1 |
|                               | 0,4           | 4,18         | 2,126 | 8,3 |
|                               | 0,5           | 3,12         | 1,926 | 8,5 |
|                               | 0,6           | 2,82         | 1,853 | 8,7 |
|                               | 0,7           | 3,04         | 1,997 | 8,9 |
|                               | 0,8           | 3,22         | 2,043 | 9,1 |
| Торфощелочной реагент (ТЩР)   | 0,1           | Не течет     | –     | 7,5 |
|                               | 0,2           | Не течет     | –     | 8,0 |
|                               | 0,3           | 8,18         | 1,746 | 8,3 |
|                               | 0,4           | 7,18         | 1,698 | 8,5 |
|                               | 0,5           | 5,79         | 1,619 | 8,8 |
|                               | 0,6           | 6,75         | 1,893 | 9,1 |
| Полиакрилат натрия (ПАН-1)    | 0,1           | Не течет     | –     | 7,0 |
|                               | 0,2           | Не течет     | –     | 7,3 |
|                               | 0,3           | 4,89         | 1,970 | 7,6 |
|                               | 0,4           | 4,22         | 1,698 | 7,9 |
|                               | 0,5           | 3,97         | 1,526 | 8,3 |
|                               | 0,6           | 3,54         | 1,492 | 8,9 |
|                               | 0,7           | 3,88         | 1,597 | 9,2 |
| Триполифосфат натрия (ТПФ Na) | 0,1           | 6,07         | 1,968 | 8,0 |
|                               | 0,2           | 5,27         | 1,871 | 8,2 |
|                               | 0,3           | 4,57         | 1,854 | 8,5 |
|                               | 0,4           | 4,34         | 1,811 | 8,7 |
|                               | 0,5           | 3,89         | 1,787 | 8,9 |
|                               | 0,6           | 3,76         | 1,733 | 9,1 |
|                               | 0,7           | 4,03         | 1,808 | 9,3 |

Как видно из таблицы 1, оптимальные количества вводимых электролитов снижают вязкость и коэффициент загустеваемости.

Однако лучше применять электролиты в комплексе. Эффективность совместного действия обусловлена эффектом синергизма, заключающегося в усилении воздействия на реологические свойства керамического шликера, входящих в состав электролитов катионов и анионов.

Поэтому и были проведены исследования влияния на реологические свойства следующих электролитов: 1) жидкое стекло – ТЦР; 2) жидкое стекло – ПАН; 3) жидкое стекло – ТПФ Na. Влажность шликера 34,5 %. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Реологические свойства шликеров**

| Содержание электролита, % |               | Вязкость, °Е | Кз    | pH  |
|---------------------------|---------------|--------------|-------|-----|
| ТЦР                       | Жидкое стекло |              |       |     |
| 0,5                       | 0,5           | 5,84         | 1,262 | 7,1 |
| 0,5                       | 0,6           | 4,14         | 1,234 | 7,4 |
| 0,5                       | 0,8           | 4,18         | 1,249 | 7,7 |
| 0,5                       | 1,0           | 5,32         | 1,274 | 8,0 |
| 0,1                       | 0,6           | 5,38         | 1,205 | 8,4 |
| 0,3                       | 0,6           | 4,39         | 1,184 | 8,7 |
| 0,7                       | 0,6           | 4,59         | 1,233 | 9,1 |
| ПАН-1                     | Жидкое стекло |              |       |     |
| 0,1                       | 0,6           | 4,37         | 1,329 | 8,1 |
| 0,2                       | 0,6           | 2,54         | 1,294 | 8,8 |
| 0,3                       | 0,6           | 2,13         | 1,195 | 9,4 |
| 0,4                       | 0,6           | 2,19         | 1,458 | 9,8 |
| 0,5                       | 0,6           | 3,11         | 1,563 | 9,9 |
| ТПФ Na                    | Жидкое стекло |              |       |     |
| 0,1                       | 0,6           | 3,3          | 1,204 | 7,5 |
| 0,2                       | 0,6           | 2,46         | 1,167 | 7,7 |
| 0,3                       | 0,6           | 2,07         | 1,139 | 8,1 |
| 0,4                       | 0,6           | 2,14         | 1,238 | 8,4 |
| 0,5                       | 0,6           | 2,76         | 1,276 | 8,8 |
| 0,6                       | 0,6           | 3,89         | 1,302 | 9,3 |

Как видно из таблицы 2, все три комплекса электролитов дали положительные результаты.

Однако с учетом технологических факторов (температура 1200°С и цикл обжига 52 мин) на конвейерных линиях рекомендуется использовать комплекс электролитов 0,3 % ПАН и 0,6 % жидкое стекло.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Химическая технология керамики / под ред. И. Я. Гузмана. – М.: ООО РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.

УДК 544.642:544.6.018.4

Студ. Л.С. Грищенко

Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н. П. Иванова; аспирант Н.Е. Акулич  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНОЙ СРЕДЕ В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИД-ИОНОВ**

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии являются одной из важнейших научных и экономических проблем. Достаточно дешевым и надежным способом защиты углеродистой и низколегированной стали является нанесение защитных цинковых покрытий, в том числе и методом горячего цинкования. Для горячеоцинкованных изделий при их использовании в замкнутых рабочих средах (водопроводные и канализационные трубы; различные контейнеры, бункеры, емкости), а также при операциях травления и кислотной очистки оборудования актуальной является их ингибиторная защита. Метод ингибирования, как правило, отличается высокой экономичностью, легкостью производственного внедрения без изменения ранее принятого технологического режима и обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования [1].

Целью данных исследований является поиск экологически безопасных ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральных и слабощелочных хлоридсодержащих средах и исследование эффективности ингибиторной защиты весовым и электрохимическим методами.

Материалом для исследований послужили образцы из горячеоцинкованной стали площадью  $8 \text{ см}^2$ . Для изучения стойкости горячеоцинкованной стали в 3% NaCl в качестве ингибиторов коррозии использовали следующие добавки:  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0,0006; 0,001; 0,0015; 0,003 М);  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0,0006; 0,001; 0,0015; 0,003 М);  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  (0,00015; 0,0002; 0,001; 0,01 М);  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (0,0006; 0,001; 0,0015; 0,003 М);  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{VO}_3$  (0,00015; 0,0002; 0,001; 0,01 М);  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$  (0,0015 М).

Подготовка поверхности образцов из горячеоцинкованной стали перед проведением коррозионных испытаний заключалась в обезжиривании в тетрахлорметане или ацетоне и в удалении продуктов коррозии в растворе  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$  при температуре  $60\text{--}70^\circ\text{C}$  в течение 2–3 минут [2].

Для определения весового показателя коррозии использовали весовой метод, испытания проводили в нейтральной среде 3 % раствора NaCl и в присутствии ингибитора при температуре  $21 \pm 1^\circ\text{C}$ . Образцы оцинкованной стали, предварительно взвешенные на аналитических весах, погружали в химические стаканы с приготовленным раствором на 48 часов. После испытаний образцы промывали в дистиллированной воде и снимали продукты коррозии в растворе  $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$  в течение 3 мин при температуре  $60\text{--}70^\circ\text{C}$ . Затем образцы снова промывали водой, сушили фильтровальной бумагой и на воздухе в течение 5–10 мин и взвешивали на аналитических весах. Далее по изменению массы образца рассчитывали весовой показатель коррозии  $K_m$ ,  $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ . Эффективность действия ингибиторов оценивали по величине защитного эффекта  $Z$  (%). Для каждого опыта использовали свежий раствор. Число параллельных опытов составляло 2–4.

Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности  $1 \text{ см}^2$  осуществляли с помощью потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000».

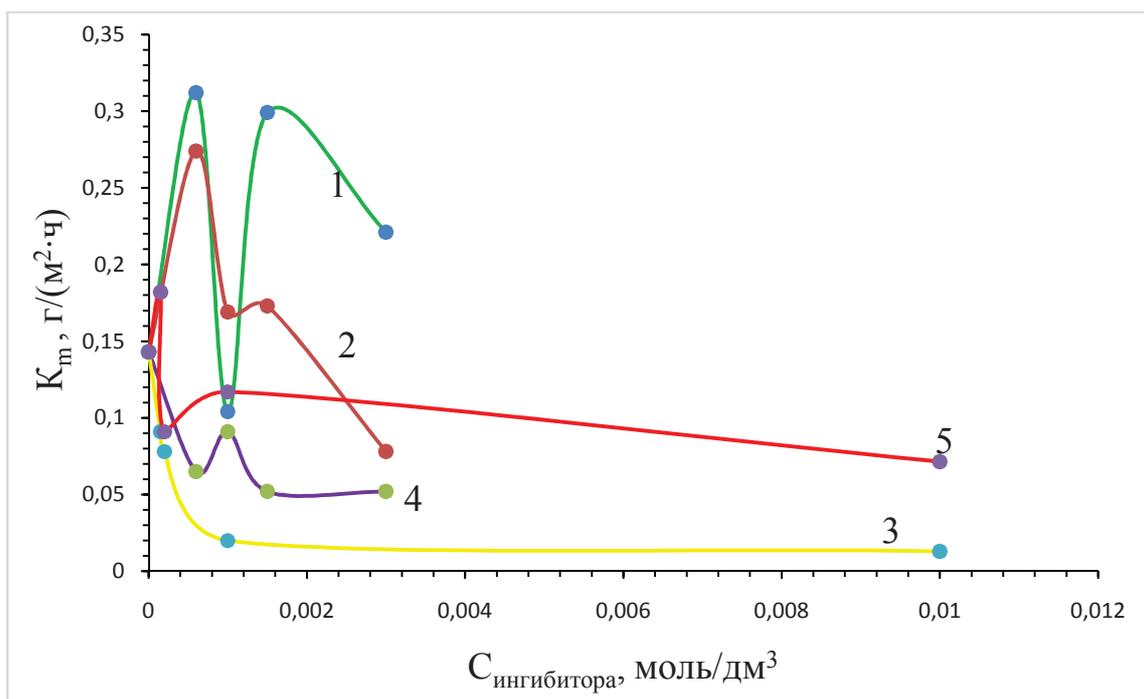
Катодные и анодные поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в раствор, выдерживали его в течение 5–7 минут для определения величины бестокового потенциала. Затем снимали катодную поляризационную кривую в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала  $1 \text{ мВ/с}$ . При этом потенциал смещали на  $-200 \pm 50 \text{ мВ}$  от бестокового потенциала в катодную сторону. Далее образец находился в растворе до установления значения бестокового потенциала, после чего снимали анодную кривую со смещением на  $+100 \text{ мВ}$  от бестокового потенциала в анодную сторону.

Все графические зависимости строили и обрабатывали с помощью программного пакета Excel-2013. Ток коррозии и потенциал определяли по пересечению прямолинейных участков Tafelовских поляризационных кривых, которые при необходимости экстраполировали [3]. Определенные таким образом значения потенциала и тока коррозии усредняли по 2 параллельным опытам.

На рисунке 1 представлена зависимость среднего массового показателя коррозии цинка от концентрации ингибиторов в 3% растворе NaCl. Как видно из рисунка, добавка молибдата аммония в 3% растворе NaCl проявляет ингибирующие свойства при концентрации 0,001

М ( $K_m = 0,104 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ), добавка молибдата натрия проявляет ингибирующие свойства при концентрации  $0,003 \text{ М}$

( $K_m = 0,078 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ ). Смесь молибдата натрия с метаванадатом аммония проявляет ингибирующие свойства во всем интервале исследованных концентраций  $0,00015\text{--}0,001 \text{ М}$ . Тиомочевина проявляет ингибирующие свойства во всем интервале исследованных концентраций  $0,0006\text{--}0,003 \text{ М}$ . Метаванадат аммония работает как ингибирующая добавка в интервале концентраций от  $0,0002\text{--}0,01 \text{ М}$ .



**Рисунок 1 – Зависимость среднего массового показателя коррозии от концентрации ингибиторов в 3% растворе NaCl:**  
 1–  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; 2 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ;  
 3 –  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ; 4 –  $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ; 5 –  $\text{NH}_4\text{VO}_3$

В таблице 1 представлены экспериментальные данные по коррозионной стойкости горячеоцинкованной стали и оценка эффективности ингибиторной защиты.

Защитный эффект смеси ингибиторов  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  при концентрациях  $0,00015\text{--}0,01 \text{ моль}/\text{дм}^3$  в 3% растворе NaCl находится в пределах  $36,36\text{--}90,91\%$ , что соответствует уменьшению скорости коррозии цинка в  $1,57\text{--}11$  раз.

При введении тиомочевины в 3% раствор NaCl в количестве  $0,0006\text{--}0,003 \text{ моль}/\text{дм}^3$  обеспечивается защитный эффект в интервале  $36,36\text{--}63,64 \%$ , что соответствует уменьшению скорости коррозии цинка в  $1,57\text{--}2,75$  раза.

**Таблица 1 – Коррозионная стойкость горячеоцинкованной стали в растворе 3% NaCl в присутствии исследуемых добавок**

| Коррозионная среда   | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> | Средний массовый показатель коррозии $K_{m(ср)}$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч) | Средний ток коррозии, $i_{корр}$ , мкА/см <sup>2</sup> | Z, %  | $\gamma$ |
|--|------------------------------------|--|--|-------|----------|
| 3% NaCl  | -                                  | 0,143  | 0,278  | -     | -        |
| 3% NaCl<br>(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ·4H <sub>2</sub> O      | 0,0006                             | 0,312  | -  | -     | 0,46     |
|  | 0,001                              | 0,104  |  | 27,27 | 1,38     |
|  | 0,0015                             | 0,299  |  | -     | 0,48     |
|  | 0,003                              | 0,221  |  | -     | 0,65     |
| 3% NaCl<br>Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O                                     | 0,0006                             | 0,274  | -  | -     | 0,52     |
|  | 0,001                              | 0,169  |  | -     | 0,85     |
|  | 0,0015                             | 0,173  |  | -     | 0,83     |
|  | 0,003                              | 0,078  |  | 45,46 | 1,83     |
| 3% NaCl<br>CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S  | 0,0006                             | 0,065  | 0,166  | 54,55 | 2,2      |
|  | 0,001                              | 0,091  | 0,0843   | 36,36 | 1,57     |
|  | 0,0015                             | 0,052  | 0,405  | 63,64 | 2,75     |
|  | 0,003                              | 0,052  | 0,196  | 63,64 | 2,75     |
| 3% NaCl<br>NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>   | 0,00015                            | 0,182  | 0,532  | -     | 0,79     |
|  | 0,0002                             | 0,091  | 0,932  | 36,36 | 1,57     |
|  | 0,001                              | 0,117  | 0,288  | 18,18 | 1,22     |
|  | 0,01                               | 0,072  | 0,073  | 50    | 2        |
| 3% NaCl<br>Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O<br>CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S | 0,0015                             | 0,182  | -  | 27,27 | 0,79     |
| 3% NaCl<br>Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub> ·2H <sub>2</sub> O<br>NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>  | 0,00015                            | 0,091  | 0,699  | 36,36 | 1,57     |
|  | 0,0002                             | 0,078  | 0,615  | 45,45 | 1,83     |
|  | 0,001                              | 0,020  | 0,413  | 86,01 | 7,15     |
|  | 0,01                               | 0,013  | 0,545  | 90,91 | 11       |

## ЛИТЕРАТУРА

1. Wang P., Dong X., Schaefer W. // Corros. Sci. 2010. Vol.52. P.943–949.
2. Единая система защиты от коррозии и старения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний: ГОСТ 9.907-2007. – Введ. 19.07.2007. - Москва: Фед. Агенство по техническому регулированию и метрологии, 2007. – 19 с.
3. Семенова, И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии / Под редакцией И.В. Семеновой. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.

УДК 621.9.047/.048

Студ. Ж.И. Михальцевич

Науч. рук.: доц., канд.хим. наук А.А. Черник; асс. И.В. Антихович  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ ПОЛИРОВАННОЙ НЕРЖАВЕЮЩЕЙ СТАЛИ**

Нержавеющая сталь является наиболее часто используемым материалом для строительства судов, трубопроводов, клапанов и различного типа оборудования (хирургического и судового), крепежа, кухонных раковин, холодильного оборудования и пищевой промышленности [1, 2, 3].

Полирование позволяет придать стальной поверхности привлекательный декоративный вид и обеспечить улучшение ряда характеристик: изменить топографию, физико-механические свойства, повлиять на триботехнические характеристики поверхности. Выделяют ряд методов механической и физико-технической обработки деталей: лезвийными инструментами, связанным и свободными абразивами, поверхностным пластическим деформированием и электрохимическими методами (химическое и электрохимическое полирование), а также комбинацией представленных методов. Однако известные методы финишной обработки многостадийны и трудоемки, не позволяют обработать детали сложной конфигурации до показателя шероховатости  $R_a=0,01$  мкм [4].

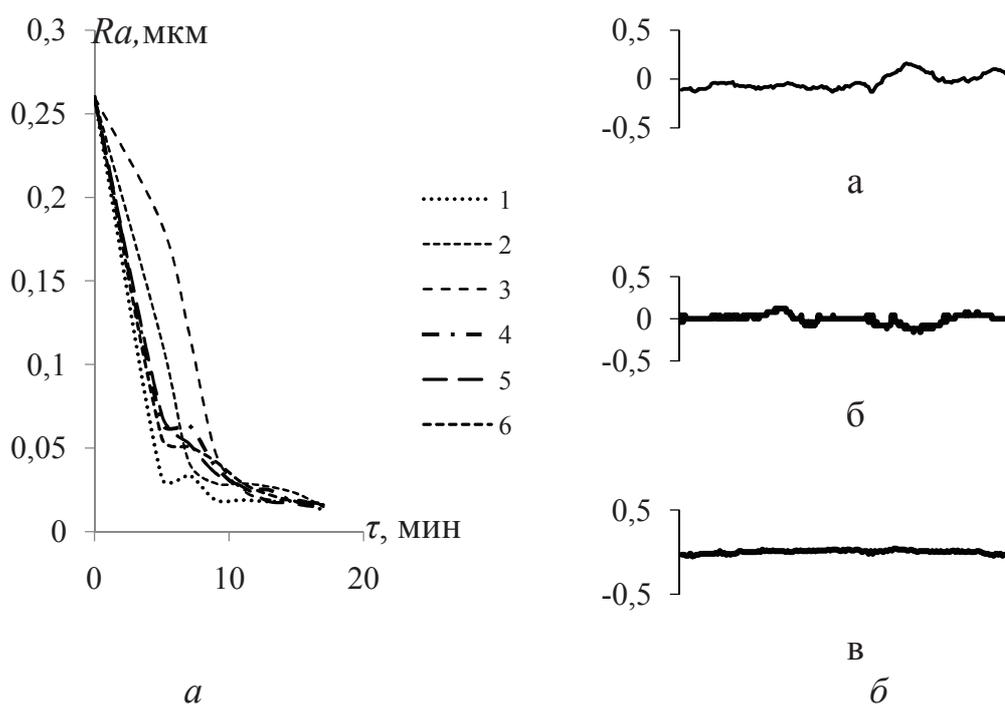
Целью работы явилось исследование физико-химических и коррозионных свойств нержавеющей стали 03X18H11 в стационарном и импульсном режимах электролиза ( $\tau_{\text{паузы}} - 1$  с,  $\tau_{\text{импульса}} 2$  с). В качестве катода и анода использовали сталь 03X18H11. Электролиз проводили в электролитах содержащих серную и фосфорную кислоты в соотношении 50:50 масс. % соответственно, молочную кислоту (40 г/л), винную кислоту (50 г/л), уротропин (50г/л).

Плотность тока при электрополировании в стационарном режиме составила 50 А/дм<sup>2</sup>, температура 50–55 °С.

Микрофотографии поверхности образцов фиксировали при помощи AFFRI-MVDM8 с выводом на персональный компьютер. Для измерения микротвердости использовали цифровой микротвердомер AFFRI-MVDM8 при нагрузках на индентор 200 г по ГОСТ 2999-75. Шероховатость определяли с помощью профилографа-профилометра Абрис ПМ 7. Для проведения импульсного электролиза использовали модульный выпрямитель Flex Kraft. Съём металла фиксировали гра-

виметрически при помощи весов Adventurer Pro AV264C. Потенциалы пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Склонность к питтинговой коррозии определяли в растворе содержащем 3%  $\text{NH}_4\text{Cl}$  и 2%  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  при  $T=30^\circ\text{C}$  в течение часа. Все измерения проводили 3-4 раза. Блеск измеряли при помощи фотоэлектрического блескомера БФ5М-45/0/45.

Для создания исходной микрошероховатости ( $R_a$  0,26 мкм) использовали наждачную бумагу с зернистостью  $28 \times 40$  мкм. Полирование осуществляли до значения 0,015 мкм.



Электролиз в импульсном режиме: 1 – винная кислота; 3 – уротропин; 6 – молочная кислота; импульсный режим: 2 – винная кислота; 5 – молочная кислота; 4 – уротропин.

**Рисунок 1 – Зависимость микрошероховатости от времени электролиза (а); Профилограммы образцов в электролите с добавлением уротропина при электролизе в стационарном режиме стационарный электролиз, мин: а – 3; б – 7; в – 17 (б)**

Выяснили, что в течение 9 мин электролиза наблюдаются значительные изменения параметра  $R_a$ . После 9 мин различия в значениях микрошероховатости незначительны. Наибольшее сглаживание наблюдается в электролите с винной кислотой при стационарном режиме электролиза.

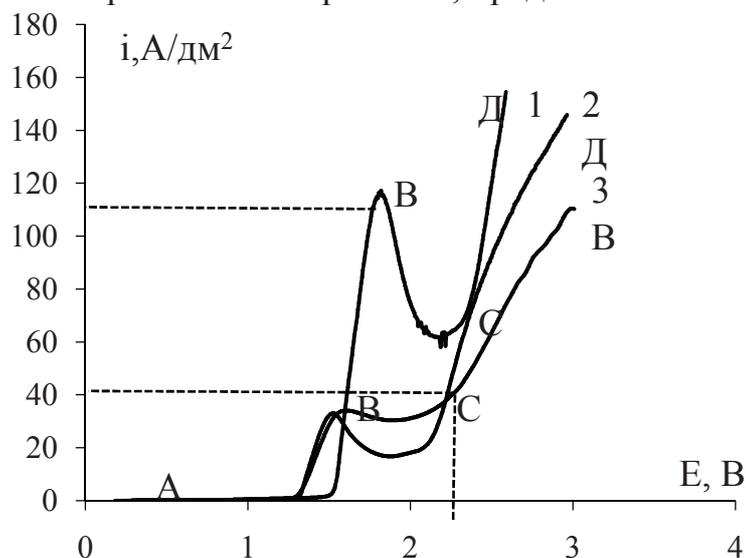
Результаты определения склонности нержавеющей стали к питтинговой коррозии представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Изменения массы образцов после питтинговой коррозии, отполированной нержавеющей стали 03X18H11 при времени электролиза 17 мин

| Вид ингибитора          | $\Delta m$ , г/м <sup>2</sup> | K, г/(м <sup>2</sup> ·год) | Количество очагов коррозии |
|-------------------------|-------------------------------|----------------------------|----------------------------|
| Импульсный электролиз   |                               |                            |                            |
| Винная кислота          | 1,5454                        | 92,72                      | 26                         |
| Уротропин               | 0,5454                        | 32,72                      | 20                         |
| Молочная кислота        | 1,3636                        | 81,81                      | 27                         |
| Стационарный электролиз |                               |                            |                            |
| Винная кислота          | 2,4545                        | 180,3                      | 66                         |
| Уротропин               | 2                             | 89,36                      | 26                         |
| Молочная кислота        | 1,911                         | 95,85                      | 36                         |
| Исходная поверхность    |                               |                            |                            |
| –                       | 1,909                         | 96,72                      | 37                         |

Поверхность отполированная в режиме стационарного электролиза в растворе с добавлением винной кислоты в 2,5 раза больше подверглась питтинговой коррозии, чем в режиме импульсного электролиза.

Анодные поляризационные кривые (АПК) нержавеющей стали, полученные в электролитах полирования, представлены на рисунке 2.

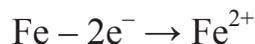


1 – молочная кислота; 2 – уротропин; 3 – винная кислота.

Рисунок 2 – АПК стали в электролитах полирования

На АПК видно, что изменение состояния поверхности в ходе процесса выражена характерными участками анодной поляризации. Рабочая плотность тока процесса полирования составила 50 А/дм<sup>2</sup>.

Для раствора с уротропином (кривая 2) процесс полирования происходит в области активного состояния поверхности (участок АВ):



В растворах с молочной и винной кислотами полирование происходит в области более положительных потенциалов  $\approx 2,2$  В, и соответствует участку (СД), на котором наряду с ионизацией стали происходит выделение газообразного кислорода. При этом не происходит ухудшения качества поверхности.

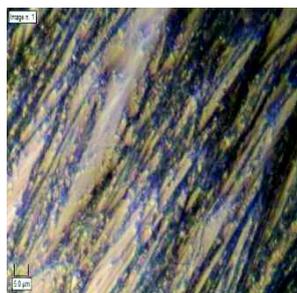
В ходе работы были установлены оптимальные условия электролиза представленные в таблице 2.

**Таблица 2 – Оптимальные условия электролиза и характеристик поверхности нержавеющей стали (сталь 03Х18Н11) после 17 минут полирования ( $R_a \approx 0,015$  мкм)**

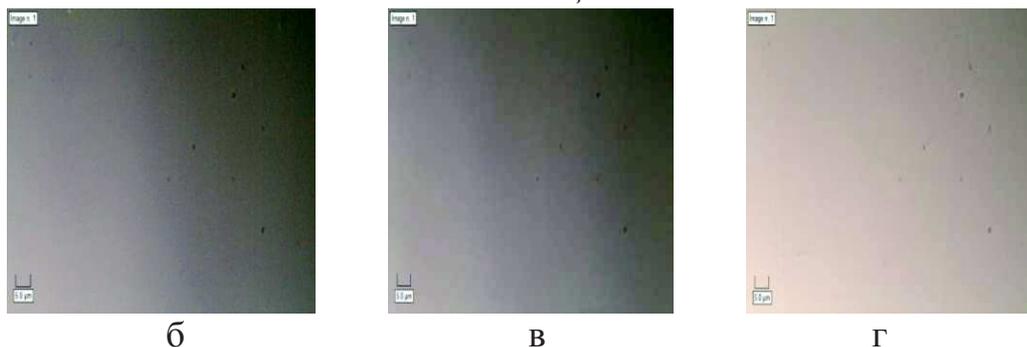
| Параметр                                   | Уротропин | Винная кислота | Молочная кислота |
|--|-----------|----------------|------------------|
| Исходная поверхность микротвердость 309 HV |           |                |                  |
| Стационарный режим                         |           |                |                  |
| $\Delta m$ , г                             | 0,323     | 0,2895         | 0,3081           |
| Микротвердость, HV                         | 176       | 171,6          | 187              |
| $v$ , мкм/ч                                | 0,014353  | 0,014529       | 0,014353         |
| Импульсный режим                           |           |                |                  |
| $\Delta m$ , г                             | 0,1951    | 0,2241         | 0,2071           |
| Микротвердость, HV                         | 183       | 173,6          | 185              |
| $v$ , мкм/ч                                | 0,014412  | 0,014059       | 0,014294         |

Выяснилось, что значение микротвердости нержавеющей стали уменьшается при электрохимическом полировании в 1,5 раза. При импульсном электролизе съём металла в 1,5 – 2 раза меньше, чем при стационарном.

Микрофотографии нержавеющей стали представлены на рисунке 3.



а



**а – исходная поверхность; электролиз в стационарном режиме:  
б – уротропин; в – винная кислота; г – молочная кислота.**

**Рисунок 3 – Микрофотографии поверхности отполированной нержавеющей стали в течение 17 минут при температуре 50–30 °С.**

Электрохимическое полирование позволяет улучшить внешний вид поверхности нержавеющей стали, формируется плоская равномерная структура. Режим электролиза не оказывает влияния на топографию. Блеск исходной поверхности составил 61 единицу, при увеличении времени полирования до 3 мин блеск увеличивается до 180–200 единиц.

Таким образом, применение импульсного электролиза взамен стационарного приводит к уменьшению съема металла и очагов питтинговой коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Awad, A.M. Electropolishing of AISI-304 stainless steel for protection against SRB biofilm / A.M. Awad, E.A. Ghazy, S.A. Abo El-Enia, M.G. Mahmoud // *Surface and Coatings Technology* 206 (2012) 3165–3172.
2. Hoffman J. *Machine Design*. 73 (2001) 80.
3. Chandrasekar, M.S. Pulse and reverse plating – Conceptual, advantages and applications / M.S. Chandrasekar, M. Pushpavanam // *Electrochimica Acta* 53 (2008) 3313–3322.
4. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами, М.: Хи-мия, 1979. – с. 352

УДК 66.097.3; 621.793:620.197

Студ. Г. Вейсага

Научн. рук. доц., канд. хим. наук В.Г. Матыс  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ПАССИВАЦИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОСАЖДЁННОГО ЦИНКА ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТОВ АММОНИЯ И МОЛИБДАТОВ НАТРИЯ**

В течение многих лет хромирование использовалось для пассивации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости. Из-за токсичности соединений Cr (VI) в 2000 году был введён запрет их использования для обработки деталей, используемых в автомобильной промышленности. Поэтому, для защиты цинка сплавов на их основе были разработаны конверсионные покрытия на основе соединений Cr (III) [1].

Целью исследования является разработка растворов пассивации цинковых покрытий без соединений хрома.

Основная задача данной работы является изучение влияния добавок ионов переходных металлов в растворе пассивации на основе ванадатов аммония и молибдатов натрия и их защитной способности, и коррозионной стойкости в 3 % растворе NaCl.

В качестве объектов коррозионных исследований были выбраны пластины (электроды) из листовой углеродистой стали марки 08кп размером 20×20 мм с нанесенным электрохимически цинковым покрытием.

Коррозионные испытания для цинкового покрытия, нанесенного электрохимическим способом, проводили соответственно в растворе пассивации с содержанием  $Fe^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ , молибдата натрия. Со временем погружения 4 и 6 минут. Полученная пассивная плёнка была исследована на защитную способность методом Капли. Полученные результаты сведены в таблицу 1.4. Все растворы были приготовлены на основе базового раствора следующего состава:

1.  $NH_4VO_3$  - 3,57 г/л (0,03M); NaF - 0,56 г/л;  $K_3[Fe(CN)_6]$  - 2,6 г/л;  
Составы растворов представлены ниже.

Растворы пассивации:

2. Базовый раствор с добавкой Zn (II) - 0,01M;
- 2'. Базовый раствор с добавкой Zn (II) - 0,001M;
3. Базовый раствор с добавкой Fe (II) - 0,01M;
- 3'. Базовый раствор с добавкой Fe (II) - 0,001M;
4.  $Na_2Mo_4$  - 0,3M;

5. Базовый раствор с добавкой  $\text{Na}_2\text{Mo}_4$  - 0,3 М;

6. Базовый раствор с добавкой  $\text{Na}_2\text{Mo}_4$  - 0,4 М.

Для осаждения покрытия использовался аммиакатно-хлоридный электролит цинкования (работает при рН 5,0-5,5). Катодный и анодный выходы по току близки к 100%. Аноды цинковые марки Ц0. Пассивацию цинковых покрытий не проводили. Качество полученных образцов оценивалось визуально. Все покрытия наносили в один слой толщиной 9 мкм (для снятия поляризационных кривых), сушку проводили при комнатной температуре. Для нанесения цинковых покрытий использовали потенциостат ПИ-50-1.1 с использованием программатора ПР-8.

Коррозионную стойкость покрытия с последующей пассивацией исследовали электрохимическим методом путем снятия анодных и катодных поляризационных кривых в 3 % растворе  $\text{NaCl}$ . Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 8 см<sup>2</sup> осуществляли с помощью потенциостата IPC-PRO MF, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000».

Все графические зависимости строили и обрабатывали с помощью программного пакета Excel 2007. Потенциостатические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом, хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в раствор выдерживали его в течение 5–7 минут для определения величины бестокового потенциала. После установления потенциала снимали катодную поляризационную кривую в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 1 мВ/с. При этом потенциал смещался на  $-300 \pm 50$  мВ от бестокового потенциала в катодную сторону. Далее образец находился в растворе до установления значения бестокового потенциала, после чего снимали анодную кривую со смещением на +100 мВ от бестокового потенциала в анодную сторону. Снятие было произведено в два непрерывных цикла. Пример получения потенциостатических поляризационных кривых в два непрерывных цикла показан на рисунке 1. На рисунке 2 показан пример выбора областей для последующей обработки.

Далее были графически построены катодные и анодные поляризационные кривые с целью определения тока коррозии и потенциала коррозии. С помощью линии тренда были получены уравнения, по которым и были определены ток и потенциал коррозии. Пример показан на рисунке 3.

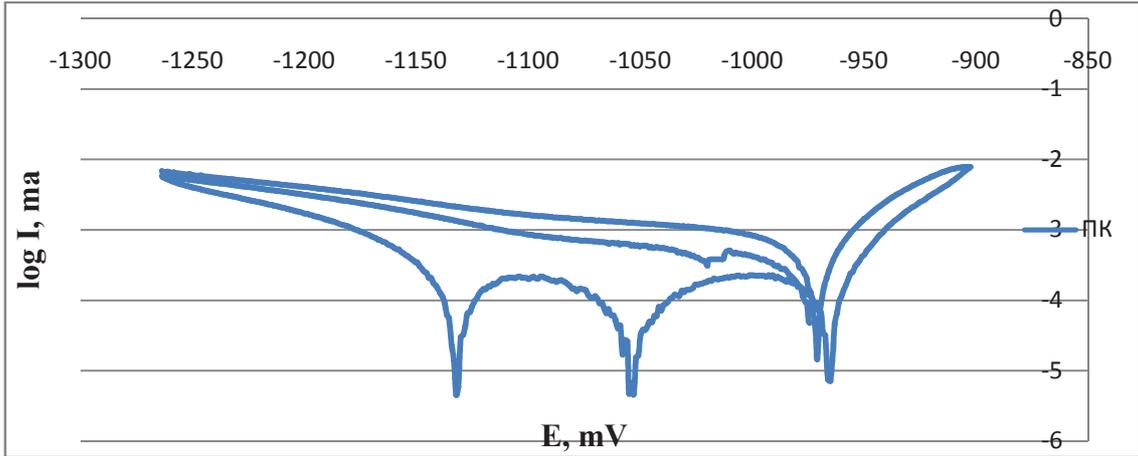


Рисунок 1. Потенциостатические поляризационные кривые в два непрерывных цикла в растворе 3% NaCl.

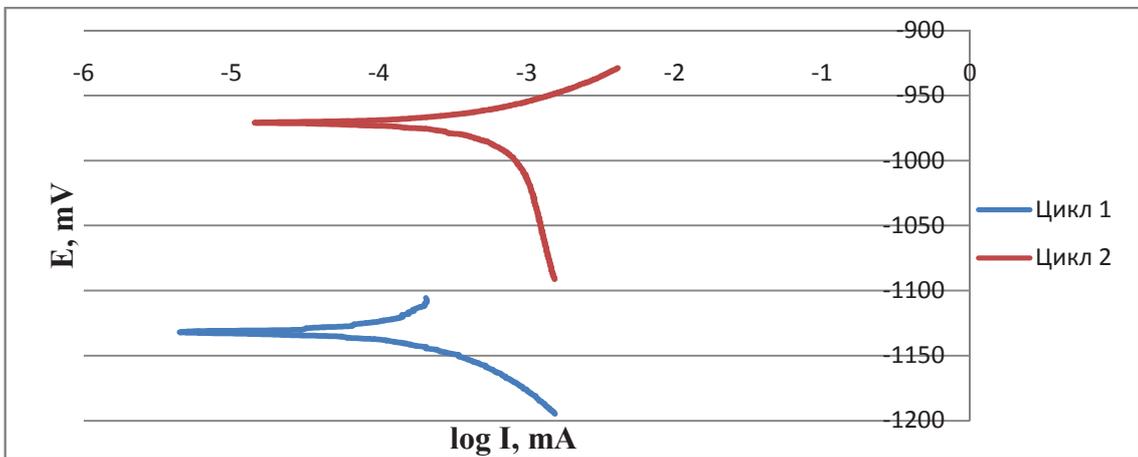


Рисунок 2. Поляризационные кривые первого и второго цикла в растворе 3% NaCl.

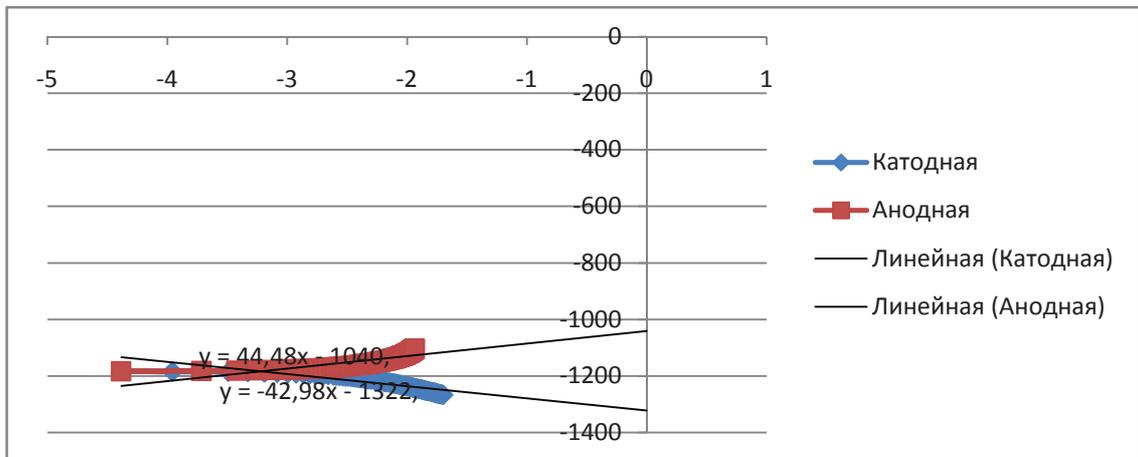


Рисунок 3. Поляризационные кривые с линиями тренда в растворе 3% NaCl

После обработки поляризационных кривых получили результаты о, потенциалах и токах коррозии. Полученные данные сводим в таблицу 1.2 и 1.3.

**Таблица 1.2– Потенциалы коррозии, мВ**

| Р-ры  | №1      | №2      | №2'     | №3      | №3'     | №4     | №5      | №6     |
|-------|---------|---------|---------|---------|---------|--------|---------|--------|
|       |         | 0,01    | 0,001   | 0,01    | 0,001   |        | 0,3М    | 0,4М   |
| 4 мин | -1126,5 | -1165,0 | -1168,8 | -1039,8 | -1173,4 | -944,4 | -1139,8 | -1167  |
| 6 мин | -1099,1 | -1175,1 | -1188,9 | -1134,6 | -1175,1 | -987,1 | -1030,3 | -983,4 |

**Таблица 1.3– Токи коррозии, мА**

| Р-ры | №1                   | №2                  | №2'       | №3                  | №3'       | №4        | №5        | №6        |
|------|----------------------|---------------------|-----------|---------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
|      |                      |                     | $10^{-3}$ |                     | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ | $10^{-4}$ |
| Мин  |                      | 0,01                | 0,001     | 0,01                | 0,001     |           | 0,3М      | 0,4М      |
| 4    | $3,06 \cdot 10^{-5}$ | $7,9 \cdot 10^{-4}$ | 1,05      | $6,7 \cdot 10^{-5}$ | 8,85      | 2,84      | 7,02      | 9,33      |
| 6    | $1,13 \cdot 10^{-3}$ | $1,1 \cdot 10^{-3}$ | 1,13      | $2,9 \cdot 10^{-4}$ | 4,93      | 1,23      | 6,05      | 5,92      |

**Таблица 1.4– Время выдержки**

| Растворы  | №1      | №2      | №2'   | №3      | №3'     | №4    | №5    | №6    |
|-----------|---------|---------|-------|---------|---------|-------|-------|-------|
| Время     |         | 0,01    | 0,001 | 0,01    | 0,001   |       | 0,3М  | 0,4М  |
| 4 мин ср. | 48,5сек | 42,5сек | 39сек | 45,5сек | 1м13с   | 1м10с | 55сек | 37,5с |
| 6 мин ср. | 1м 13с  | 42сек   | 52сек | 55,5сек | 43,5сек | 57сек | 41,5с | 30сек |

В результате исследований можно сделать следующее заключение.

Добавки ионов металлов и введение молибдата натрия в раствор пассивации на основе ванадата аммония приводят к незначительному сдвигу потенциала коррозии в катодную область, на 40 - 60 мВ.

Сдвиг потенциала коррозии в анодную область наблюдался лишь с добавкой Fe(II) с концентрацией 0,01М при 4 минутах, в чистом растворе 0,3 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 4 и 6 минутах и в растворе ванадат аммония с добавкой 0,4 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 6 минутах. Для токов коррозии были получены аналогичные результаты.

Защитный эффект пассивной плёнки увеличивается в базовом растворе с добавкой Fe(II) с концентрацией 0,01М и с добавкой 0,3 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 4 минутах. Время защитного эффекта в базовом растворе с добавкой 0,4 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 6 минутах уменьшается в 2 раза, что говорит об обратном эффекте.

## ЛИТЕРАТУРА

1.Directive 2000/53/EC of the European Parliament and of the Council of 18 September 2000 on end-of life vehicles, Official Journal of the European Communities, 21 October 2000.

УДК 621.3035.221.621:547.223.3

Студ. А.А. Касач  
науч. рук. проф., канд. хим. наук И.М. Жарский  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА СЕРНОКИСЛОГО ЭЛЕКТРОЛИТА МЕДНЕНИЯ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ С ДОБАВКАМИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ**

Наибольший интерес представляют процессы электролитического меднения при производстве печатных плат, так как технологии и оборудование в этой области развивается стремительными темпами.

Для монтажа на плату радиоэлементов служат отверстия в плате, которые в зависимости от назначения платы могут быть металлизированы или не иметь металлизации. Металлизированные монтажные отверстия служат также для электрического соединения проводников, расположенных на обеих сторонах платы.

Толстые (свыше 15 мкм) слои меди, используемые в качестве проводников, формирующих рисунок печатной платы или гибкого кабеля, должны быть пластичны (относительное удлинение до разрыва не менее 6%), прочны (прочность на разрыв 200–350 Н/мм.), электропроводны.

Для осуществления процесса электролитического меднения в промышленности в настоящее время используются борфтористые и серноокислые электролиты.

Основными требованиями, предъявляемыми к электролитам меднения печатных плат, являются:

- высокая рассеивающая способность по металлу;
- обеспечение высокой пластичности покрытий;
- высокая скорость электроосаждения;
- приемлемая стоимость материалов, применяемых для приготовления и корректировки электролита.

Борфтористые электролиты в основном отвечают предъявляемым требованиям, однако характеризуются высокой стоимостью и сложностью утилизации.

Серноокислые электролиты, содержащие только сульфат меди и серную кислоту, наиболее просты в эксплуатации, однако характеризуются низкой рассеивающей способностью. Введение в данный электролит специальных добавок и оптимизация состава компонентов в растворе приводит к улучшению его рабочих характеристик и качества катодного осадка [1].

Целью данной работы являлась разработка высокоэффективной технологии электрохимического меднения печатных плат, обеспечивающее получение качественных медных осадков, равномерно распределенных по высоте отверстий печатных плат.

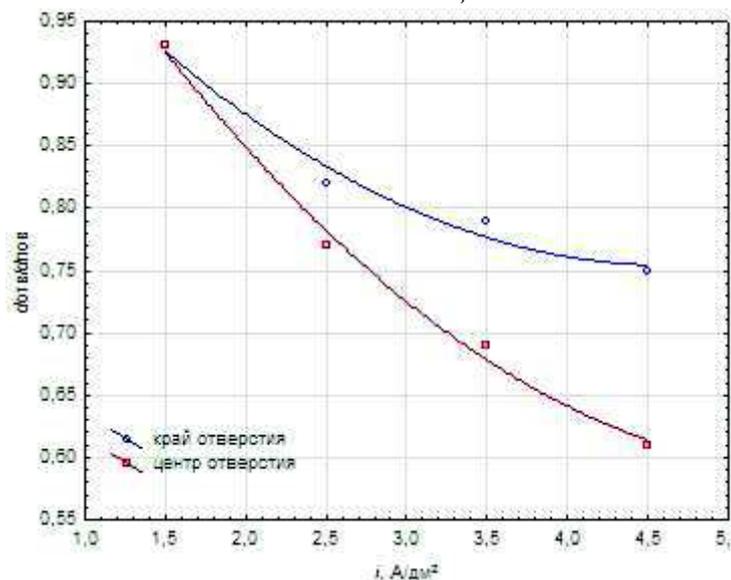
Объектами исследования являлся сернокислый электролит меднения печатных плат содержащий блескообразующую (ЛТИ) и пластифицирующую (ОС-20) добавки третичных аминов. Для приготовления электролита использовались химические реактивы марки х. ч. Перемешивание электролита осуществляли сжатым воздухом. В качестве анодов использовали медные пластины марки АМФ. При проведении исследований осаждались медные покрытия толщиной 20–40 мкм.

Измерение толщины осадков меди и микрофотографии шлифов проводили при помощи оптического микроскопа с увеличением в 330 и 620 раз. Распределение меди оценивали по отношению слоя осадка в отверстии ( $d$ ) к слою осадка на поверхности печатной платы ( $d_0$ ) [2]. Пластичность медных осадков оценивали, измеряя относительное удлинение ( $l$ , %) специально изготовленных образцов методом растяжения до разрыва с силой до 100 Н при помощи разрывной машины немецкой марки «Heckert», рассеивающую способность (РС) измеряли в щелевой ячейке Моллера.

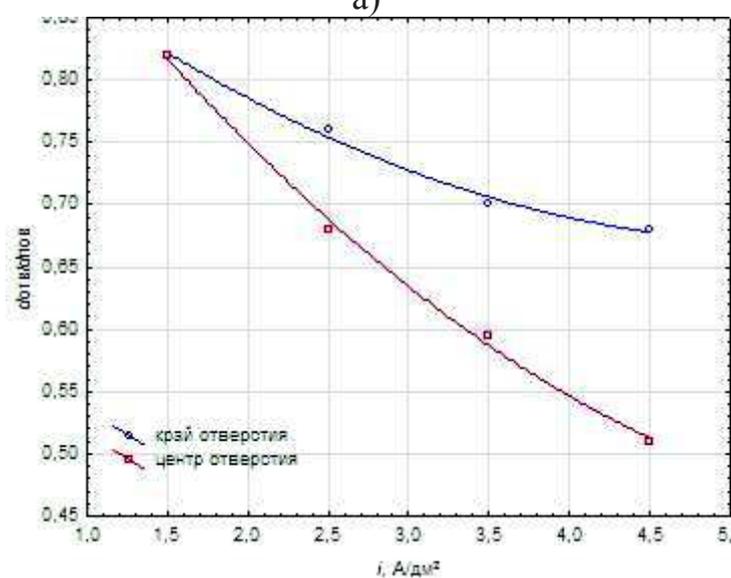
Проанализировав полученные данные, а так же литературные источники для исследований был выбран электролит следующего состава, моль/л:  $\text{CuSO}_4$  0,6–0,8;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,6–1,8,  $\text{NaCl}$   $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-4}$ ; а так же содержащий блескообразующую добавку ЛТИ – 0,08–0,10 г/л и пластифицирующую добавку ОС-20 в количестве 0,8–1,5 г/л.

Для оперативной оценки работоспособности электролита был проведен тест с использованием ячейки Хулла. Установлено, что в стационарных условиях мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки получают при плотностях тока, равных 0,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>. При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%.

Для оценки характера распределения меди в отверстиях печатной платы в зависимости от соотношения между толщиной платы и диаметром отверстия проводились исследования при постоянном токе с перемешиванием электролита. Плотность тока составляла 1,0; 2,5 и 4,5 А/дм<sup>2</sup>. Результаты исследований представлены на рис. 1. При уменьшении диаметра отверстия распределение меди значительно ухудшалось, что особенно сильно проявляется при высоких плотностях тока. Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными.



а)



б)

**Рисунок 1 – Зависимость распределения меди от плотности тока при различных соотношениях толщины платы к диаметру отверстия:  
а) соотношение 1,75; б) соотношение 2,92**

Данный электролит показал хороший результат и был выбран как объект исследования для изучения добавок с различной длиной углеводородного радикала. Измерение  $PC_{me}$  проводили в щелевой ячейке Моллера при средней плотности тока 1 А/дм<sup>2</sup>. Значение  $PC$  приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Значение РС с добавками третичных аминов

| № амина | Значение РС, %                     |                  |                  |
|---------|------------------------------------|------------------|------------------|
|         | Концентрация, моль/дм <sup>3</sup> |                  |                  |
|         | 10 <sup>-3</sup>                   | 10 <sup>-4</sup> | 10 <sup>-5</sup> |
| -       | 31                                 |                  |                  |
| амин 1  | 35                                 | 36               | 36               |
| амин 2  | 38                                 | 42               | 38               |
| амин 3  | 31                                 | 47               | 40               |
| амин 4  | –                                  | 46               | 38               |

Из таблицы 1 видно, что для аминов под номерами 2 и 3 с уменьшением концентрации их в растворе, значение РС проходит через максимум. Это связано, с тем что величина катодной поляризации зависит от концентрации аминов в коллоидном состоянии проходит через максимум, положение которого в свою очередь зависит от степени дисперсности коллоида, концентрации и природы выделяемого на катоде металла. Наличие максимум поляризации, по мнению авторов [3], соответствует полному связыванию ионов меди третичными аминами в комплексы. Понижение поляризации при повышенных концентрациях добавок третичных аминов (за пределами максимума) авторы объясняют уменьшением степени дисперсности коллоидных частиц и их коагуляции.

Таким образом в ходе исследований было установлено, что из сернокислого электролита меднения следующего состава, моль/л: CuSO<sub>4</sub> 0,6–0,8; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1,6–1,8, NaCl 3,4·10<sup>-4</sup>–6,8·10<sup>-4</sup>; добавка ЛТИ – 0,08–0,10 г/л, осаждаются мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки при плотностях тока 0,5–2,0 А/дм<sup>2</sup>. Установлена так же зависимость, что при уменьшении диаметра отверстия распределение меди значительно ухудшается, при увеличении плотности тока. Так же было установлено, что введение в фоновый электролит добавок третичных аминов позволяет увеличить рассеивающую способность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Капица, М. С. Гальваническая металлизация в производстве печатных плат. / М. С. Капица. // Технологии в электронной промышленности. – 2006. – №2. – с. 20–24.
2. Терешкин, В.А. Гальваническое меднение при производстве печатных плат / В.А. Терешкин, Ж.Н. Фантгоф, Л.Н. Григорьева // Технологии в электронной промышленности. – 2005.– №1. – с.16–18.
3. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 34 с.

УДК 621.357.7

Магистрант Е. А. Климова

Науч. рук.: зав.каф. ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук А.А. Черник;  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)  
проф., докт. хим. наук В.С. Безбородов  
(кафедра органической химии, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ АНИЗОТРОПНЫХ ДОБАВОК НА ОСАЖДЕНИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В АММИКАТНО-ХЛОРИДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТЕ**

Цинковое покрытие является наиболее распространённым среди всех гальванопокрытий, так как являются защитными или защитно-декоративными в зависимости от способа нанесения.

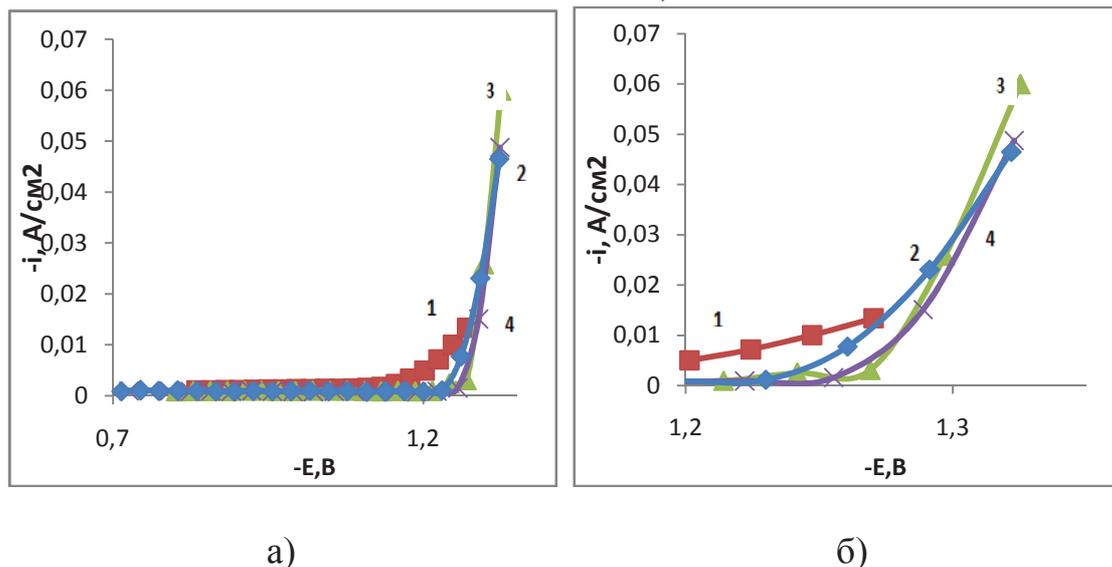
Максимальное распространение получил слабоокислый электролит благодаря хорошей рассеивающей способности, высокому выходу по току (95-98%) при малом наводороживании стальной основы, отличной кроющей способности, хорошей пассивируемости покрытий и более яркому блеску.

Для увеличения равномерности и блеска покрытий в электролит, помимо  $ZnCl_2$  и  $NH_4Cl$ , входят различные блескообразующие и выравнивающие добавки в количестве до 50 мл/дм<sup>3</sup>.

В качестве перспективных компонентов для блескообразующих добавок при осаждении цинкового покрытия могут выступать жидкокристаллические соединения, которые ориентируются определенным образом под действием электрического поля. Кафедра органической химии БГТУ имеет приоритет по синтезу таких соединений. В качестве блескообразующих добавок в данном исследовании применялись диметилноксоамин  $C_{18}H_{39}N$  и диметилдодециламин  $C_{14}H_{31}N$ .

Целью данного исследования являлось определения влияния органических добавок  $C_{18}H_{39}N$  и  $C_{14}H_{31}N$  на ход осаждения цинка на сталь, а так же их влияния на свойства покрытия в целом.

В качестве основы был выбран электролит следующего состава: 100 г/дм<sup>3</sup>  $ZnCl_2$ , 190 г/дм<sup>3</sup>  $NH_4Cl$ . Добавки добавлялись в диапазоне концентраций от  $10^{-6}$  моль/л до  $10^{-2}$  моль/л. Поляризационные измерения проводились на потенциостате ИРС-про. В качестве электрода сравнения был взят хлорсеребряный электрод, измерения проводились при комнатной температуре (18–25°C). Все потенциалы представлены в шкале нормального водородного электрода.



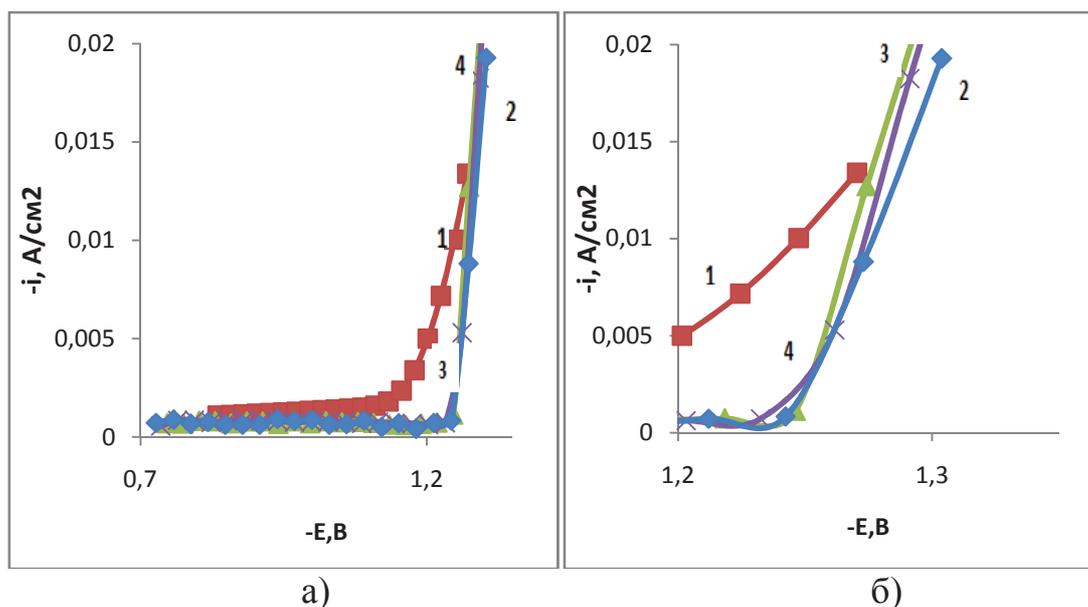
**Рисунок 1. – Влияние концентрации  $C_{18H_{39}N}$  на поляризационное поведение стального электрода в электролите цинкования: а – общий вид; б –увеличенная область протекания катодного процесса.**  
**На каждом из графиков: 1 – исходный электролит, 2 –  $C_{C_{18H_{39}N}} = 10^{-6}$ , 3 –  $C_{C_{18H_{39}N}} = 10^{-4}$ , 4 –  $C_{C_{18H_{39}N}} = 10^{-2}$ .**

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые в исходном электролите и в присутствии добавки. Бестоковый потенциал для исходного электролита  $-0,84V$ , а для электролита с добавкой данный потенциал находится в диапазоне от  $-0,69$  до  $-0,8V$ , видно что в присутствии добавки бестоковый потенциал смещается в электроположительную сторону. Катодный процесс начинает наблюдаться при потенциале  $-1,18V$  для электролита без добавок и для электролитов с добавкой  $-1,26V$  для все концентраций исследования.

Введение анизотропной добавки сдвигает потенциал процесса осаждения цинка в более электроположительную сторону.

На рисунке 2 представлены поляризационные кривые в исходном электролите и в присутствии добавки. Бестоковый потенциал для исходного электролита  $-0,83V$ , а для электролита с добавкой данный потенциал находится в диапазоне от  $-0,72$  до  $-0,75V$ . Катодный процесс начинает наблюдаться при потенциале  $-1,1V$  для электролита без добавок и при  $-1,24V$  для электролитов с добавкой.

Добавка номер два ( $C_{14H_{31}N}$ ) сдвигает бестоковый потенциал в электроположительную сторону в большей степени в сравнении с первой ( $C_{18H_{39}N}$ ), катодный процесс же начинается в этом случае быстрее (при потенциале  $-1,24V$ ).



**Рисунок 2. – Влияние концентрации  $C_{14H_{31}N}$  на поляризационное поведение стального электрода в электролите цинкования: а – общий вид; б – увеличенная область протекания катодного процесса.**

**На каждом из графиков: 1 – исходный электролит, 2 –  $C_{C_{14H_{31}N}} = 10^{-6}$ ,  
3 –  $C_{C_{14H_{31}N}} = 10^{-4}$ , 4 –  $C_{C_{14H_{31}N}} = 10^{-2}$**

Так же в работе проводились исследования в ячейке Хулла. По предварительным результатам которых можно говорить о том, что при добавлении в электролит анизотропных добавок диапазон плотностей тока для получения качественных цинковых покрытий расширяется с  $0,5-0,02 \text{ А/дм}^2$  до  $0,2-1 \text{ А/дм}^2$ .

Исходя из выше изложенных сведений мы рекомендуем данные добавки для использования в качестве блескообразующей составляющей электролита.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В. В. Цинкование. Техника и технология: прил. к журналу «Гальванотехника и обработка поверхности» / В. В. Окулов; под ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – М. : Глобус, 2008. – 252 с.
2. Справочное руководство по гальванотехнике. Ч. III / под ред. В. И. Лайнера. М. : Металлургия, 1972. – 423 с.

УДК 621.3035.221.621:547.223.3

Магистрант М. Д. Круз Кари (*Maura Judith Cruz Cari*)

Науч. рук.: доц., канд. хим. наук П.Б. Кубрак (*Pavel Kubrak*)

(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

PhD, директор С. Н. Ушак (*Dra. Svetlana Ushak*, Head of Department  
of Chemical Engineering and Mineral Processing)

(кафедра химической технологии и переработки минерального сырья,  
университет Антофагасты (Чили))

PhD, директор М.С. Грагеда (*Dr. Mario Grageda*, Head of Center  
for Advanced Research of Lithium and Industrial Minerals (CELiMIN))

(центр перспективных исследований по литиевым и нерудным  
полезным ископаемым, Антофагаста, Чили)

**МАКРОИНКАПСУЛИРОВАНИЕ МАТЕРИАЛА  
С ФАЗОВЫМ ПЕРЕХОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО МЕТОДА ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ  
В СИСТЕМАХ ТЕРМОАКУМУЛЯЦИИ СОЛНЕЧНЫХ  
КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИИ**

**MACROENCAPSULATION OF PHASE CHANGE MATERIAL  
USING ELECTROCHEMICAL METHOD FOR THERMAL  
ENERGY STORAGE IN CSP PLANTS**

Department of Chemical Engineering and Mineral Processing and Center for Advanced  
Research of Lithium and Industrial Minerals (CELiMIN), University of Antofagasta,  
Chile

Быстрое экономическое развитие во всем мире ведет к быстрому увеличению спроса на энергию. Однако традиционные ископаемые источники энергии ограничены, и их использование связано с выбросом вредных газов, которые ответственны за климатические изменения, глобальное потепление и загрязнение окружающей среды. Таким образом, многие исследователи разработали эффективные энергетические системы, используя нетрадиционные возобновляемые источники энергии, включая в том числе солнечную энергию. Главная проблема использования солнечной энергии состоит в том, что ее доступность часто прерывистая, переменная и непредсказуемая. Хранение тепловой энергии (TES) широко изучалось как эффективный метод экономии энергии и повышения эффективности системы отопления.

Системы хранения тепловой энергии с использованием материала фазового перехода (PCM) предлагают различные преимущества, такие как небольшая разница температур между циклами хранения и извлечения, малые размеры блока и малый вес на единицу объема хранения. Однако возникают некоторые проблемы, особенно при изъятии энергии из системы хранения, что приводит к испарению, потере материала и коррозии в среде, в которой он применяется. Было сделано много попыток преодолеть эти трудности.

Макрокапсулирование PCM представляет собой процесс покрытия твердых или жидких частиц твердой стенкой. Преимуществами макрокапсулирования являются: снижение реакционной способности PCM с внешней средой, увеличение площади теплообмена и позволяет PCM, благодаря покрытию, выдерживать частые изменения объема хранилища. Макрокапсулированные PCM используются в системах термоаккумуляции, как материал для теплоизоляции в зданиях, для терморегулирования текстиля, упаковочного материала, используемого в перевозке органов и других чувствительных к температуре продуктов, в охлаждении электронных чипов и теплообменниках.

Были изучены различные методы макрокапсулированных материалов с фазовым изменением, такие как методы физического синтеза, такие как распылительная сушка, методы физического химического синтеза, такие как комплексная коацервация и золь-гель процесс, а также методы химического синтеза, такие как суспензионная полимеризация, эмульсионная полимеризация, межфазная полимеризация, *in situ* полимеризации и конденсационной полимеризации.

В этой работе, в качестве PCM был выбран гранулированный нитрат натрия и был макрокапсулирован двухслойным покрытием графита и меди, используя электрохимический метод.

Методика исследования

Материалы

Нитрат натрия ( $\text{NaNO}_3$ ) был использован в качестве PCM за счет стабильных тепловых характеристик и высокой температуры. Графит, *n*-метил-2-пирролидон (НМП) и винилиденфторид полифторид (ПВДФ) были использованы для электрической проводимости, и смесь этих компонентов служит первым слоем покрытия на поверхности  $\text{NaNO}_3$ . Медь (Cu) была использована в качестве металлического покрытия так как Cu имеет высокую теплопроводность до  $398 \text{ Вт / (м}\cdot\text{К)}$ .

Метод

Для приготовления первого слоя покрытия, смешали графит, ПВДФ и НМП в вакуумном смесителе в течение приблизительно че-

тырех часов. В последствии, графитную смесь нанесли на  $\text{NaNO}_3$  и поместили в печь при  $80^\circ\text{C}$ . В связи с испарением органических добавок, на  $\text{NaNO}_3$  остается покрытие графита. Вторым шагом было электроосаждение  $\text{Cu}$  с использованием электрохимической ванне. Электроосаждение проводили при  $40^\circ\text{C}$  при плотности тока от 2 до 5 А, время осаждения было рассчитано для получения теоретической толщины 50-100 мкм. В качестве электролита был использован раствор сульфата меди ( $190 \text{ г / л CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $74 \text{ г / л H}_2\text{SO}_4$ ).

Теплоту фазового перехода макрокапсул и электроосажденного покрытия измеряли с помощью ДСК. Образец был смонтирован в закрытом тигле алюминия. в качестве инертной атмосферы газа использовался аргон. Скорость нагрева и охлаждения составляет  $10^\circ\text{C/мин}$  от 50 до  $350^\circ\text{C}$ .

### Результаты и обсуждение

Температура и теплота фазового перехода для гранулированного нитрата натрия, использованного в данной работе, (таблица 1) совпадает с литературными данными.  $\text{NaNO}_3$  высокую общую теплоту фазового перехода;  $143,9 \text{ Дж г}^{-1}$  с максимумом пика при  $306,7^\circ\text{C}$

**Таблица 1 – Термохимические свойства гранулированного нитрата натрия и  $\text{Cu-NaNO}_3$ .**

| Теплофизические свойства образца | ( $^\circ\text{C}$ ) | J/g   | ( $^\circ\text{C}$ ) | J/g   |
|----------------------------------|----------------------|-------|----------------------|-------|
| Гранулы $\text{NaNO}_3$          | 306,7                | 143,9 | 293,7                | 143,0 |
| $\text{Cu-NaNO}_3$ Гранулы       | 292,9                | 70,1  | -                    | -     |

По сравнению с гранулами  $\text{NaNO}_3$ , в полученных макроинкапсулах, энтальпия плавления снижается примерно на 50%, в то время как температура фазового перехода практически не изменилась. Такая значительная потеря теплоты плавления указывает на необходимость проведения дальнейших работ по оптимизации толщины обоих слоев покрытия и улучшения электрохимического метода нанесения меди.

### Выводы

Данное исследование было попыткой получить макроинкапсулированный материал с высокотемпературным фазовым переходом в целях применения в системах аккумуляции солнечной энергии.

В рамках этой работы, использовались гранулы неорганической соли  $\text{NaNO}_3$ , с покрытием графита и меди, используя электролитический метод. Однако, теплота плавления почти на 50% ниже, при этом параметры электроосаждения и толщина графита и меди полученных микрокапсул, будут оптимизированы.

### Благодарность

Авторы хотели бы выразить признательность за финансовую поддержку, предоставленную CONICyT / FONDAP N 15110019, FONDECyT N 1170675. Крус М. AGCI признать агентство международного сотрудничества.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Хуан, В. Ouyang, D Зханг, J Зу, Р. Ли, Н Ю, Углеродные материалы Усиленные алюминиевые композиты: Обзор, Acta Metall. Net. Engl. Lett. 27 75-786 (2014).
2. Ушак С. М. Круз, Ф. Голова Луис, Марио Грейджеда, Получение и определение характеристик неорганического РСМ микрокапсул с помощью метода псевдооживленной кровати. Материалы. 2-11 (2016).
3. М. М. Фарид, М. А. Khudhair, С. А. К. Razack и С. Аль-Халладж, Energy Convers. Управление., 45, 1597 (2004).
4. Ж. П. Ван, Х. В. Чжао, Н. Л. Го, Получение микрокапсул контейнера, содержащего два основных материалов фазы, Ленгмюра 20 10845 -10850. (2004)
5. А. Malfliet, Г. Deforme, Л. Стапперс и Дж Fransaer, Синтез и характеристика композиционных покрытий для теплового Срабатывания. Журнал электрохимического общества, 154 -1 (D50-D56) 2007.
6. В Зальба, Дж М. Марин, Л. Ф. Руководитель, Appl. Therm. Eng., 23, 251 (2003).
7. Л. Стапперс, Ю. Юань, Дж и Fransaer, J. Electrochem. Soc., 152, C457 (2005).
8. Р. Сарда, в Энциклопедии материаловедения и инженерии, т. 2, М. Б. Bever, Ed., Wiley, Нью-Йорк, 1986.

УДК 544.654.2

Магистрант А.Д. Корней

Науч. рук.: зав.каф. ТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук А.А. Черник;  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

проф., докт. хим. наук В.С. Безбородов  
(кафедра органической химии, БГТУ)

**ОСАЖДЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ  
ИЗ АММИКАТНО-ХЛОРИДНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА  
В ПРИСУТСТВИИ АНИЗОТРОПНОЙ ДОБАВКИ  
В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА**

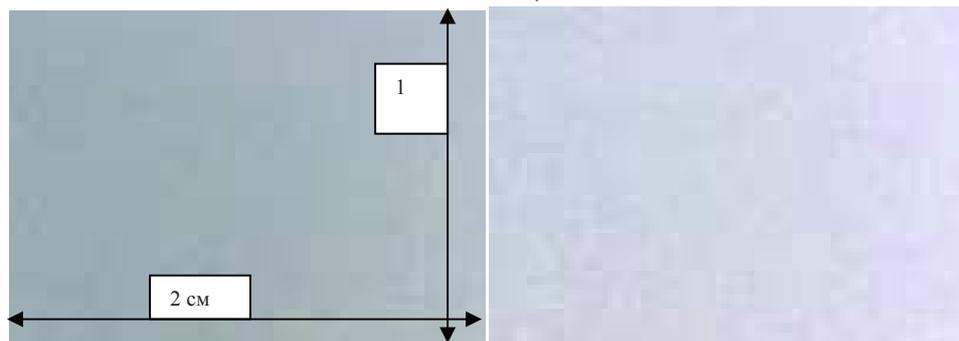
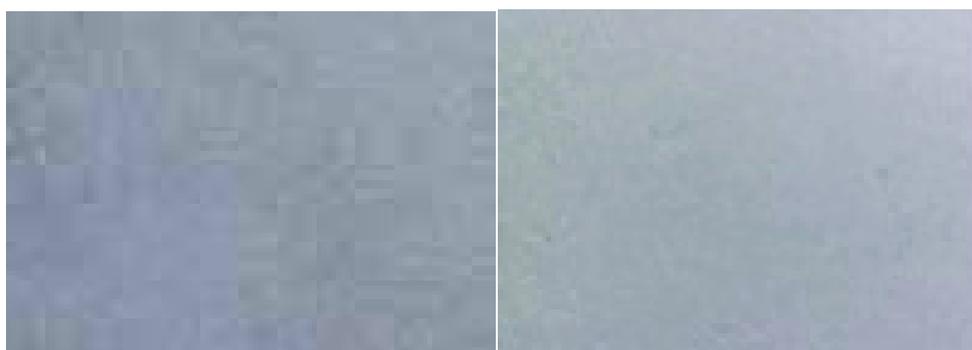
Совершенствование цинковых электрохимических покрытий является одним из актуальных направлений современной гальванотехники [1].

В настоящее время использование в процессах электролиза переменного тока, толчка тока, перерыва тока обусловило создание научного направления в гальванотехнике □ нестационарного электролиза. Электроосаждение металлов и сплавов в условиях нестационарного электролиза позволяет в ряде случаев расширить спектр их эксплуатационных свойств: повысить адгезию с основой, уменьшить размер зерен, пористость, шероховатость и наводороживание, повысить твердость и износостойкость, увеличить коррозионную стойкость и защитную способность [2].

Цель работы — разработка технологических параметров осаждения цинкового покрытия с улучшенными физико-химическими свойствами в условиях импульсного электролиза и присутствии анизотропной добавки  $C_{12}H_{25}NC_2H_6$ .

Диметилдодециламин  $C_{12}H_{25}NC_2H_6$  - органическая добавка обладающая анизотропными свойствами синтезирована на кафедре органической химии БГТУ. Данное соединение в электролитах цинкования может обладать выравнивающими и блескообразующими свойствами. В данной работе представлены результаты исследований влияния данной добавки на структуру и физико-химические свойства получаемого покрытия.

На рисунке 1 представлены фотографии образцов цинкового покрытия осажденного из аммикатно-хлоридного электролита при плотностях тока 3 и 5 А/дм<sup>2</sup> в импульсном режиме электролиза с концентрацией добавки  $C_{12}H_{25}NC_2H_6$  0,001 моль/л.

а) при плотности тока 3 А/дм<sup>2</sup>б) при плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup>

**Рисунок 1 – Образцы цинкового покрытия, осажденного из аммиакатно-хлоридного электролита цинкования при плотностях тока 3 и 5 А/дм<sup>2</sup> в импульсном режиме электролиза с концентрацией добавки  $C_{12}H_{25}NC_2H_5$  0,001 моль/л.**

Как видно из рисунков, при данных условия получают гладкие, хорошо сцепленные с основой осадки цинка светло серого цвета. Покрытия полученные при плотности тока в 5 А/дм<sup>2</sup> так же имеют аккуратную структуру и хорошие адгезионные свойства. Увеличение концентрации добавки с  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  моль/л не приводит к изменению свойств покрытия.

Результаты определения выхода по току цинка в зависимости от условий электролиза и концентрации добавки в электролите представлены в таблице 1. Из полученных данных видно, что практически во всех режимах импульсного и стационарного электролиза полученные результаты выходов по току при плотности тока в 3 А/дм<sup>2</sup> более значительны, чем при плотности тока в 5 А/дм<sup>2</sup>. Это свидетельствует о хорошей рассеивающей способности электролита. С увеличением концентрации добавки  $C_{12}H_{25}NC_2H_6$  с  $10^{-6}$  до  $10^{-4}$  моль/л заметно не-существенное увеличение выходов по току у образцов, полученных при плотности тока в 3 А/дм<sup>2</sup>.

Таблица 1 – Выход по току импульсного и стационарного электролиза

| i, А/дм <sup>2</sup>  | Время паузы, с |      |      |      |      |      | Стац. режим |
|---|----------------|------|------|------|------|------|-------------|
|   | 0,5            | 0,2  | 0,1  | 0,05 | 0,02 | 0,01 |             |
| 3   | 93,4           | 90,2 | 95,1 | 94,8 | 94,3 | 94   | 95,1        |
| 5   | 93,5           | 91,2 | 93,5 | 92,4 | 89,7 | 88,9 | 93,4        |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-6</sup> моль/л |                |      |      |      |      |      |             |
| i, А/дм <sup>2</sup>  | Время паузы, с |      |      |      |      |      | Стац. режим |
|   | 0,5            | 0,2  | 0,1  | 0,05 | 0,02 | 0,01 |             |
| 3   | 90,2           | 94,2 | 94,9 | 93,2 | 93,3 | 94,2 | 95,4        |
| 5   | 91,3           | 90,9 | 90   | 92,7 | 94,4 | 90,4 | 92,8        |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-5</sup> моль/л |                |      |      |      |      |      |             |
| i, А/дм <sup>2</sup>  | Время паузы, с |      |      |      |      |      | Стац. режим |
|   | 0,5            | 0,2  | 0,1  | 0,05 | 0,02 | 0,01 |             |
| 3   | 89,6           | 95,5 | 95,1 | 94,8 | 93,7 | 94   | 95,3        |
| 5   | 90,8           | 89,4 | 87,8 | 92,3 | 91,6 | 94,3 | 93,8        |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-4</sup> моль/л |                |      |      |      |      |      |             |
| i, А/дм <sup>2</sup>  | Время паузы, с |      |      |      |      |      | Стац. режим |
|   | 0,5            | 0,2  | 0,1  | 0,05 | 0,02 | 0,01 |             |
| 3   | 95,7           | 94,2 | 91,5 | 94,1 | 90,3 | 92,1 | 94,7        |
| 5   | 88,4           | 91,4 | 92,4 | 91   | 93,  | 86,3 | 93          |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-3</sup> моль/л |                |      |      |      |      |      |             |

Полученные покрытия подвергались исследованию на коррозионную стойкость. Токи коррозии определялись электрохимическим методом в 3 % растворе NaCl.

В таблице 2 представлены токи коррозии при плотности тока 3 и 5 А/дм<sup>2</sup> при всех режимах импульсного электролиза с варьированием параметров электролиза и концентрации C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

После коррозионных испытаний образцов на токи коррозии в 3% NaCl, полученных при различных режимах импульсного и стационарного электролиза можно сказать, что наименьшие токи коррозии соответствуют короткому импульсу и короткой времени паузы.

При таких режимах электролиза наименьшие токи коррозии составляют: 11,8; 7,9; 36,5; 31,8 мкА/см<sup>2</sup>.

**Таблица 2 – Токи коррозии при импульсном и стационарном электролизе, мкА/см<sup>2</sup>.**

| i,<br>А/дм <sup>2</sup>   | Время паузы, с |       |       |       |       |       | Стац.<br>режим |
|---|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|----------------|
|   | 0,5            | 0,2   | 0,1   | 0,05  | 0,02  | 0,01  |                |
| 3   | 63,9           | 47,1  | 184,5 | 113,8 | 11,8  | 98,7  | 154,8          |
| 5   | 113            | 251,7 | 47,8  | 26,9  | 74,1  | 135   | 131,2          |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-6</sup> моль/л |                |       |       |       |       |       |                |
| i,<br>А/дм <sup>2</sup>   | Время паузы, с |       |       |       |       |       | Стац.<br>режим |
|   | 0,5            | 0,2   | 0,1   | 0,05  | 0,02  | 0,01  |                |
| 3   | 167,9          | 43,6  | 98,4  | 192,3 | 289,7 | 76,5  | 214,6          |
| 5   | 48,7           | 78,5  | 49,4  | 7,9   | 36,5  | 126,1 | 76,9           |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-5</sup> моль/л |                |       |       |       |       |       |                |
| i,<br>А/дм <sup>2</sup>   | Время паузы, с |       |       |       |       |       | Стац.<br>режим |
|   | 0,5            | 0,2   | 0,1   | 0,05  | 0,02  | 0,01  |                |
| 3   | 138,4          | 190,8 | 54,5  | 31,8  | 119   | 143,1 | 25,8           |
| 5   | 184            | 37,6  | 73,6  | 17,5  | 82,5  | 57,8  | 302,3          |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-4</sup> моль/л |                |       |       |       |       |       |                |
| i,<br>А/дм <sup>2</sup>   | Время паузы, с |       |       |       |       |       | Стац.<br>режим |
|   | 0,5            | 0,2   | 0,1   | 0,05  | 0,02  | 0,01  |                |
| 3   | 32,5           | 67,8  | 115,8 | 185,7 | 45,1  | 141,5 | 183,6          |
| 5   | 45,8           | 31,4  | 83    | 97,6  | 165,8 | 159,1 | 86,4           |
| Концентрация добавки C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> NC <sub>2</sub> H <sub>6</sub> 10 <sup>-3</sup> моль/л |                |       |       |       |       |       |                |

Таким образом, можно сказать, что увеличение концентрации анизотропной добавки C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>6</sub> не влияет на величины выходов по току, как при импульсном, так и при стационарном режимах электролиза. При рассмотрении токов коррозии можно сказать, что наименьшее их значение соответствует концентрации анизотропной добавки в 10<sup>-3</sup> моль/л при всех плотностях тока и большинстве режимов импульсного электролиза. На наш взгляд, такие режимы являются весьма перспективными и требуют дальнейшего исследования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сайфуллин, Р. С. Композиционные покрытия и материалы/ Р. С. Сайфуллин – Москва: Химия, 1977. – 270 с.
2. Гамбург Д. Ю. Ответы на вопросы читателей/ Гальванотехника и обработка поверхности. 2003. – №4. – с. 60-65.

УДК 621.794.4:661.862.22

Студ. Т.В. Галковский

Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н.В. Богомазова  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ И ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ СВОЙСТВ МАТРИЧНО-ПЛЕНОЧНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ОКСИДОВ Al, W, Sn, Ta**

В современном мировом производстве и быту является актуальной задачей как возможность точной дозиметрии технологических газов, так и возможность обнаружения токсичных или опасных газов в промышленных или бытовых помещениях. В связи с этим прогресс в развитии химических сенсоров продолжает оставаться актуальной тематикой для многих научных исследований и публикаций.

Одними из наиболее актуальных и удобных в обращении, а также достаточно простыми в изготовлении, являются полупроводниковые электрические химические датчики на основе оксидов металлов. В основе их работы лежит явление изменения электросопротивления хемочувствительного слоя, при адсорбции частиц газа на поверхности такого слоя, что происходит в результате перераспределения электронов между энергетическими уровнями адсорбированных частиц и поверхности полупроводника. Например, при адсорбции на поверхности хемочувствительного слоя полупроводника n-типа молекул акцепторного газа (в частности кислорода), в приповерхностном слое полупроводника возникает область пространственного заряда обеднённого типа с пониженной концентрацией носителей заряда, что приводит к увеличению электросопротивления функционального слоя

В качестве основных выходных параметров химических сенсоров обычно рассматриваются следующие характеристики:

- чувствительность отражающая электросопротивление в виде процентов либо кратности,  $S$ ;
- минимально детектируемая концентрация активных частиц,  $C_{\min}$ ;
- селективность к определённому газу,  $S_i$ ;
- температура детектирования,  $T_{\text{дет}}$ ;
- температура и продолжительность регенерации хемочувствительного слоя,  $T_{\text{рег}}$  и  $t_{\text{рег}}$ .

В современном мировом производстве применяется широкий спектр различных химических сенсоров различающихся химической природой активного слоя, а так же методами их получения (таблица

1). Из приведенных данных видно, что наиболее чувствительным является оксид олова, однако данный материал имеет так же ряд эксплуатационных трудностей. Так, при окислении его, происходит необратимое увеличение электросопротивления слоя, что затрудняет как детектирование, так и регенерацию функционального слоя. Актуальной остаётся задача получения сенсоров с высокой селективностью и пониженной температурой детектирования.

**Таблица 1 – Выходные параметры актуальных химических сенсоров**

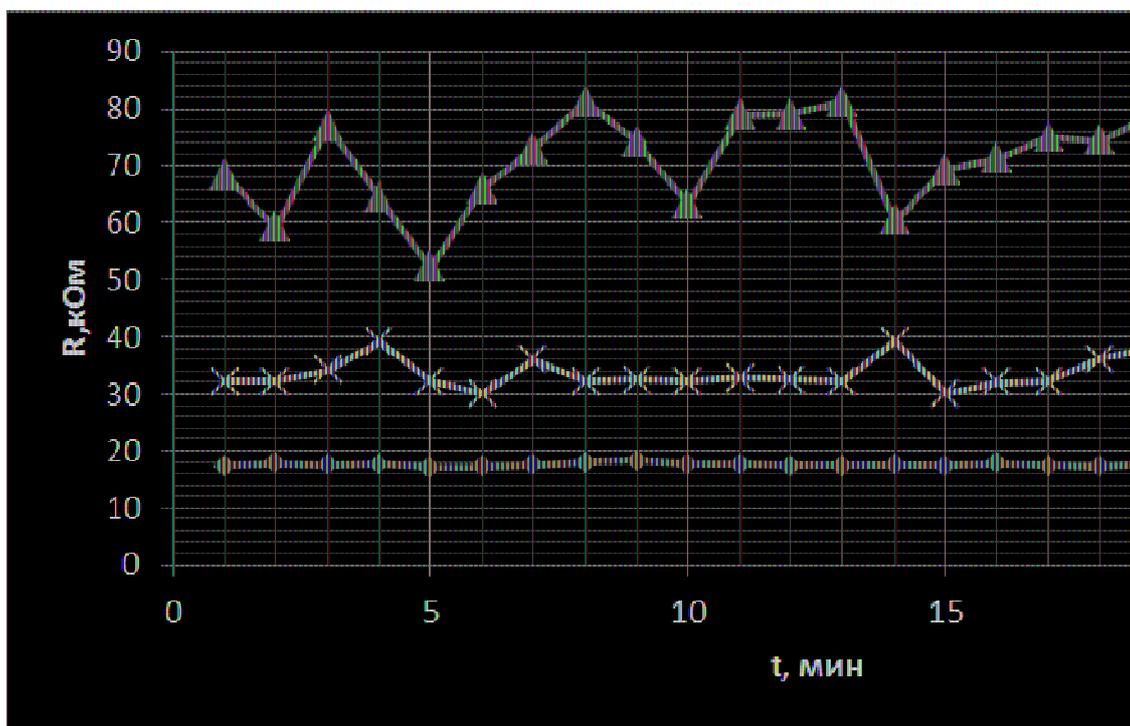
| Химическая природа             | Способ получения           | Рабочая среда, параметры работы  | Точность       |
|--------------------------------|----------------------------|--|----------------|
| SnO <sub>2</sub>               | Золь-гель метод, окисление | CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; H <sub>2</sub> S; T <sub>p</sub> ≈30-50 °C | 95-97 %<br>[2] |
| WO <sub>3</sub>                | Вакуумное напыление        | H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈70-90°C                                     | 60-80 %<br>[2] |
| TiO <sub>2</sub>               | Золь-гель метод            | CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈100-120 °C                 | 90-95 %<br>[3] |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Окисление                  | CH <sub>4</sub> ;H <sub>2</sub> ; T <sub>p</sub> ≈50-70 °C                   | 70-75 %<br>[2] |

В данной работе нами исследовались хемочувствительные слои на основе смешанных оксидов Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, сформированных на профилированной поверхности диэлектрической оксидной матрицы. Для получения матричных структур типа Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub>, а так же Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub> использовался метод ионного наслаивания. В данном случае анодные оксиды алюминия и тантала соответственно выполняли роль диэлектрика, а так же структурированной матрицы, в которой формировался смешанный хемочувствительный оксид олова-вольфрама.

При нанесении активных оксидных слоев использовались растворы SnCl<sub>2</sub> и Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, с концентрацией соответственно 0,01 моль/л и 0,1 моль/л. Число циклов обработки варьировалось от 5 до 50 монослоев (МС). После нанесения функциональных оксидных слоев, а так же после нанесения электродной пасты проводилась термическая обработка при температуре 200 °C в течении 30 мин. После формирования композиционных структур проводилось измерение температурной зависимости электросопротивления образцов с целью установления стабильности основных электрофизических параметров. Из полученных образцов наиболее стабильным и воспроизводимым был образец Si/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Sn<sub>x</sub>W<sub>y</sub>O<sub>z</sub> 30 МС. Для этого образца проводились измерения отклика при напуске газов различной природы и различной концентрации, а так же исследовалось влияние температуры образца

на его детектирующую способность. При этом исследовалась возможность детектирования газов при температурах до 100 °С.

Из полученных хрономических зависимостей (рисунок 1) можно сделать вывод, что наиболее стабильные показатели электросопротивления у образцов  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС наблюдаются при 30 °С, однако в данном случае еще не происходит абсорбционная активация поверхности, поэтому оптимальным выбором будет нагревание подложки до температуры  $\approx 100^\circ\text{C}$  при которой наблюдалась близкая погрешность стабилизации температуры и сопротивления образца (около 3 %).



а)30°С; б)100 °С; в)170 °С

**Рисунок 1 – Хрономическая зависимость электросопротивления образца  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС в воздушной среде**

Из полученных данных по исследованию хемочувствительных свойств указанного образца (таблица 2) следует, что при импульсном введении паров активных газов, например, ацетона, в измерительный объем ячейки происходит скачкообразное увлечение сопротивления образца со структурой  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС в несколько раз, что указывает на достаточно высокую чувствительность пленки к анализируемым газам.

**Таблица 2 – Основные хемочувствительные характеристики для пленки  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  30 МС при напуске паров активных газов**

| Оценочная концентрация | $R_{\text{нач}}$<br>кОм | $R_{\text{max}}$<br>кОм | S      | $t_{\text{отк. макс.}}$<br>МИН | $R_{\text{нач. дес}}$<br>кОм | $R_{\text{кон. дес}}$<br>кОм | $t_{\text{десор.}}$<br>МИН |
|------------------------|-------------------------|-------------------------|--------|--------------------------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| Пары ацетона           |                         |                         |        |                                |                              |                              |                            |
| 0,01 моль/л            | 19,44                   | 136,1                   | 7,018  | 15                             | 85,15                        | 0,854                        | 16                         |
| 0,07 моль/л            | 0,954                   | 10,11                   | 10,601 | 23                             | 9,824                        | 0,154                        | 25                         |
| Пары этанола           |                         |                         |        |                                |                              |                              |                            |
| 0,002 моль/л           | 30,08                   | 13,10                   | 2,295  | 28                             | 25,64                        | 8,211                        | 19                         |
| 0,04 моль/л            | 9,801                   | 84,60                   | 8,624  | 27                             | 77,114                       | 9,824                        | 21                         |
| Пары уксусной кислоты  |                         |                         |        |                                |                              |                              |                            |
| 0,01 моль/л            | 24,15                   | 20,58                   | 1,172  | 18                             | 18,21                        | 2,23                         | 15                         |
| 0,05 моль/л            | 1,16                    | 2,58                    | 2,24   | 18                             | 2,20                         | 1,25                         | 10                         |
| Пары аммиака           |                         |                         |        |                                |                              |                              |                            |
| 0,01 моль/л            | 0,854                   | 0,712                   | 1,199  | 10                             | 0,71                         | 0,825                        | 11                         |
| 0,06 моль/л            | 0,821                   | 0,777                   | 1,056  | 12                             | 0,821                        | 0,859                        | 16                         |

Как видно из представленных данных при напуске паров этанола преобладает влияние концентрации и температуры напускаемого газа, нежели его химическая природа. При напуске паров уксусной кислоты наблюдается незначительный отклик, связанный с уменьшением электросопротивления матричной структуры. Разнонаправленный характер отклика вероятно обусловлен особенностями процессов генерации и рекомбинации носителей заряда в исследуемых структурах для различных газов при пониженных температурах детектирования.

Анализ данных исследования температурной зависимости отклика на примере паров ацетона показывает, что при температурах, близких к комнатной (около 30°C) поверхность не является термически активированной, в следствии чего не наблюдается хемочувствительного отклика в виде изменения электросопротивления образцов. При 100 °C измерение показало изменение электросопротивления чуть, менее чем на порядок, что говорит о том, что при данной темпе-

ратуре поверхность является наиболее активированной термически. При температуре около 170 °С вероятно устанавливается термическое равновесие между адсорбцией и десорбцией активных частиц, в следствии чего на поверхности матричных структур не наблюдается доминирование абсорбция газа, и как следствие существенно не изменяется электросопротивление образца.

Таким образом, на данном этапе исследования с использованием метода ионного наслаивания получены матрично-пленочные структуры  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  со стабильными электрофизическими характеристиками. Наиболее высокий отклик сформированных хемочувствительных структур, соответствующий изменению электросопротивления в 10 раз, зафиксирован при 100 °С в случае напуска паров ацетона, полученные результаты указывают на перспективность использования полученных структур, для детектирования паров органических газов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Обвинцева, Л. А. Полупроводниковые металлооксидные сенсоры для определения химически активных газовых примесей в воздушной среде / Л. А. Обвинцева // Российский химический журнал. – 2008. – Т. 22, № 2. – С.113–121.
2. Гаман, В.И. Физика полупроводниковых газовых сенсоров: монография / В. И. Гаман. – Томск: Изд-во НТЛ. – 2012. – 112 с.
3. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 183–199.
4. Бельшева, Т. В. Применение металлоксидных полупроводниковых гетеросистем для газового анализа / Т. В. Бельшева, Л. П. Боговцева, Э. Е. Гутман // 2004. – № 2. – С. 60–66.

УДК 621.794.4:661.862.22

Студ. Е.М. Гертман

Науч. рук. доц., канд. хим. наук Н.В. Богомазова  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МАТРИЧНО-ПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНО-СУЛЬФИДНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕТОДА ИОННОГО НАСЛАИВАНИЯ**

Новым нанотехнологическим подходом при формировании тонких пленок являются процессы атомного, молекулярного, ионного наслаивания, использующие необратимую монослойную хемосорбцию соответствующих частиц на используемых подложках и послойное наращивание пленки заданной толщины при периодической обработке подложки в соответствующих растворах [1]. При этом в процессах ионного наслаивания из разбавленных растворов используются реакции образования внутри- и внешнесферных комплексов.

В наших исследованиях проводились эксперименты по формированию тонких оксидных и сульфидных пленок из различных растворов на планарных и профилированных подложках. В качестве таких подложек использовались один тип планарных (1) и три типа профилированных подложек (2–4), а именно:

1) фрагменты пластин монокристаллического окисленного кремния (толщина пленки оксида составляла около 0,25 мкм);

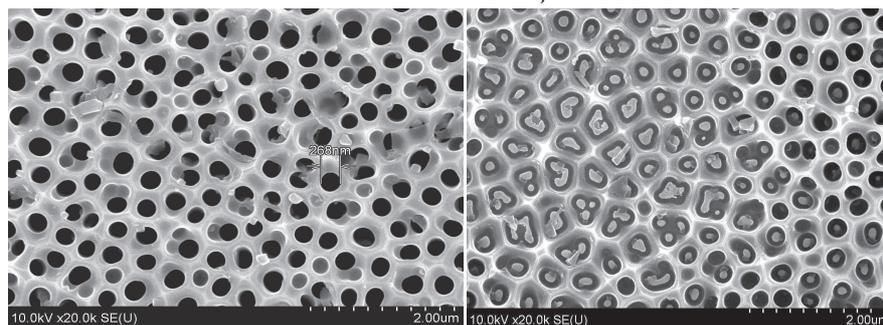
2) стеклопластины со слоем пористого анодного оксида алюминия толщиной 0,6 – 0,8 мкм;

3) фрагменты пластин монокристаллического кремния с пленкой пористого анодного оксида алюминия толщиной 1,5 или 0,6 мкм;

4) фрагменты пластин монокристаллического кремния с композиционным слоем  $Al_2O_3/Ta_2O_5$  на основе анодных оксидов толщиной 0,4 – 0,6 мкм.

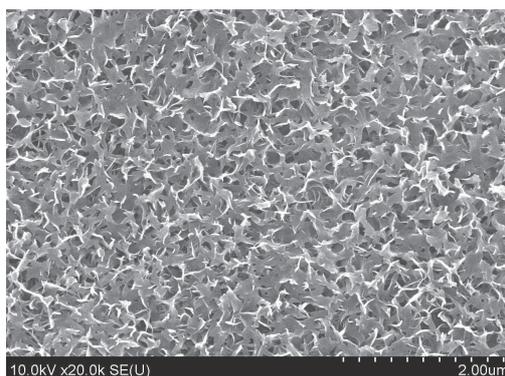
Для прецизионного нанесения пленок использовался доступный метод ионного наслаивания с последующим отжигом высушенных нанесенных слоев. Этот метод использовался нами для получения оксидных и сульфидных поверхностных пленок.

В частности при получении пленок на основе оксидов W и Sn в качестве катионного прекурсора использовался раствор хлорида олова (II) ( $pH=2$ ,  $C=0,01$  моль/л) и в качестве анионного прекурсора использовался раствор вольфрамата натрия ( $pH=3$ ,  $C=0,1$  моль/л). Число циклов обработки варьировалось от 5 до 60. Продолжительность отжига слоев составляла 30 мин при температуре 200 °С.



а)

б)



в)

**Высота матрицы и число циклов обработки:**

**а) 1,5 мкм и 30; б) 0,6 мкм и 10; в) 0,6 мкм и 30.**

**Рисунок 1 – Данные электронной микроскопии структур  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  на подложках типа 3, полученных в матрицах анодированного алюминия со средним диаметром пор 200 нм**

По результатам электронно-микроскопических исследований полученных структур  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  (рисунок 1), можно сделать вывод о том, что при повышенной высоте ячеек пористого анодного оксида алюминия на поверхности матрицы происходит локальное формирование островков наслаиваемых оксидов с частичным заполнением пор (рисунок 1, а). В результате 10 циклов катионно-анионной обработки матриц с пониженной высотой ячеек наблюдается образование распределенного функционального слоя в ячейках матрицы (рис. 1, б). Увеличение числа циклов наслаивания до 30 приводит к полному зарастиванию матричного оксида функциональным слоем  $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  (рисунок 1, в). При использовании композиционных столбиковых матричных подложек  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  типа 4 и подложек типа 2 нами получены покрытия островкового типа неоднородной топологии.

Для предварительных опытов по получению сульфидных пленок нами использовались наиболее доступные планарные подложки типа 1. При этом наслаивание осуществлялось из двух растворных

прекурсоров. В качестве источника катионов использовался либо раствор хлорида самария с добавлением в качестве комплексообразующей добавки винной кислоты, либо простой раствор хлорида самария. В качестве источника анионов были опробированы также два раствора – тиосульфат натрия и сульфид натрия [2, 3]. Целью данного эксперимента было исследование влияния состава ионных прекурсоров на процесс наслаивания пленки сульфида самария (таблица 1).

Таблица 1 – Условия ионного наслаивания пленок  $\text{SmS}_x$ 

| Параметр             | Катионный прекурсор        |                 |                                  | Анионный прекурсор                           |                                  |
|----------------------|----------------------------|-----------------|----------------------------------|--|----------------------------------|
|                      | $K_1$ ,<br>$\text{SmCl}_3$ | $K_2$           |                                  | $A_1$ ,<br>$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | $A_2$ ,<br>$\text{Na}_2\text{S}$ |
|                      |                            | $\text{SmCl}_3$ | $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ |  |                                  |
| Концентрация, моль/л | 0,10                       | 0,10            | 0,35                             | 0,15   | 0,15                             |
| pH                   | 2                          | 2               |                                  | 6  | 9                                |
| Время обработки, с   | 40                         | 40              |                                  | 40   | 40                               |
| Время промывки, с    | 20                         | 20              |                                  | 20   | 20                               |

Электронно-микроскопические исследования образцов, полученных в серии экспериментов по наслаиванию сульфидных пленок, позволяет констатировать, что на планарных подложках типа 1 локальное осаждение островковых фрагментов наблюдается при использовании комплексного раствора катионной обработки и сульфидного раствора в качестве анионного прекурсора (рисунок 2 а, б). Формирование сплошного сульфидного покрытия неоднородной топологии высотой от 100 до 200 нм зафиксировано при наслаивании ионных слоев на композиционную подложку  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$  в случае использования простого катионного прекурсора и тиосульфатного анионного прекурсора.

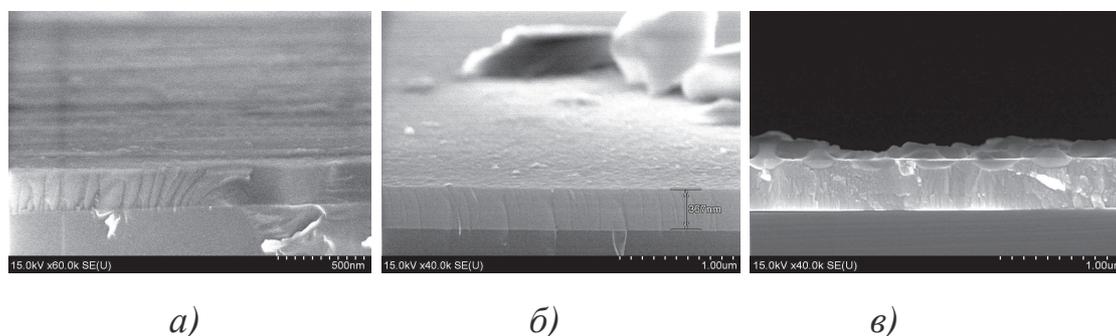


Рисунок 2 - Данные электронной микроскопии структур  $\text{Si}/\text{SiO}_2/\text{SmS}_x$ , полученных на подложках типа 1 в режимах:

а)  $K_1A_2$ ; б)  $K_2A_2$ ; в)  $K_1A_1$  (в соответствии с таблицей 1)

По результатам проведенных исследований можно сделать вывод, что для наиболее полного зарастивания пористой матрицы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  функциональными слоями смешанного оксида  $\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  благоприятным является использование матрицы с пониженной высотой ячеек до 1 мкм при среднем диаметре пор порядка 200 нм. Для наслаивания сульфидных пленок  $\text{SmS}_x$  на поверхности подложек с различной топологией в сравнении с планарными подложками  $\text{Si}/\text{SiO}_2$  более благоприятным является использование композиционных оксидных матричных структур  $\text{Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Вместе с тем, исследование влияния химической природы ионных прекурсоров наслаивания пленок сульфида самария показало, что формирование сплошных пленок наблюдалось при использовании растворов катионной обработки, не содержащих комплексных лигандов, а также раствора тиосульфата натрия в качестве анионного прекурсора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Толстой, В. П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т. 75, № 2. – С. 183–199.
2. Jagadale A., Modified chemical synthesis of porous  $\text{Sm}_2\text{S}_3$  thin films// Mater. Res. Bull. – 2014. – V. 56. – P. 39–44.
3. Kumbhar V.S., Porous network of samarium sulfide thin films for supercapacitive application//Mater. Sc. Semicon. Proc. – 2015. – V. 33. – P. 136–139.

УДК 532.135:531.212

Студ. К. М. Чечура

Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич

(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ И КОЛИЧЕСТВА  
МОДИФИЦИРУЮЩИХ И СТРУКТУРИРУЮЩИХ  
КОМПОНЕНТОВ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА,  
ПОЛУЧАЕМОГО ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

В последние несколько десятилетий внимание исследователей привлекают нанокристаллические оксидные материалы, обладающие рядом уникальных свойств. К таким соединениям относится диоксид титана  $TiO_2$ , будучи химически стабильным, нетоксичным и относительно недорогим материалом, он широко используется в различных областях промышленности. Также много внимания уделено созданию так называемых «умных материалов» – электрореологических дисперсий (ЭРД), которые представляют собой двухфазную систему, состоящую из поляризуемых частиц наполнителя, однородно распределенных в диэлектрической жидкости, способных к изменению вязкопластичных свойств при наложении внешнего электрического поля. Большое значение для получения эффективных электрореологических систем играет структура материала наполнителя, особенно структура поверхности частиц, для чего используют различного рода модификаторы поверхности – разнообразные вещества с высокими поляризационными характеристиками.

Для создания эффективных наполнителей ЭРД перспективным направлением является структурная и поверхностная модификация нанодисперсных неорганических оксидов, сопровождающаяся формированием дополнительных носителей заряда, которые влияют на характер и величину электрореологического отклика [1]. Ранее было [2] показана эффективность регулирования структурно-адсорбционных и электрореологических свойств нанодисперсного диоксида титана введением в золь  $TiO_2$  структурирующих и модифицирующих компонентов.

Целью настоящей работы являлось изучение влияния природы и количества модифицирующих и структурирующих компонентов на получение наполнителя ЭРД на основе модифицированного диоксида титана по золь-гель технологии.

Для синтеза нанодисперсного диоксида титана использовали золь  $TiO_2$ , полученный пептизацией осажденного диоксида титана из раство-

ра  $TiCl_4$  в воде 20 % – ным водным раствором карбоната аммония, в присутствии азотной кислоты при молярном отношении  $H/Ti=0,6$ .

Для модификации в готовый золь  $TiO_2$  вводили водные или спиртовые растворы соответствующих компонентов ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ;  $H_3PO_4$ ), для увеличения структурно-сорбционных характеристик – додециламин (ДДА), мочевины, карбонат аммония. Полученный продукт сушили при  $150^\circ C$ , после чего измельчали в планетарной мельнице и проводили термообработку при  $700^\circ C$  в течение 3 ч.

В таблице 1 приведены условия получения и результаты исследования структурно-сорбционных свойств наполнителей и ЭРО дисперсий, приготовленных с их использованием. Исследование ЭРО выполнено в лаборатории реофизики и макрокинетики Института тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова НАН Беларуси.

**Таблица 1 – Влияние количества фосфорсодержащего модифицирующего компонента на удельную поверхность наполнителя и ЭРО 5%-ных ЭРД на его основе**

| № | Модификатор                            |                                      | $\rho_{нас},$<br>г/см <sup>3</sup> | $S_{уд},$<br>м <sup>2</sup> /г | ЭРО при $\gamma = 17 \text{ с}^{-1}$ |               |                       |
|---|--|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------|--------------------------------------|---------------|-----------------------|
|   | Природа                                | содержание по отношению к Ti, мол. % |                                    |                                | E, кВ/мм                             | $\tau,$<br>Па | J, мкА/м <sup>2</sup> |
|   |  |                                      |                                    |                                |                                      |               |                       |
| 1 | $H_3PO_4$                              | 0,5**                                | 1,02                               | 23                             | 3,5                                  | 56            | 5,7                   |
| 2 | $H_3PO_4$                              | 3**                                  | 1,01                               | 71                             | 3,5                                  | 84            | 16,9                  |
| 3 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O;$<br>$H_3PO_4$ | 10;<br>2**                           | 0,59                               | 105                            | 3,5                                  | 45            | 0,58                  |
| 4 | $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O;$<br>$H_3PO_4$ | 10;<br>3**                           | 0,58                               | 125                            | 3,5                                  | 39            | 0,43                  |

Примечание: во всех образцах структурирующим компонентом являлся додециламин (массовое соотношение ДДА:  $TiO_2 = 1:1$ );  $\gamma$  – скорость сдвига; E – напряженность прикладываемого электрического поля; \*\* в пересчете на  $P_2O_5$

Анализируя результаты таблицы, можно отметить, что модификация диоксида титана фосфором позволяет заметно увеличить ЭРО дисперсий, однако сравнительно высокие плотности токов потребления свидетельствуют о преимуществах комплексного модифицирования: алюминием и фосфором. Наиболее низкую плотность тока показал образец, совместно модифицированный фосфором и алюминием, что может быть связано с разным типом проводимости, а именно при замещении  $Ti^{+4}$  на  $Al^{+3}$  образуются дефекты с дырочным типом проводимости, а при введении фосфора – с электронным типом проводимости. Также замече-

но, что увеличение количества модификаторов приводит к увеличению удельной поверхности образца.

Одной из проблем существующего метода получения является использование большого количества структурирующего компонента, что в свою очередь может привести к нестационарным и пожароопасным условиям на заключительной стадии термообработки, поэтому были предприняты попытки замены додециламина (ДДА) на другие структурирующие компоненты, такие как мочевины и карбонат аммония.

**Таблица 2 – Влияние природы и количества структурирующего компонента на удельную поверхность и ЭРО 20%-ных по наполнителю ЭРД на основе диоксида титана**

| №  | Модификатор   |                                      | Структурирующий компонент  | $\rho_{\text{нас.}}$ ,<br>г/см <sup>3</sup> | $S_{\text{уд.}}$ ,<br>м <sup>2</sup> /г | ЭРО при<br>$\gamma = 17 \text{ с}^{-1}$ ;<br>$E = 4 \text{ кВ/мм}$ |                           |
|----|---|--------------------------------------|--|---|---|--|---------------------------|
|    | природа   | содержание по отношению к Ti, мол. % |  |   |   | $\tau$ , Па  | $J$ , мкА/см <sup>2</sup> |
| 1  | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub><br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 10;<br>1**                           | Додециламин<br>TiO <sub>2</sub> : ДДА=1:1  | 0,66  | 102                                     | 473  | 28,3                      |
| 2  |   |                                      | Мочевина<br>TiO <sub>2</sub> : CO(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> =1:1                        | 0,99  | 61                                      | 181  | 0,55                      |
| 3  |   |                                      | Карбонат аммония<br>TiO <sub>2</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =1:1  | 0,57  | 76                                      | 195  | 0,46                      |
| 4* |   |                                      | Карбонат аммония<br>TiO <sub>2</sub> :(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> =1:0,5 | 0,64  | 76                                      | 195  | 0,92                      |

Примечание: \* многократное измельчение в планетарной мельнице;

\*\* в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Согласно экспериментальным данным, наполнитель, полученный с введением карбоната аммония (№3, табл. 2), проявил себя как самый лучший образец: при очень низких токах потребления для 20% по наполнителю дисперсии она показала достаточно высокое значение напряжения сдвига. Поэтому в настоящее время ведутся опыты по оптимизации содержания этого структурирующего компонента при подобных условиях термообработки. Также наряду с заменой структурирующего компонента, было апробировано измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице, которое привело к получению более легкого конечного продукта, что очень важно для повышения седиментационной устойчивости электрореологических дисперсий (см. результаты табл. 3).

Таблица 3 – Влияние количества структурирующего компонента (карбоната аммония) на удельную поверхность и насыпную плотность диоксида титана

| №  | Модификатор   |   | Массовое соотношение<br>TiO <sub>2</sub> : (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | ρ <sub>нас.</sub> ,<br>г/см <sup>3</sup> | S <sub>уд.</sub> ,<br>м <sup>2</sup> /г |
|----|---|---|--|--|---|
|    | природа   | содержание по отношению<br>к Ti, мол. % |  |  |   |
| 1  | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 10;<br>1**                              | 1:1  | 0,57                                     | 76                                      |
| 2* |   |   | 1:0,5  | 0,64                                     | 76                                      |
| 3* | Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ;<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 10;<br>1**                              | 1:0,25   | 0,67                                     | 88                                      |
| 4* |   |   | 1:0,1  | 0,61                                     | 79                                      |
| 5* |   |   | 1:0,05   | 0,60                                     | 74                                      |
| 6* |   |   | 1:0,025  | 0,56                                     | 68                                      |

Примечание: \* измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице;

\*\* в пересчете на P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

1. Двойное модифицирование диоксида титана позволяет заметно понизить токи потребления ЭРД сохраняя высокие значения напряжения сдвига.

2. Показана возможность использования в качестве структурирующего компонента карбоната аммония, который также как и ДДА позволяет осуществить процесс перехода золя в гель, сопровождаемый образованием связей между частицами золя в условиях высокой степени гидратации системы.

3. Измельчение высушенного продукта в планетарной мельнице и использование карбоната аммония позволяет уменьшить насыпную плотность наполнителя (от 0,8 г/см<sup>3</sup> до 0,5 г/см<sup>3</sup>), что чрезвычайно важно для получения ЭРД с высокой седиментационной устойчивостью.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях. Мурашкевич А. Н. [и др.] // Коллоид. ж. 2017. – т. 75. – №1. – с.65–72.

2. Мурашкевич А. Н., Жарский И. М., Алисиенок О. А., Бабейко К. М. Коробко Е. В., Бедик Н. А. Структурные и электрофизические свойства нанодисперсного диоксида титана – наполнителя электрореологических дисперсий. Матер. V Междунар. науч. конф. Наноструктурные материалы – 2016 Беларусь-Россия-Украина, Минск, 22–25 ноября, 2016, с. 114–117.

УДК 546.82

Студ. Е. И. Драчиловская  
Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТИТАНСОДЕРЖАЩИХ КОМПОНЕНТОВ С ГИДРОКСИДОМ НАТРИЯ В УСЛОВИЯХ ГИДРОТЕРМАЛЬНОЙ ОБРАБОТКИ**

В настоящее время большое внимание уделяется созданию так называемых «умных материалов», механическими и физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (например, световым потоком, электрическим или магнитным полем), таких как электрореологические дисперсии (ЭРД). Они включают электрически поляризованные микро- и/или наночастицы, диспергированные в диэлектрической среде, проявляют отличные индукционно- полевые реологические свойства, включая быстрые обратимые изменения в микроструктуре суспензии под действием внешнего электрического поля. Под действием электрического поля ЭРД могут резко увеличивать вязкость и даже переходить от жидкого к твердому состоянию. В результате ЭРД дисперсии обладают широкими перспективами применения в смарт-контроле в обычных и интеллектуальных устройствах. Тем не менее, пока практическое применение ЭРД затруднено из-за их недостаточно высокого предела текучести, ухудшения их свойств при повышении температуры, и нестабильности суспензий во времени. В настоящее время большинство исследований направлено на улучшение электрореологических свойств дисперсий и создание термостабильных наполнителей. Как показано ранее, поликристаллические порошки титанатов натрия *способны* эффективно работать в качестве наполнителей ЭРД [1-3].

Титанаты натрия получали двумя методами с использованием в качестве титансодержащего компонента тетрабутоксид титана (ТБТ) и тетраизопропоксида титана (ТИПТ). Согласно методу №1 первая стадия – это гидролиз диоксида титана из органических производных. Вторая стадия – автоклавная обработка в среде 10М раствора NaOH.

В методе № 2 титанаты натрия получали гидротермальной обработкой ТБТ/ТИПТ в растворе NaOH. Автоклавную обработку проводили при температуре 150–180°C в течение 24–72 ч. Осадок фильтровали и промывали дистиллированной водой до pH = 7 с последующей сушкой при 110°C до постоянной массы.

Содержание натрия в образцах определяли методом пламенной фотометрии, величину удельной поверхности – методом адсорбционной гравиметрии.

В таблицах 1–3 представлены условия проведения синтезов и результаты исследования свойств образцов, причем большее внимание было уделено одностадийному методу получения, в котором согласно данным таблицы 1 варьировали температуру, продолжительность автоклавной обработки и соотношение между титансодержащим компонентом и гидроксидом натрия. Объем используемого стального автоклава с фторопластовым вкладышем составлял 70 мл.

**Таблица 1 – Условия получения образцов**

| № обр. | Мольное отношение $\text{TiO}_2:\text{NaOH}$ | Условия автоклавной обработки |          | Масса полученного образца, г |
|--------|--|-------------------------------|----------|------------------------------|
|        |  | $\tau$ , ч                    | $T$ , °C |                              |
| 1*     | 1:30   | 72                            | 150      | 1,88                         |
| 3*     | 1:80   | 72                            | 130      | 0,72                         |
| 4*     | 1:80   | 48                            | 150      | 0,60                         |
| 5**    | 1:30   | 46                            | 150      | 1,75                         |
| 6**    | 1:30   | 26                            | 150      | 1,86                         |
| 7**    | 1:30   | 72                            | 150      | 1,63                         |
| 8**    | 1:30   | 72                            | 150      | 1,80                         |
| 9**    | 1:80   | 48                            | 150      | 0,59                         |
| 11**   | 1:68   | 24                            | 180      | 1,13                         |
| 12**   | 1:71   | 48                            | 150      | 1,96                         |
| 13**   | 1:30   | 24                            | 180      | 1,85                         |
| 14**   | 1:80   | 48                            | 150      | 0,73                         |

Примечание: \* – двухстадийный синтез, \*\* – одностадийный синтез

Согласно результатам таблицы 2, удельная поверхность полученных образцов изменяется в интервале 129–252 м<sup>2</sup>/г. Согласно данным рентгенофазового анализа (рисунок 1), зафиксированы рефлексы, принадлежащие  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , хотя небольшая высота рефлексов свидетельствует о невысокой степени кристалличности получаемых образцов. Содержание натрия в них немного меньше, чем расчетное значение 15,2 мас.% для  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ , что может быть связано с частичным удалением натрия на стадии промывки. Также результаты оценки потерь при прокаливании с учетом литературных данных [3] позволяют предположить, что наряду с процессами дегидратации образцов происходит (при 700–1000°C) их частичное разложение, сопровождаемое изменением состава и структуры.

Таблица 2 – Результаты исследования образцов

| № обр. | $S_{уд.}, м^2/г$ | Содержание Na, мас. % | Потери при прокаливании $T=1000^{\circ}C$ (1ч), % | Результаты рентгенофазового анализа |
|--------|------------------|-----------------------|---|-------------------------------------|
| 1      | 137              | 9,65                  | -   | -                                   |
| 3      | 252              | 9,91                  | -   | Начало кристаллизации $Na_2Ti_3O_7$ |
| 4      | 197              | 9,80                  | -   | -                                   |
| 5      | 199              | 9,99                  | 18,40   | Начало кристаллизации $Na_2Ti_3O_7$ |
| 6      | 188              | 7,95                  | 15,79   |                                     |
| 7      | 129              | 8,03                  | 19,11   |                                     |
| 8      | 214              | 7,99                  | 10,50   | -                                   |
| 9      | 195              | 7,43                  | -   | -                                   |
| 11     | 187              | 7,48                  | 22,45   | -                                   |
| 12     | 159              | 7,84                  | 15,50   | -                                   |

Рентгенограммы образцов 3, 5, 6, 7 представлены на рисунке 1.

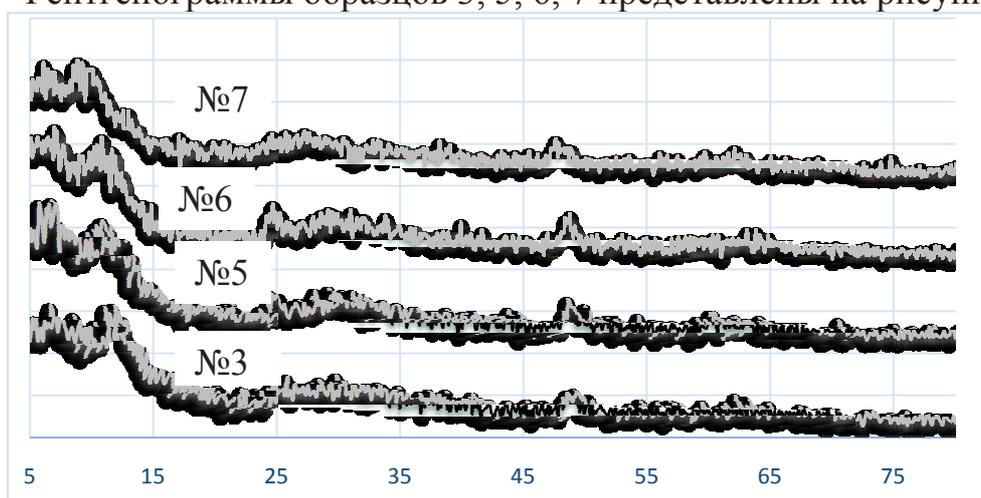
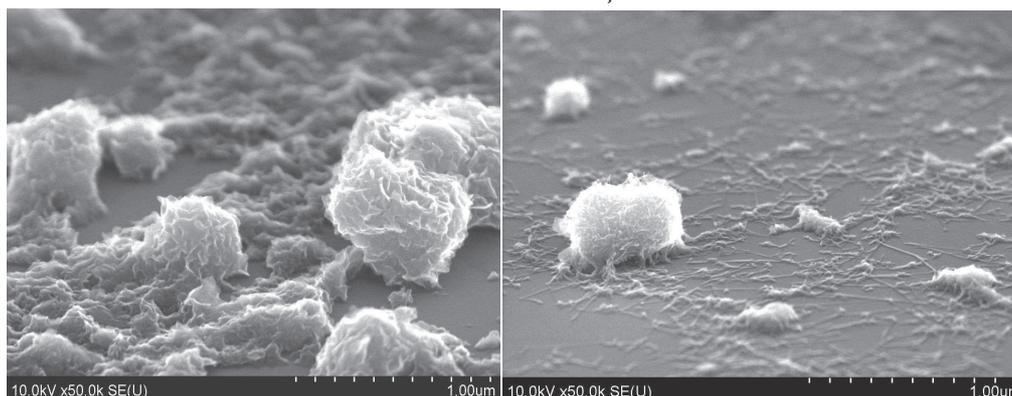


Рисунок 1 – Рентгенограммы образцов 3, 5, 6, 7 (номера образцов в таблице 2)

Таблица 3 – Условия термообработки и удельная поверхность титаната натрия

| № образцов | Условия термообработки |           |                             |           | $2\theta$ г |       |
|------------|------------------------|-----------|-----------------------------|-----------|-------------|-------|
|            | Автоклавная обработка  |           | После автоклавной обработки |           | до          | после |
|            | $T, ^{\circ}C$         | $\tau, ч$ | $T, ^{\circ}C$              | $\tau, ч$ |             |       |
| 3          | 130                    | 72        | 450                         | 2         | 252         | 57    |
| 5          | 150                    | 45,5      | 450                         | 2         | 199         | 142   |
| 6          | 150                    | 26        | 450                         | 2         | 188         | 130   |
| 7          | 150                    | 72        | 450                         | 2         | 129         | 18    |

Морфология титаната натрия представлена на рисунке 2.



**Рисунок 2 - РЭМ-изображения образцов 7 и 9 соответственно (номера образцов в таблице 2)**

Как видно на рисунке 2, получаемый продукт агрегирован, фрагменты агрегатов имеют слоистую структуру. После обработки суспензии ультразвуком удалось зафиксировать, что агрегаты состоят из нанотрубок с внешним диаметром 10 нм и длиной около 100–200 нм. Более подробную морфологию нанотрубок пока установить не удалось.

На основании исследования можно сделать следующие выводы:

1. Установлена возможность получения  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  одностадийным методом с использованием алкоксидов титана и 10М раствора гидроксида натрия в условиях гидротермальной обработки. Продукт обладает развитой удельной поверхностью, которая имеет тенденцию к уменьшению с повышением температуры обработки на заключительной стадии. Необходимы дополнительные исследования по оптимизации условий гидротермальной обработки.

2. Результаты оценки состава получаемого продукта и его изменения после высокотемпературной обработки свидетельствуют о возможности удаления натрия как в процессе промывки после синтеза, так и при последующей термообработке, что необходимо учитывать при использовании его в качестве наполнителя электрореологических дисперсий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Wang, Zh. Bionic cactus-like titanium oxide microspheres and its smart electrorheological activity / Zh.Wang, X.Song, B.Wang // J. of Chemical Engineering Journal. – 2014. – Т. 256. – С. 268–279.

2 Jianbo, Y. Electrorheological properties of titanate nanotube suspensions / Y. Jianbo, Zh. Xiaopeng // J. of Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2008. – Т. 329, № 3. – С. 153–160.

3 Зима, Т. М. Гидротермальный синтез наноструктурированного материала на основе  $\text{TiO}_2$  в присутствии хитозана / Т. М. Зима, Н. И. Бакланова, А. В. Уткин // Неорганические материалы. – 2012. – Т. 48, № 8. – С. 935–941.

УДК 542.128.13

Студ. В.Г. Шидловская

Науч.рук.ст.преп., канд. хим. наук О.А.Алисиенок  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ АНИОН- МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСИЙ ОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ**

Фотокаталитические процессы за последнее десятилетие вызывают все больший интерес и находят широкое промышленное применение, например: фотокаталитическое разложение вредных органических соединений, как в растворах, так и в газовой фазе. Фотокаталитические реакции способны протекать при комнатной или более низкой температуре под действием УФ или видимого излучения, что позволяет использовать для проведения процессов солнечную энергию. В основе фотокатализа лежит фотовозбуждение твердых полупроводниковых фотокатализаторов в результате поглощения излучения. При облучении определенного полупроводникового материала ближним УФ светом с энергией фотона достаточной для возбуждения, генерируются электронно-дырочные пары. Эти носители заряда способны индуцировать восстановление или окисление и реагируют как с водой, так и с органическими соединениями. Дырки являются очень сильными окислителями, способными окислять практически все химические вещества, в том числе и воду, что приводит к образованию гидроксильных радикалов.

Большинство систем, используемых в качестве гетерогенных фотокатализаторов – это полупроводники. Наиболее часто используют диоксид титана, что связано с его высокой фотокаталитической активностью, высокой химической стабильностью, низкой стоимостью и отсутствием токсичности. Однако фотокатализ с использованием диоксида титана имеет ряд существенных недостатков. Так, ширина запрещенной зоны диоксида титана составляет 3,0-3,2 эВ; поглощение света диоксидом титана лежит в УФ-области спектра, поэтому эффективность работы фотокатализаторов под действием видимого излучения составляет менее 10 %. Также наблюдается недостаточно высокий квантовый выход фотопревращения, что связано с высокой степенью рекомбинации носителей заряда, низкой удельной поверхностью, а также малой адсорбционной способностью  $\text{TiO}_2$ . Повышение фотокаталитической активности катализаторов на основе диоксида титана является актуальной задачей современного фотокатализа.

Альтернативным вариантом, направленным на улучшение ФК свойств  $\text{TiO}_2$  и смещение спектра поглощения  $\text{TiO}_2$  в область видимого излучения, является модификация различными металлами и неметаллами. Важно отметить, что введение примесей в структуру  $\text{TiO}_2$  может как положительно, так и отрицательно повлиять на ФК активность, поэтому исследование влияния различных добавок на оптические и ФК свойства  $\text{TiO}_2$  является одним из приоритетных направлений в современной фотохимии.

Формирование композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » происходило путем взаимодействия частиц диоксида кремния, осажденных из раствора жидкого стекла, и частиц золя диоксида титана, полученных их тетраоксида титана. Проводилось анионное допирование образцов. Фотокаталитическую активность оценивали в реакции разложения красителя Родамин FL-ВМ.

В работе были представлены результаты фотокаталитической активности образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » в различных условиях:

- различная температура обработки композита;
- введение модификатора в композит.

**Таблица 1. – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ »**

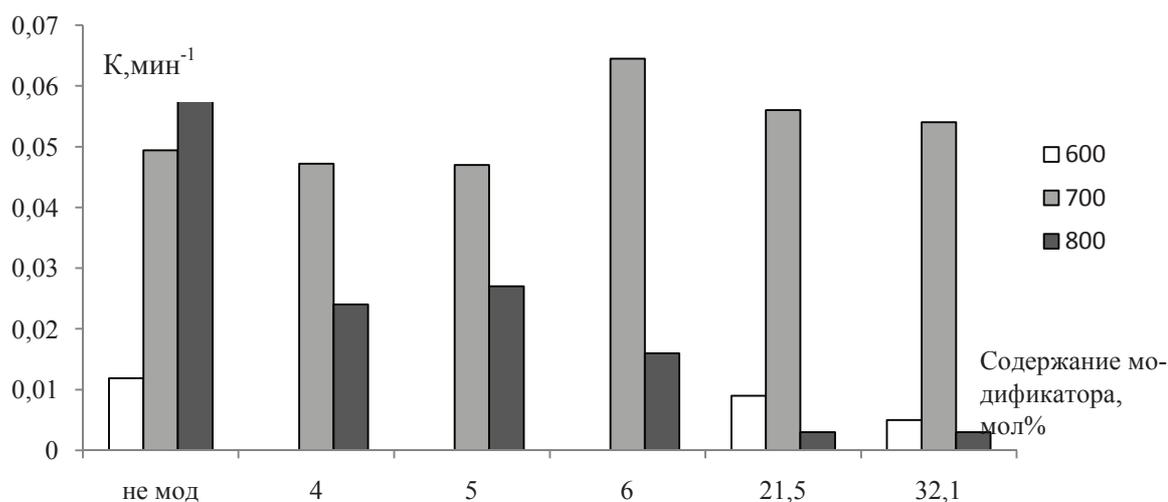
| № образца | Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$ | Режим термообработки |            | Константа разложения (К), $\text{мин}^{-1}$ |
|-----------|---|----------------------|------------|---|
|           |   | T, °C                | $\tau$ , ч |   |
| 1         | -   | 600                  | 3          | 0,012                                       |
| 2         | 145   | 700                  | 3          | 0,049                                       |
| 3         | 56  | 800                  | 3          | 0,061                                       |
| 4         | 89  | 700                  | 3          | 0,073                                       |
| 5         | 109   | 750                  | 3          | 0,103                                       |
| 4         | 114   | 800                  | 3          | 0,094                                       |

**Таблица 2 – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>», модифицированных NaF**

| № Образца | Содерж. NaF, мол. % | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Режим термообработки |      | Константа разложения (К), мин <sup>-1</sup> |
|-----------|---------------------|---|----------------------|------|---|
|           |                     |   | T, °C                | τ, ч |   |
| 1         | 2                   | 61                                      | 700                  | 3    | 0,028                                       |
| 2         |                     | 55                                      | 800                  | 3    | 0,021                                       |
| 3         |                     | 43                                      | 900                  | 3    | 0,008                                       |
| 4         | 4                   | -                                       | 700                  | 3    | 0,047                                       |
| 5         |                     | -                                       | 800                  | 3    | 0,024                                       |
| 6         | 5                   | -                                       | 700                  | 3    | 0,047                                       |
| 7         |                     | -                                       | 800                  | 3    | 0,027                                       |
| 8         | 6                   | -                                       | 700                  | 3    | 0,065                                       |
| 9         |                     | -                                       | 800                  | 3    | 0,016                                       |
| 10        | 21,5                | 70                                      | 600                  | 3    | 0,009                                       |
| 11        |                     | -                                       | 700                  | 3    | 0,056                                       |
| 12        |                     | -                                       | 800                  | 3    | 0,003                                       |
| 13        | 32,1                | 49                                      | 600                  | 3    | 0,005                                       |
| 14        |                     | -                                       | 700                  | 3    | 0,054                                       |
| 15        |                     | -                                       | 800                  | 3    | 0,003                                       |

Максимальную фотокаталитическую активность проявляют образцы подвергнутые термообработке при 700 °С. Частицы оболочки (исходный размер в золе составляет 10 – 20 нм) находятся в кристаллической фазе анатаза, которая является наиболее активной из всех кристаллических модификаций диоксида титана. Можно отметить, что композиты подвергнутые термообработке при 800°С не проявляют высокой фотокаталитической активности, что связано с замедлением процессов кристаллизации диоксида титана в таких композитах, а также с более низкой доступностью диоксида титана, входящего в состав композита. С ростом температуры удельная поверхность снижается.

На рисунке 1 представлена зависимость константы разложения раствора Родамина FL –ВМ от содержания модификатора

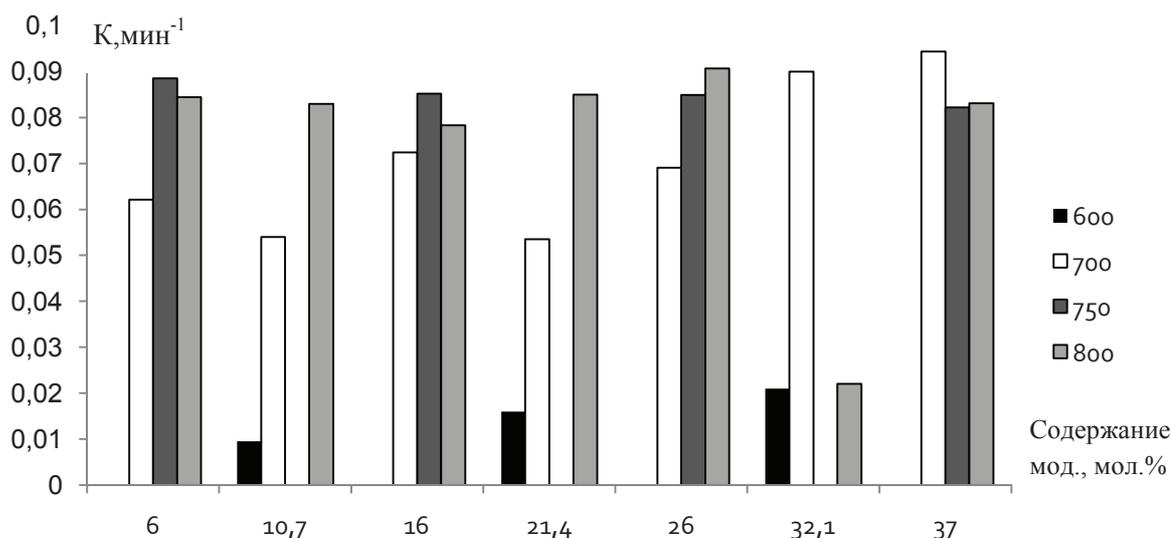


**Рисунок 1 – Зависимость константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от содержания модификатора, в присутствии образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – болочка TiO<sub>2</sub>», модифицированных введением NaF**

**Таблица 3 – Условия и результаты по получению образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>», модифицированных NH<sub>4</sub>OH**

| № Образца | Содержание модификатора, мол. % | Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г | Режим термообработки |      | Константа разложения, мин <sup>-1</sup> |
|-----------|---------------------------------|---|----------------------|------|---|
|           |                                 |   | T, °C                | τ, ч |   |
| 1         | 10,7                            | 254                                     | 600                  | 3    | 0,010                                   |
| 2         |                                 | -                                       | 700                  | 3    | 0,054                                   |
| 3         |                                 | -                                       | 800                  | 3    | 0,083                                   |
| 4         | 21,4                            | 235                                     | 600                  | 3    | 0,016                                   |
| 5         |                                 | -                                       | 700                  | 3    | 0,053                                   |
| 6         |                                 | -                                       | 800                  | 3    | 0,085                                   |
| 7         | 32,1                            | 355                                     | 600                  | 3    | 0,021                                   |
| 8         |                                 | -                                       | 700                  | 3    | 0,090                                   |
| 9         |                                 | -                                       | 800                  | 3    | 0,022                                   |

На рисунке 2 изображена зависимость константа разложения раствора красителя Родамина FL – BM от содержания модификатора



**Рисунок 2 – Зависимость константы разложения (K) раствора красителя Родамина FL – BM от температуры, в присутствии образцов композита «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>», модифицированных введением NH<sub>4</sub>OH**

Максимальную фотокаталитическую активность проявляют образцы прокаленные при 800°C. Повышение содержания азота приводит к сдвигу максимума активности в область более низких температур.

Полученные образцы протестированы в качестве фотокатализаторов при облучении системы естественным солнечным светом. Полученные результаты позволяют утверждать, что анионная модификация увеличивает фотокаталитическую активность композитов.

На основании выполненного исследования можно сделать выводы:

Использование композита ядро-оболочка позволяет сохранить высокую удельную поверхность при термообработке и значительно увеличить активность фотокатализатора по сравнению с индивидуальным диоксидом титана.

Анионная модификация композитов со структурой ядро-оболочка позволяет изменить фотокаталитическую активность материала.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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 // Кинетика и катализ. – 2011. – Т. 52. № 6. – С. 830-837.

УДК 544.654.2

Студ. В.А. Корнева, студ. М.Н. Делаков  
Науч. рук.: асс. И.В. Антихович  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЦИНКАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РЕЖИМЕ ЭЛЕКТРОЛИЗА**

Ежегодно около 4 млн. тонн цинка (почти половина годового мирового потребления) расходуется для защиты стали от коррозии вследствие того, что цинк ( $E_0 = -0,76$  В) является анодным покрытием по отношению к стальной ( $E_0 = -0,44$  В) подложке. В настоящее время на гальваническом производстве для электрохимического осаждения цинка используется ряд электролитов: кислые, слабокислые, щелочные. Каждый из которых имеет свои достоинства и недостатки [1].

Особое место в ряду комплексных электролитов цинкования занимают щелочные цинкатные электролиты. Они просты по составу и состоят из двух основных компонентов: оксида цинка и щелочи. Позволяют получить качественные цинковые покрытия при комнатной температуре в области плотностей тока до  $4 \text{ А/дм}^2$ .

Применение импульсного электролиза в ряде случаев позволяет расширить диапазон допустимых плотностей тока, и повлиять на качество покрытия и его свойства [2].

Целью работы явилось изучение коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных из цинкатных электролитов при импульсном режиме электролиза.

Объектом исследования явилась углеродистая сталь марки сталь 3 с нанесенным цинковым покрытием толщиной 9 мкм. Для пассивации цинка использовали состав, г/л:  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 - 15$ ,  $\text{NaNO}_3 - 10$ ,  $\text{HCOOH} - 10$ , pH – 2, время пассивации 1 мин.

Электролиз осуществляли в стационарном режиме на источнике питания Б5-78/7, в импульсном режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Время импульса  $\approx 1; 10$  мс, время паузы  $\approx 0,5; 5$  мс, скважность 67%. Снятие коррозионных кривых и фиксирование потенциала во времени осуществляли на потенциостате РС-Pro M в стандартной трехэлектродной ячейке в 3% растворе NaCl. Потенциалы пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода. Токи коррозии находили на пересечении катодной и анодной ветвей поляризационных кривых при поляризации более  $\pm 10$  мВ. Ре-

сурсные испытания осуществляли окунанием в 3% раствор NaCl в течение 10 суток, скорость коррозии  $K$  определяли по формуле:

$$K = (m - m_0) / S \cdot \tau,$$

где  $\tau$  – время.

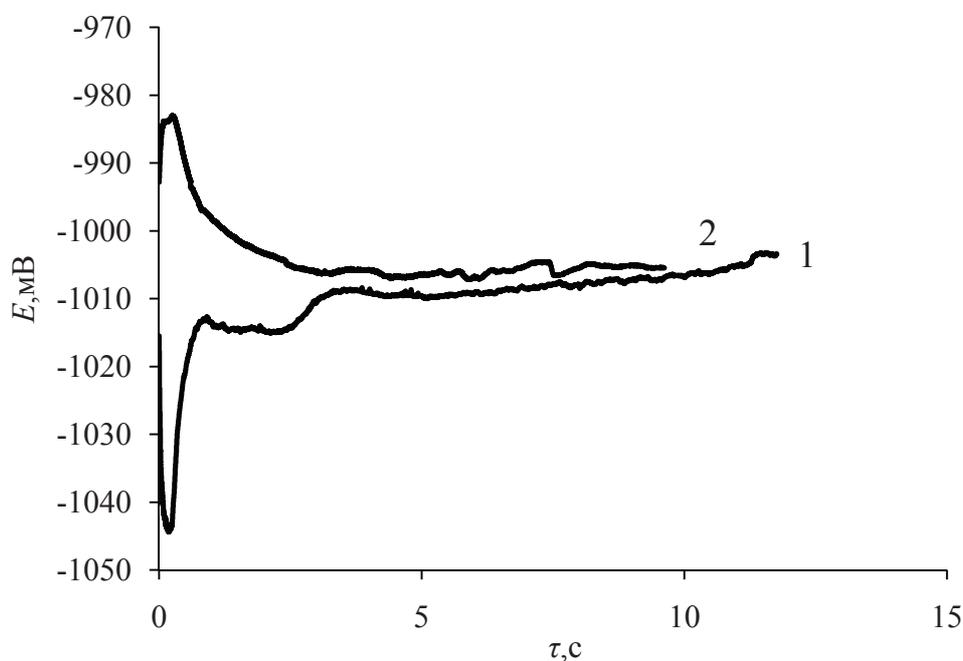
Ускоренные коррозионные испытания проводили в камере солевого тумана ascott S120/450/1000/2000iP. Каждое измерение проводилось не менее 3-х раз.

Данные о выходе по току при различных плотностях тока и режимах электролиза представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Зависимость выхода по току от плотности тока и режима электролиза**

| $i, \text{A/дм}^2$ | ВТ, %  |       |     |      |
|--------------------|--|-------|-----|------|
|                    | $\tau_{\text{н}}/\tau_{\text{п}}, \text{мс}$ |       |     |      |
|                    | стационарный                                 | 1/0,5 | 5/2 | 10/5 |
| 3                  | 63   | 57    | 63  | □    |
| 5                  | 52   | 55    | 49  | 40   |
| 10                 | 48   | 28    | 31  | 32   |
| 15                 | 35   | □     | □   | 8    |

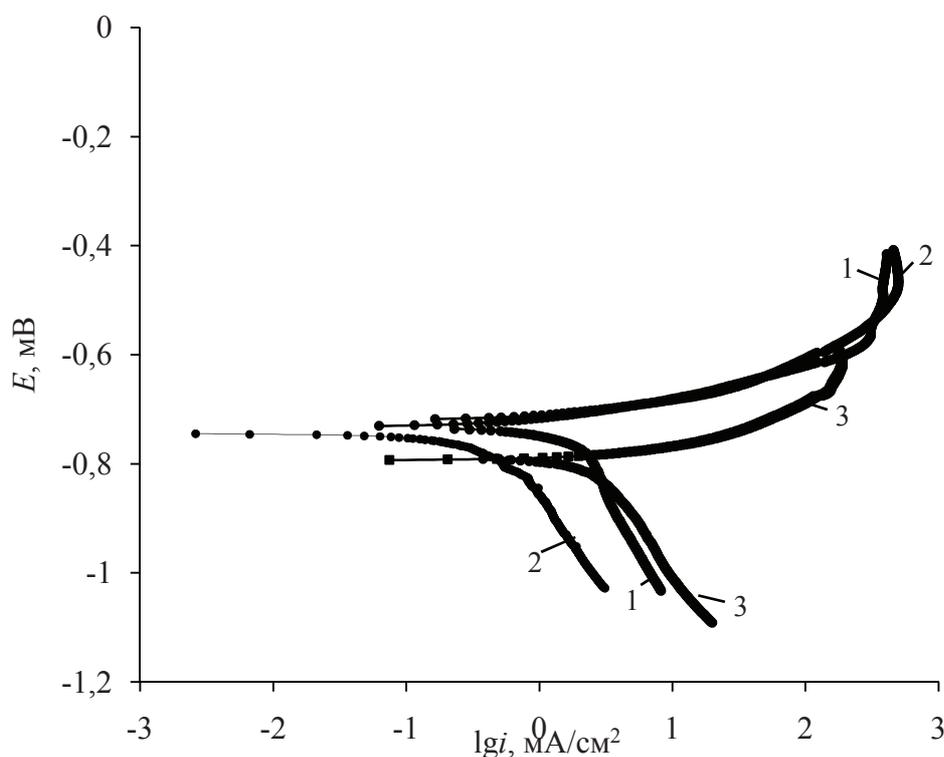
Зависимость потенциала цинкового электрода в 3% NaCl от времени представлена на рисунке 1.



1 –  $\tau_{\text{н}}=1 \text{ мс}, \tau_{\text{п}}=0,5 \text{ мс}$ ; 2 –  $\tau_{\text{н}}=10 \text{ мс}, \tau_{\text{п}}=5 \text{ мс}$

**Рисунок 1 – Зависимость потенциала цинкового электрода от времени**

Из представленных на рисунке 1 зависимостей видно, что в начальный момент времени на образце, полученном при  $\tau_{\text{и}}=1$  мс наблюдается активное растворение, потенциал сдвигается в электроотрицательную область до -1040 мВ. На образце, полученном при  $\tau_{\text{и}}=10$  мс напротив наблюдается переход в пассивное состояние. При достижении (2,8 ч) значении бестокового потенциала составило -1008 мВ.



1 –  $\tau_{\text{и}}=1$  мс,  $\tau_{\text{п}}=0,5$  мс; 2 –  $\tau_{\text{и}}=10$  мс,  $\tau_{\text{п}}=5$  мс; 3 – стационарный режим  
Рисунок 2 – Поляризационные кривые цинкового электролита в 3% NaCl

При уменьшении времени импульса от 10 мс до 1 мс уменьшается плотность тока коррозии в 3,5 раза от  $0,28 \text{ мА/см}^2$  до  $0,08 \text{ мА/см}^2$ .

Основные коррозионные характеристики цинкового электрода, полученные в 3% растворе NaCl представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Коррозионные характеристики цинкового электрода в 3% растворе NaCl

|                                       | 1     | 2     | 3     |
|---------------------------------------|-------|-------|-------|
| $b_a$                                 | 0,025 | 0,026 | 0,023 |
| $a_a$                                 | -0,71 | -0,72 | -0,79 |
| $i_{\text{корр}}$ , А/см <sup>2</sup> | 0,28  | 0,08  | 0,99  |

Коэффициент в уравнении Тафеля, рассчитанный из зависимости  $E - \lg i$  имеет значения  $\sim 0,025 \text{ В}$ .

Значение скорости коррозии, измеренное при помощи ресурсных испытаний составило  $0,11 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{год})$  для цинкового покрытия, полученного при времени импульса 1 мс и  $0,39$  для покрытия при времени импульса 10 мс.

Испытания цинкового покрытия в камере солевого тумана показали, что очаги «белой» коррозии появляются после 7 часов выдерживания образцов в 5% растворе  $\text{NaCl}$ , при этом более коррозионностойким является покрытие, полученное при меньшей длительности импульса.

Выводы:

1. Применение импульсного электролиза позволило увеличить допустимую рабочую плотность тока до  $10 \text{ А}/\text{дм}^2$ .
2. Согласно данным полученным по поляризационным кривым применение импульсного электролиза позволило увеличить коррозионную стойкость цинкового покрытия на порядок по сравнению с покрытием, полученным при стационарном режиме.
3. Ресурсные испытания и данные, полученные в камере солевого тумана показывают, что уменьшение времени импульса увеличивает коррозионную стойкость покрытия.
4. Оптимальный режим электролиза получения коррозионностойкого цинкового покрытия: плотность тока  $10 \text{ А}/\text{дм}^2$ , время импульса 1 мс, время паузы  $0,5$  мс.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Окулов, В.В. Цинкование. Техника и технология / В.В. Окулов; под ред. проф. В.Н. Кудрявцева. – М: Глобус, 2008. – 252 с.
2. Костин Н.А. Импульсный электролиз: монография / Н.А. Костин, В.С. Кублановский, А.В. Заблудовский. – Киев: Наукова думка, 1989. – 168 с.
3. Дасоян М.А. Технология электрохимических покрытий: Учеб. Для средних специальных учебных заведений / М.А. Дасоян, И.Я. Пальмская, Е.В. Сахарова. – Л.: Мишиностроение. Ленингр. отд-ение, 1989. – 391 с.: ил.
4. Кудрявцев Н.Т. Электрохимические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с., ил.

УДК 541.13:544.653:544.722.132

Студ. С.С. Мисюкевич

Науч. рук.: доц., канд.хим. наук А.А. Черник; асп. А. С. Письменская,  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ФОРМИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ АЛЮМИНИЯ ДЛЯ НАНЕСЕНИЯ ГИДРОФОБНОГО ПОКРЫТИЯ**

Важным направлением борьбы с коррозией является создания гидрофобных покрытий. Такие покрытия обеспечивают защиту, как от атмосферной коррозии даже в очень жестких условиях эксплуатации изделий, так и от электролитной коррозии.

Применение гидрофобных покрытий снижает скорость коррозионных процессов при жестких условиях эксплуатации по многим причинам. Однако, в первую очередь, это происходит за счет того, что устанавливающийся при контакте с осадками или средой электролита гетерогенный режим смачивания способствует снижению площади реального контакта между защищаемой поверхностью и агрессивной средой.

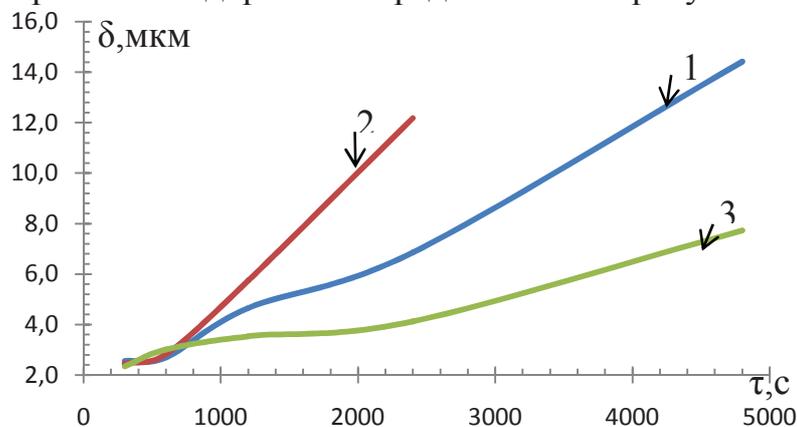
В последние годы успешно ведутся работы по созданию гидрофобных покрытий для снижения образования и накопления льда на поверхностях конструктивных элементов и аппаратуры летательной техники. Результаты уже проведенных испытаний полученных покрытий показали, что применение таких методов в основном позволяет решить поставленные задачи. Формирование прозрачного слоя наноструктурированного алюминия путем выращивания нанопористого анодного оксида алюминия на поверхности сплава АД1Н является целью исследования данной работы.

Процесс формирования пористого оксида алюминия в лабораторных условиях осуществлялся на специализированной установке включающей электрохимическую ячейку с системной поддержанием температуры с графитом в качестве катода, источник постоянного тока марки DC POWER SUPPLY HY3020.

Анодируемым материалом является алюминий марки АД1Н толщиной 1 мм и размером 60x30 мм. Перед электрохимическим окислением алюминий проходит предварительную обработку, заключающуюся в полировке до  $Ra < 1 \mu\text{м}$ . На заготовку полученного размера трафаретно наносили химически стойкий лак (ХСЛ) по контуру пластины шириной 2-3 мм. Рабочая площадь образцов  $4 \text{ см}^2$ , расстояние между электродами составляет 5,5 см.

Анодирование образцов осуществлялось в растворе щавелевой кислоты при температуре от 10 до 40 °С и напряжении 40–80 В в течение 5–

80 минут, после чего измерялась толщина покрытия оксидной пленки. В результате можно сделать вывод, что при увеличении напряжения, температуры и времени толщина пленки увеличивается линейно. Зависимость толщины от времени анодирования представлена на рисунке 1.

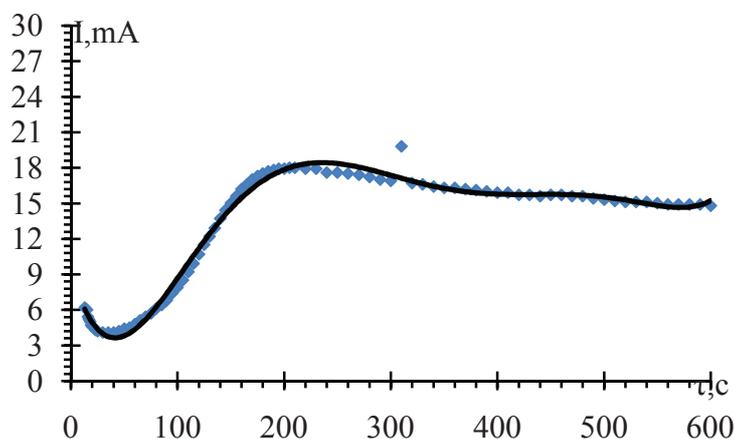


1)  $U=50\text{В}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  2)  $U=60\text{В}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$  3)  $U=40\text{В}$ ,  $T=20^\circ\text{C}$

**Рисунок 1– Зависимость толщины от времени анодирования при различных условиях**

В щавелевом электролите оксидная пленка не легко растворяется, что приводит к увеличению ее толщины и уменьшению ее пористости.

Были получены хроноамперограммы формирования оксидного слоя, одна из них представлена на рисунке 2.

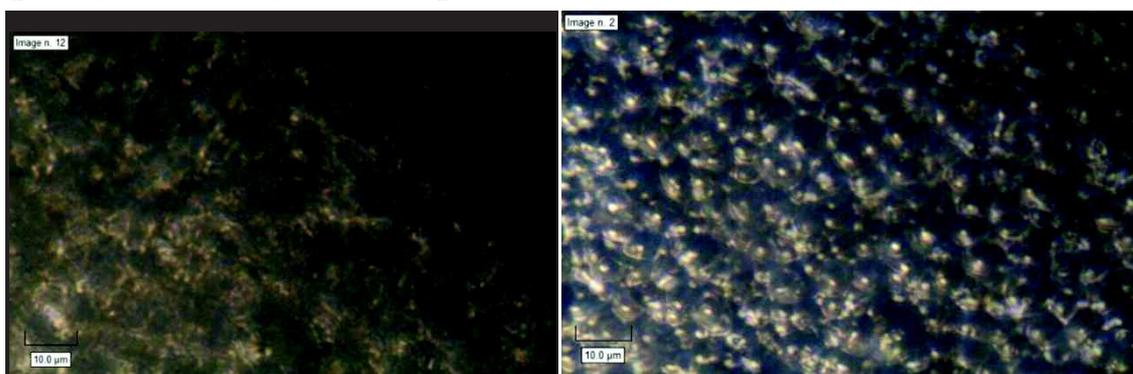


**Рисунок 2 – Зависимость тока от времени анодирования при  $U=60\text{В}$ ,  $T=10^\circ\text{C}$ ,  $\tau=10$  мин**

Вначале происходит быстрое и постоянное увеличение оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а затем начинается уменьшение скорости роста толщины пленки, пока не наступит стадия, при которой толщина пленки остается приблизительно постоянной, не смотря на продолжающуюся подачу

электрического тока, это обусловлена травящим действием на оксидную пленку щавелевой кислотой.

Наиболее качественные покрытия получили при анодировании алюминия с напряжениям 40,50,60,80 В и при их температуре 20 °С, наиболее худшие покрытия получили при различных напряжениях и их температуре 40°С, где на рисунке 3 представлены микрофотографии лучшего и худшего образца.



а) микрофотография образца при  $U=80\text{В}$ ,  $T=20^\circ\text{С}$ ,  $\tau=10$  мин;  
б) микрофотография образца при  $U=50\text{В}$ ,  $T=20^\circ\text{С}$ ,  $\tau=10$  мин  
**Рисунок 3 – Микрофотографии образцов после анодирования**

На рисунке 3(а, б) представлены образцы после анодирования, процесс протекал при температуре 20°С, время анодирования составляло 10 мин, а напряжение в одном случае равнялось 80В (рис. 3, а), а в другом 50 В (рис.3, б). На микрофотографиях наблюдается неравномерное распределение пор, а так же их размер.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Францевич, И.Н. Анодные оксидные покрытия на металлах и анодная защита / И.Н. Францевич.– Киев: Наукова думка, 2005. - 280 с.
2. Вихарев А. В., Вихарев А.А. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия // Ползуновский вестник.— 2010.-V. 3.-Р. 204–208.
3. Шрейдер, А.В. Оксидирование алюминия и его сплавов / А. В. Шрейдер – М.: Металлургиздат, 1960. -220 с.
4. Ермоленко Н.Ф. Микроструктуры на основе анодной алюмооксидной технологии: Монография / Н.Ф. Ермоленко, Н.И. Мухуров. – Мн.: Бестпринт, 2002. -216 с.
5. Яковлева, Н. М. Особенности строения и механизм формирования анодных оксидов алюминия. – Карельский государственный педагогический университет, Петрозаводский государственный университет: Петрозаводск, 2003.

УДК 547.7

Студ. Т.С. Хлопина, А. В. Карпицкая, Д. А. Добровольская  
 Науч. рук. асс. И. В. Шуляк, доц. И. Е. Малашонок  
 (кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

## ИССЛЕДОВАНИЕ КОНФОРМАЦИЙ ТРОПОКОРОНАНДОВ ( $H_2TC-3,3$ ; $H_2TC-4,4$ ; $H_2TC-5,5$ ; $H_2TC-6,6$ ) С ПОМОЩЬЮ КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

Азотсодержащие макроциклические лиганды тропокоронанды и их металлические комплексы широко используются в качестве моделей биоактивных молекул.

Тропокоронанды (ТК) ( $H_2TC-m,n$ ) представляют собой вещества, в которых два аминотропноиминатных кольца связаны друг с другом посредством полиметиленовых мостиковых цепей длиной  $m$  и  $n$ . (Рис. 1). Особенностью строения ТК является то, что они способны изменять размеры и гибкости кольца макроцикла, что оказывает существенное влияние на физические и химические свойства образуемых ими комплексных соединений с катионами переходных металлов [1, 1].

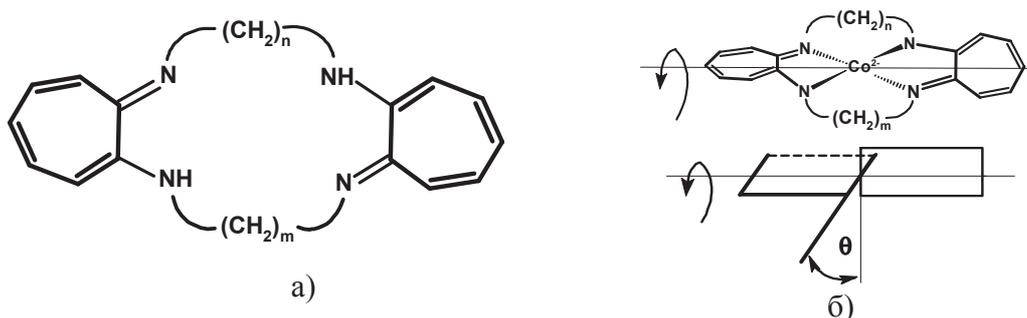
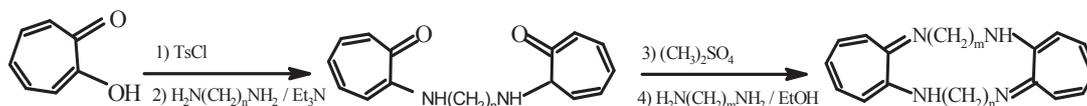


Рисунок 1 – а) Модель молекулы тропокоронанда ( $H_2TC-m,n$ );  
 б) Изменение двухгранного угла в молекуле ТК

В данной работе исследовались органические молекулы ТК, которые могут выполнять функции лигандов, способные различно координировать вокруг катиона металла. В данных комплексах переходных металлов с большими значениями  $m$  и  $n$  кольца способны вращаться, что приводит к уменьшению торсионного напряжения в мостиковых метиленовых цепях.

Впервые синтез ТК был осуществлен в 1983 году Имайо с со-трудниками [3] по следующей схеме из трополонна:



Для исследования конформаций ТК в данной работе использовались полуэмпирические методы (AM1, PM3, ZINDO / 1), реализованные в программе HyperChem. Данные методы решают уравнение Шредингера для атомов и молекул с использованием определенных приближений и упрощений, и расчет ведется только для валентных электронов с пренебрежением значениями интегралов определенных взаимодействий.

**Метод AM1** является методом, который используется для систем, содержащих *s*-элементы периодической системы. Метод позволяет вычислить электронную структуру, оптимизирует геометрию, рассчитывает полную энергию и теплоты образования.

**Метод PM3** является улучшенной версией метода AM1 и отличается только величинами параметров. Метод параметризован для расчета органических молекул, а также для переходных металлов.

Метод **ZINDO / 1** используется для расчётов основного состояния электронных характеристик систем, оптимизации геометрии и нахождения полной энергии, адаптирован для проведения расчётов молекул, включающих атомы переходных элементов [3].

На рисунке 2 представлены модели тропокоронандов, для которых проводился расчет физико-химических и конформационных параметров.

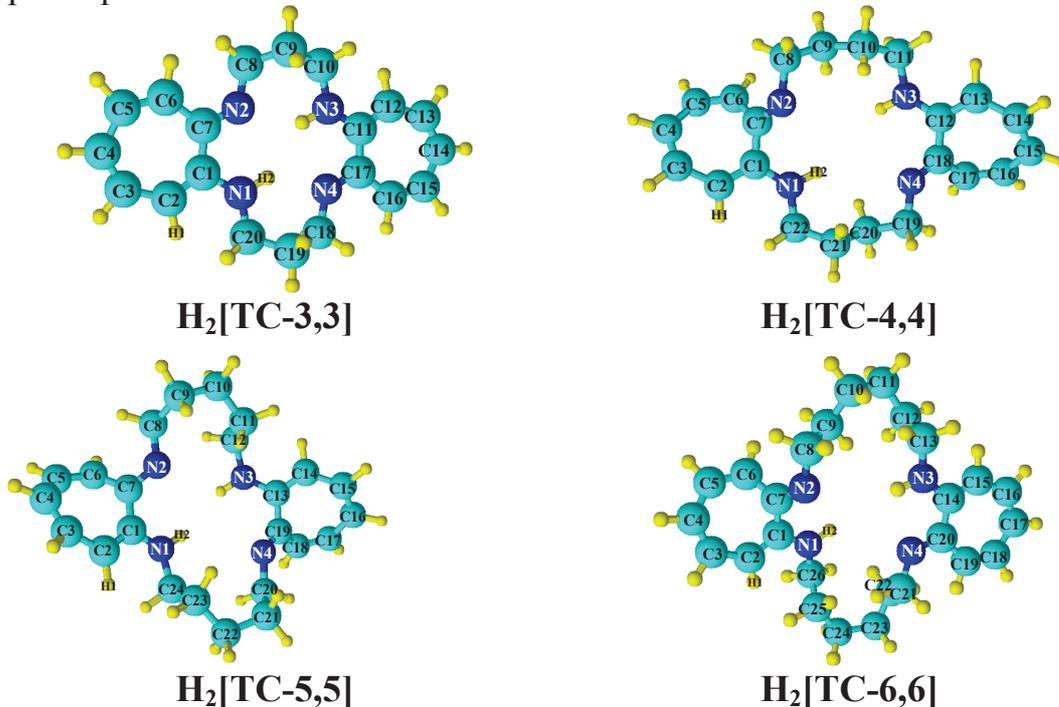


Рисунок 2 – Модели тропокоронандов, использованные для расчёта геометрических характеристик.

В таблице представлены значения длин связей, валентных углов и энтальпий образования ТК, рассчитанные полуэмпирическими методами в программе HyperChem.

Таблица – Физико-химические и конформационные характеристики ТК

| Формула ТК                           | Н <sub>2</sub> [ТС-3,3] |        |         | Н <sub>2</sub> [ТС-4,4] |       |         |
|--------------------------------------|-------------------------|--------|---------|-------------------------|-------|---------|
| Параметр                             | Метод расчёта           |        |         |                         |       |         |
| Длина связи, Å                       | AM1                     | PM3    | ZINDO/1 | AM1                     | PM3   | ZINDO/1 |
| C1=C2                                | 1,37                    | 1,35   | 1,35    | 1,36                    | 1,35  | 1,45    |
| C2-C3                                | 1,48                    | 1,49   | 1,45    | 1,43                    | 1,44  | 1,35    |
| C2-N1                                | 1,10                    | 1,10   | 1,10    | 1,10                    | 1,10  | 1,09    |
| C7=N2                                | 1,26                    | 1,29   | 1,29    | 1,26                    | 1,27  | 1,29    |
| N2-C8                                | 1,44                    | 1,45   | 1,42    | 1,43                    | 1,46  | 1,44    |
| C1-N1                                | 1,40                    | 1,43   | 1,42    | 1,43                    | 1,44  | 1,43    |
| N1-N2                                | 1,00                    | 0,99   | 1,05    | 1,00                    | 1,00  | 1,05    |
| C8-C9                                | 1,52                    | 1,52   | 1,49    | 1,53                    | 1,53  | 1,49    |
| C10(11)-N3                           | 1,44                    | 1,47   | 1,42    | 1,45                    | 1,48  | 1,43    |
| <b>Углы, °</b>                       |                         |        |         |                         |       |         |
| C1=C2-N1                             | 119                     | 120    | 121     | 120                     | 120   | 118     |
| C1=C2-C3                             | 126                     | 125    | 124     | 126                     | 125   | 118     |
| C6-C7-C1                             | 114                     | 113    | 120     | 112                     | 114   | 63      |
| C1-N1-C20(22)                        | 120                     | 123    | 124     | 118                     | 116   | 108     |
| C1-C7=N2                             | 127                     | 126    | 122     | 128                     | 128   | 150     |
| C7=N2-C8                             | 119                     | 120    | 122     | 123                     | 125   | 118     |
| C8-C9-C10                            | 109                     | 109    | 108     | 111                     | 111   | 112     |
| C7-C1-N1                             | 119                     | 122    | 126     | 118                     | 118   | 110     |
| C1=N1-C20(22)-C19(21)                | 150                     | 153    | 153     | 168                     | 144   | 158     |
| C9-C8-N2=C7                          | 152                     | 156    | 156     | 171                     | 161   | 146     |
| C11(12)-N3-C10(11)-C9(10)            | 62                      | 83     | 85      | 169                     | 155   | 158     |
| C17(18)-N4-C18(19)-C19(20)           | 154                     | 165    | 178     | 172                     | 161   | 146     |
| <b>Теплота образования, кДж/моль</b> | 617                     | 694,59 | -       | 520,4                   | 486,1 | -       |
| Формула ТК                           | Н <sub>2</sub> [ТС-5,5] |        |         | Н <sub>2</sub> [ТС-6,6] |       |         |
| Параметр                             |                         |        |         |                         |       |         |
| Длина связи, Å                       |                         |        |         |                         |       |         |
| C1=C2                                | 1,36                    | 1,34   | 1,47    | 1,36                    | 1,35  | 1,35    |
| C2-C3                                | 1,43                    | 1,46   | 1,35    | 1,43                    | 1,44  | 1,44    |
| C2-N1                                | 1,11                    | 1,08   | 1,09    | 1,10                    | 1,10  | 1,10    |
| C7=N2                                | 1,29                    | 1,32   | 1,37    | 1,29                    | 1,29  | 1,29    |
| N2-C8                                | 1,44                    | 1,46   | 1,42    | 1,44                    | 1,46  | 1,46    |
| C1-N1                                | 1,41                    | 1,43   | 1,43    | 1,40                    | 1,44  | 1,44    |
| N1-N1                                | 1,03                    | 1,01   | 1,05    | 1,00                    | 0,99  | 0,99    |
| C8-C9                                | 1,53                    | 1,54   | 1,50    | 1,53                    | 1,53  | 1,53    |
| C12(13)-N3                           | 1,44                    | 1,47   | 1,43    | 1,46                    | 1,49  | 1,49    |
| <b>Углы, °</b>                       |                         |        |         |                         |       |         |
| C1=C2-N1                             | 120                     | 119    | 116     | 120                     | 119   | 118,91  |
| C1=C2-C3                             | 126                     | 126    | 123     | 126                     | 125   | 125,46  |
| C6-C7-C1                             | 112                     | 114    | 64      | 120                     | 114   | 114     |
| C1-N1-C24(26)                        | 120                     | 118    | 119     | 119                     | 116   | 116     |
| C1-C7=N2                             | 127                     | 127    | 150     | 128                     | 128   | 128     |
| C7=N2-C8                             | 123                     | 125    | 118     | 123                     | 125   | 125     |

## Продолжение таблицы

|                                      |       |       |     |       |       |     |
|--------------------------------------|-------|-------|-----|-------|-------|-----|
| C8–C9–C10                            | 114   | 113   | 114 | 113   | 112   | 112 |
| C7–C1–N1                             | 116   | 116   | 120 | 115   | 116   | 117 |
| C1=N1–C24(26)–C23(25)                | 79    | 89    | 60  | 162   | 153   | 114 |
| C9–C8–N2=C7                          | 127   | 135   | 92  | 168   | 173   | 166 |
| C13(14)–N3–C12(13)–C11(12)           | 79    | 89    | 60  | 162   | 153   | 114 |
| C19(20)–N4–C20(21)–C21(22)           | 127   | 135   | 92  | 168   | 173   | 166 |
| <b>Теплоты образования, кДж/моль</b> | 459,3 | 430,1 | –   | 397,7 | 390,3 | –   |

Анализ данных таблицы показывает, что рассчитанные значения длин связей в молекулах тропокоронандов, а также валентные углы хорошо согласуются с литературными данными для изучаемых органических молекул. Расчеты показали, что данные молекулы являются эндотермическими, причем стабильность увеличивается по мере увеличения числа метиленовых групп в мостиковой цепи (уменьшается энтальпия образования).

В зависимости от числа метиленовых групп в цепи (четное или нечетное) происходит изменение торсионных углов. Для ТК-3,3 и ТК-5,5 торсионные углы C1=N1–C24(26)–C23(25) находятся в диапазоне 60 – 90°, тогда как для ТК-4,4 и ТК-6,6 они составляют 150 – 170°. Это можно объяснить различной симметрией в строении метиленового мостика.

**Выводы:** проведенные исследования позволили расчетным путем установить особенности строения тропокоронандов и, в частности, с увеличением числа метиленовых групп в боковой цепи происходит уменьшение торсионных углов, увеличение стабильности тропокоронандов, т.к. уменьшается энтальпия образования макроциклов (с 695 кДж до 390 кДж). Увеличение стабильности обусловлено изменением конформаций макроциклов, происходящее в результате изменения положения семичленных колец друг относительно друга.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis, Tuning of the Stereochemistry, and Physical Properties of Cobalt(II) Tropecoronand Complexes / B. S. Jaynes [etc.] // *Inorg. Chem.* – 1995, № 3. – P. 5735–5744.
2. Franz, K.J.; Doerrer, L.H.; Bernhard Spingler, and Lippard S. J. *Inorg Chem.* – 2001, № 40. – P. 3374–3780.
3. Imajo, S.; Nakanishi, K.; Roberts, M.; Lippard, S.J.; Nozoe, T. J. *Am. Chem. Soc.* – 1983, № 105. – P. 2070–2071.
4. Блатов, В. А. Полуэмпирические расчетные методы квантовой химии: учебное пособие / В. А. Блатов, А. В. Шевченко, Е. В. Пересыпкина – изд. 2-е. Самара. – Универс-групп, 2005. – 32 с.

УДК 541.49

Студ. А. В. Карпицкая, Т. С. Хлопина, Е. И. Макавчик  
 Науч. рук. асс. И. В. Шуляк, доц. И. Е. Малашонок  
 (Кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Co}^{2+}$   
 С ТРОПОКОРОНАНДАМИ В КАЧЕСТВЕ ЛИГАНДОВ  
 ( $[\text{Co}(\text{TC-3,3})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-4,4})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-5,5})]$ ;  $[\text{Co}(\text{TC-6,6})]$ )  
 ПОЛУЭМПИРИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Интерес к лигандам тропокоронандам вызван тем, что они используются для изучения изменений размеров и гибкости кольца макроцикла, который способен координировать катионы металлов и, как следствие, существенно изменять физические и химические свойства ионов переходных металлов.

Комплексы тропокоронанда и переходных металлов синтезируют путем взаимодействия тропокоронанда с различными солями металлов в присутствии оснований. При взаимодействии катиона металла с тропокоронандом происходит депротонирование атомов водорода обеих связей N-H, что приводит к образованию двухзарядного аниона макроцикла, который способен связывать двухзарядные катионы переходных металлов с образованием нейтральных комплексов  $[\text{M}^{2+}(\text{TC-}m, n)^{2-}]$  [1, 2].

Модели комплексов тропокоронанда, использованные для расчёта их геометрических характеристик, показаны на рисунке 1.

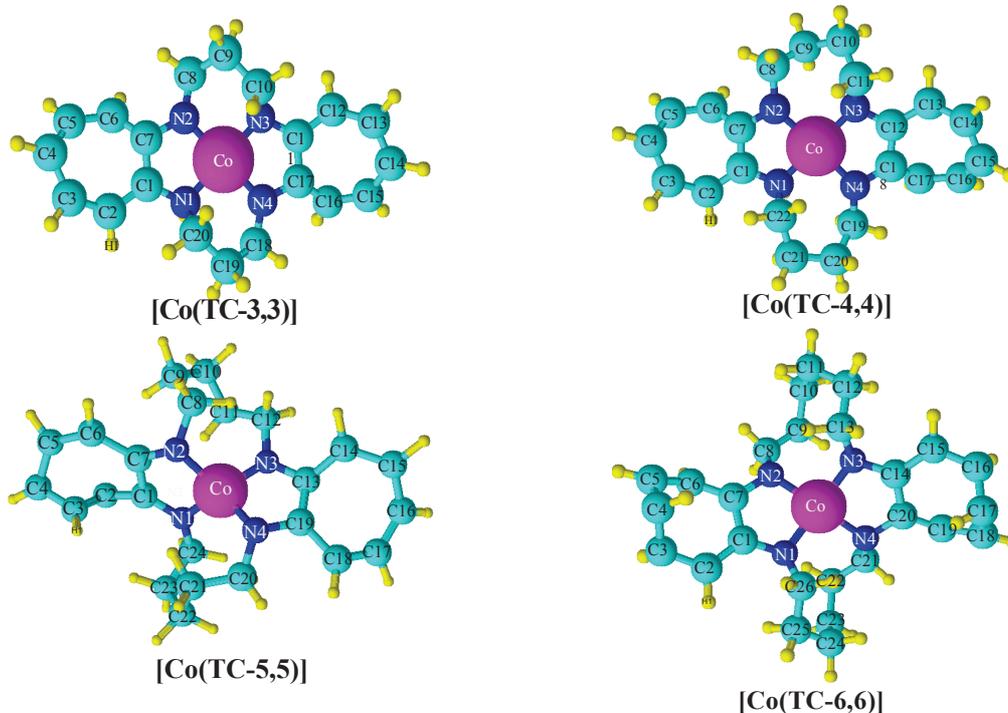


Рисунок 1 – Модели молекул ТК лиганд  $[\text{Co}(\text{TC-}m, n)]$ .

Нами была изучена серия моноядерных комплексов Co(II) с тропокоронандами в качестве лигандов полуэмпирическими квантово-химическими методами (PM3, ZINDO / 1).

В таблице представлены значения длин связей, валентных углов и энтальпий образования комплексов кобальта(II) с тропокоронандами в качестве лигандов, рассчитанные полуэмпирическими методами в программе HyperChem.

**Таблица – Физико-химические и конформационные характеристики  
ТК комплексов**

| Формула<br>комплекса ТК | Co[TC-3,3]    |             | Co[TC-4,4] |             | Co[TC-5,5] |             | Co[TC-6,6] |             |
|-------------------------|---------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
|                         | Метод расчета |             |            |             |            |             |            |             |
| Длина связи,<br>Å       | PM3           | ZIND<br>O/1 | PM3        | ZIND<br>O/1 | PM3        | ZIND<br>O/1 | PM3        | ZIND<br>O/1 |
| C1=C2                   | 1,36          | 1,38        | 1,36       | 1,38        | 1,35       | 1,38        | 1,37       | 1,38        |
| C2-C3                   | 1,43          | 1,42        | 1,42       | 1,41        | 1,43       | 1,42        | 1,41       | 1,41        |
| C2-H1                   | 1,10          | 1,10        | 1,10       | 1,10        | 1,10       | 1,10        | 1,11       | 1,10        |
| C7=N2                   | 1,38          | 1,35        | 1,43       | 1,36        | 1,33       | 1,35        | 1,34       | 1,35        |
| N2-C8                   | 1,49          | 1,42        | 1,50       | 1,42        | 1,50       | 1,42        | 1,51       | 1,42        |
| C1-N1                   | 1,36          | 1,35        | 1,44       | 1,35        | 1,40       | 1,35        | 1,40       | 1,37        |
| C8-C9                   | 1,53          | 1,49        | 1,53       | 1,50        | 1,52       | 1,50        | 1,52       | 1,50        |
| C10(11,12,13)-<br>N3    | 1,49          | 1,42        | 1,48       | 1,42        | 1,41       | 1,40        | 1,48       | 1,42        |
| Co-N1                   | 1,85          | 1,95        | 1,87       | 1,96        | 1,89       | 1,97        | 1,90       | 2,02        |
| Co-N2                   | 1,88          | 1,97        | 1,90       | 1,98        | 1,94       | 1,99        | 1,96       | 1,98        |
| Co-N3                   | 1,92          | 1,98        | 1,92       | 1,99        | 1,94       | 2,00        | 1,87       | 1,98        |
| Co-N4                   | 1,89          | 1,98        | 1,89       | 2,00        | 1,92       | 1,98        | 1,87       | 2,00        |
| <b>Углы, °</b>          |               |             |            |             |            |             |            |             |
| C1=C2-H1                | 114           | 114         | 117        | 114         | 117        | 115         | 116        | 114         |
| C1=C2-C3                | 129           | 131         | 130        | 130         | 127        | 129         | 129        | 131         |
| C6-C7-C1                | 124           | 124         | 127        | 124         | 120        | 124         | 121        | 126         |
| C1-N1-<br>C20(21,22,23) | 123           | 123         | 118        | 121         | 117        | 127         | 118        | 127         |
| C1-C7=N2                | 115           | 114         | 114        | 113         | 115        | 113         | 116        | 112         |
| C7=N2-C8                | 121           | 117         | 118        | 123         | 123        | 126         | 116        | 128         |
| C8-C9-C10               | 116           | 116         | 111        | 113         | 113        | 114         | 113        | 115         |
| C7-C1-N1                | 111           | 112         | 111        | 114         | 115        | 112         | 112        | 114         |
| N1-Co-N2                | 85            | 80          | 90         | 82          | 85         | 77          | 86         | 82          |
| N1-Co-N3                | 173           | 172         | 97         | 116         | 89         | 100         | 93         | 104         |
| N1-Co-N4                | 99            | 79          | 168        | 120         | 95         | 92          | 96         | 89          |
| N2-Co-N3                | 89            | 95          | 92         | 120         | 96         | 100         | 90         | 104         |
| N2-Co-N4                | 113           | 133         | 97         | 141         | 101        | 177         | 177        | 104         |
| N3-Co-N4                | 87            | 99          | 92         | 120         | 84         | 77          | 96         | 89          |
| C1-N1-<br>C20(22,24) –  | 179           | 174         | 107        | 145         | 109        | 131         | 100        | 87          |

|  |        |      |        |      |        |      |        |     |
|--|--------|------|--------|------|--------|------|--------|-----|
| C19(21,23,25)  |        |      |        |      |        |      |        |     |
| C7=N2–C8–C9  | 130    | 144  | 110    | 102  | 118    | 80   | 178    | 132 |
| C9(10,11,12)–<br>C10(11,12,13)–N3–<br>C11(12,13,14)  | 107    | 124  | 77     | 148  | 96     | 131  | 97     | 41  |
| C17(18,19,20)=N4<br>–C18(19,20,21)–<br>C19(20,21,22) | 111    | 117  | 119    | 104  | 123    | 80   | 132    | 159 |
| <b>Теплота образования,<br/>кДж/моль</b>             | -730,2 | –    | -804,3 |      | -757,4 | –    | -978,9 | –   |
| <b>Дипольный момент, D</b>                           | 1,29   | 1,06 | 1,66   | 6,00 | 4,21   | 7,64 | 6,10   | 3,9 |

Анализ данных таблицы показывает, что длины связей и валентные углы находятся в интервале значений, соответствующих литературным данным.

Сравнение энтальпий образования комплексов кобальта с лигандами тропокоронандами и аналогичными органическими молекулами показывает, что происходит значительное увеличение стабильности данных комплексов – энтальпия становится отрицательной.

В данных комплексах при различном числе метиленовых групп в боковых цепях появляется возможность вращения колец, что приводит к уменьшению торсионного напряжения как в кольцах, так и в метиленовых мостиках, и, как следствие, увеличивается стабильность данных комплексов. Происходит изменение энергий молекулярных орбиталей металла, что и позволяет изменять его химические свойства. Например, энергии молекулярных орбиталей с номерами 60 и 61 в молекуле тропокоронанда имеют значения -36,98 и -37,15 эВ, а для комплекса с катионом  $\text{Co}^{2+}$  эти энергии составляют -31,16 и -32,75 эВ соответственно. На рисунке 2 представлены молекулярные орбитали с номером 61 для  $\text{H}_2[\text{TC-3,3}]$  и  $\text{Co}[\text{TC-3,3}]$ .

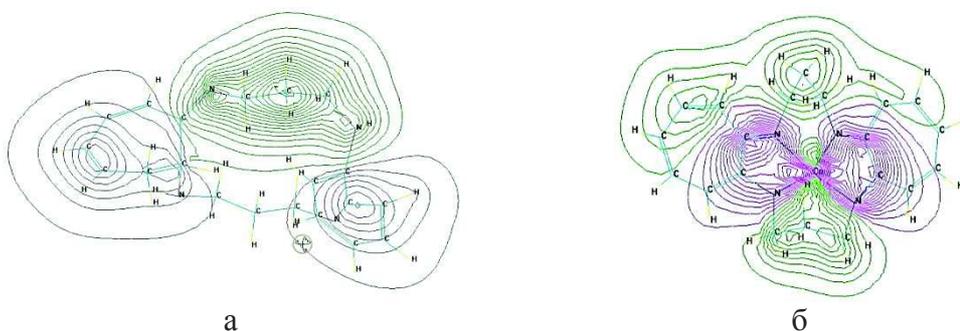
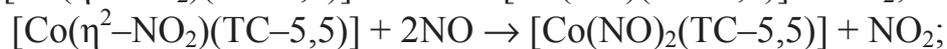
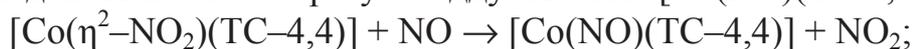


Рисунок 2 – Молекулярные орбитали с номером 61 для  $\text{H}_2[\text{TC-3,3}]$ (а) и  $\text{Co}[\text{TC-3,3}]$ (б).

Чем больше число метиленовых групп в мостиковой цепи, тем больше скручивается комплекс и происходит конформационный пере-

ход из плоско-квадратной к изогнутой конформации. Если никаких других структурных изменений не происходит, то по мере увеличения числа метиленовых звеньев крутильные деформации в каждой мостиковой цепи быстро увеличиваются и дестабилизируют комплекс. Для снятия напряжения в мостиковых цепях два семичленных кольца “выходят” из плоскости друг друга, что приводит к изменению двугранного угла между двумя пятичленными хелатными кольцами, в результате чего изменяется степень скручивания и геометрия комплекса изменяется от плоско-квадратной к изогнутой. Электронная структура, ионный радиус металла, длина полиметиленовой мостиковой цепи и другие факторы влияют на реакционную способность тропокоронандного комплекса с оксидом азота (II).

Так, например, в работе [3] изучены реакции взаимодействия оксида азота(II) с нитропроизводными комплексов кобальта(II) с тропокоронандами в качестве лигандов с образованием моонитрозильных и динитрозильных комплексов. Комплексы с более короткими полиметиленовыми мостиковыми цепями  $[\text{Co}(\text{TC-}n, n)]$  ( $n = 4,5$ ) при взаимодействии с NO образуют аддукты типа  $[\text{Co}(\text{NO})(\text{TC-}n, n)]$ .



где  $\eta^2$  показывает, что молекула  $\text{NO}_2$  связана с катионом кобальта обоими атомами кислорода.

**Выводы.** Изучение комплексов Co(II) с тропокоронандными лигандами показало, что в зависимости от числа метиленовых групп в тропокоронандных лигандах изменяется геометрия комплекса и энергия молекулярных орбиталей иона металла, что оказывает существенное влияние на теплоты образования этих веществ и реакционную способность данных соединений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis, Tuning of the Stereochemistry, and Physical Properties of Cobalt(II) Tropocoronand Complexes / B. S. Jaynes [etc.] // *Inorg. Chem.* – 1995, № 3. – P. 5735–5744.
2. *Comprehensive coordination chemistry II* / Editors-in-Chief J. McCleverty, M. Meyer. – Elsevier Pergamon, 2003. – Vol. 6. – 1293 P.
3. Kozhukh, J. Variable Nitric Oxide Reactivity of Tropocoronand Cobalt(III) Nitrite Complexes as a Function of the Polymethylene Linker Chain Length / J. Kozhukh, S. Lippard // *J. Inorg Chem.* – 2012, № 51. – P. 9416–9422.

УДК 541.1+621.785.36+621.78.011+537.31

Студ. М.И. Жданеня

Науч. рук.: проф., д-р хим. наук Л.А. Башкиров, асп. Е.К. Юхно  
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## **ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА, ЛЕГИРОВАННОГО ОДНОВРЕМЕННО ИОНАМИ $Dy^{3+}$ – $Ho^{3+}$**

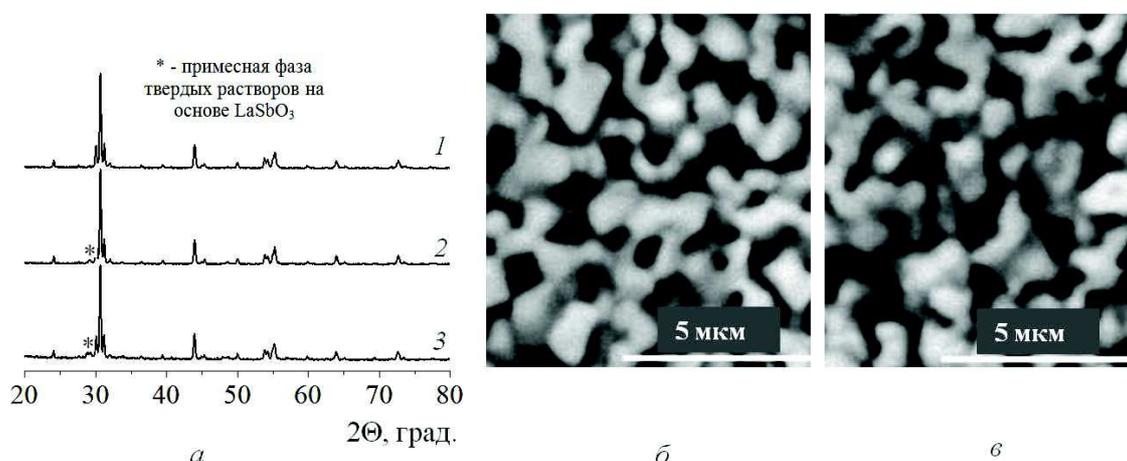
В настоящее время люминесцентные материалы имеют широкое применение, например, в светодиодах белого света, дисплеях, рентгеновских усилителях и других оптоэлектронных устройствах. В настоящее время значительно повысился интерес к исследованию оптических свойств люминофоров на основе  $LaInO_3$  с кристаллической структурой перовскита, легированных ионами редкоземельных элементов  $Pr^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$  и ионами  $Bi^{3+}$ , излучающих свет в видимой области, и показана их перспективность для изготовления светодиодов белого света и дисплеев с автоэлектронной эмиссией [1–3]. В работах [2, 3] показано, что ионы висмута  $Bi^{3+}$ , введенные в подрешетку ионов  $La^{3+}$  индата  $LaInO_3$ , легированного ионами  $Eu^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ , являются сенсбилизаторами фотолюминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов. Ионы  $Sb^{3+}$  имеют электронную конфигурацию  $5s^2$ , т.е. подобную как у ионов  $Bi^{3+}$  ( $6s^2$ ). Поэтому можно ожидать, что ионы  $Sb^{3+}$  также будут хорошим сенсбилизатором фотолюминесцентных свойств ионов редкоземельных элементов.

В связи с этим в настоящей работе изучена кристаллическая структура, микроструктура, получены и проанализированы спектры возбуждения и фотолюминесценции полученных твердофазным методом образцов на основе индата лантана, легированного парой ионов  $Dy^{3+}$ – $Ho^{3+}$ , в качестве возможного сенсбилизатора были добавлены ионы  $Sb^{3+}$ .

Образцы получали твердофазным методом из оксидов лантана  $La_2O_3$ , индия  $In_2O_3$ , диспрозия  $Dy_2O_3$ , гольмия  $Ho_2O_3$  и сурьмы  $Sb_2O_3$ . Все реактивы имели квалификацию «х. ч.». Оксиды лантана, диспрозия и гольмия были предварительно прокалены при 1273 К в течение 1 ч. Порошки оксидов, взятые в заданных молярных соотношениях, смешивали и мололи в планетарной мельнице с добавлением этанола. Полученную шихту прессовали в таблетки с добавлением этанола и обжигали на воздухе при 1523 К в течение 6 ч. После предварительного обжига таблетки дробили, перемалывали, прессовали и обжигали в том же режиме.

Рентгеновские дифрактограммы получали на дифрактометре D8 ADVANCED фирмы Bruker с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Микрофотографии поверхностей сколов полученных керамических образцов индатов получали на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610LV. Измерения спектров возбуждения и фотолюминесценции проводили при комнатной температуре на автоматизированном спектрофлуориметре СДЛ-2 в Институте физики им. Б.И. Степанова НАН Беларуси.

Анализ рентгеновских дифрактограмм (рис. 1а), показал, что полученные образцы индатов имели кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита.



**Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (2),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$  (3) (а); микрофотографии сколов керамических образцов индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (б),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (в)**

Значения параметров элементарной ячейки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объема  $V$  для исследованных образцов индатов приведены в таблице.

**Таблица. Параметры  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и объем элементарной ячейки  $V$  образцов на основе индата лантана, легированного парой ионов  $\text{Dy}^{3+}$ – $\text{Ho}^{3+}$ , тремя ионами  $\text{Dy}^{3+}$ – $\text{Ho}^{3+}$ – $\text{Sb}^{3+}$**

| Состав   | Параметры кристаллической решетки |         |         |                      |
|--|-----------------------------------|---------|---------|----------------------|
|  | $a$ , Å                           | $b$ , Å | $c$ , Å | $V$ , Å <sup>3</sup> |
| $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$                               | 5,727                             | 5,940   | 8,230   | 279,9                |
| $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ | 5,726                             | 5,934   | 8,234   | 279,8                |
| $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ | 5,732                             | 5,938   | 8,241   | 280,5                |
| $\text{LaInO}_3$   | 5,738                             | 5,953   | 8,227   | 281,0                |

Установлено, что образец  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  был однофазным, а образцы  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$

содержали незначительное количество примесной фазы  $\text{LaSbO}_3$  и твердых растворов на его основе  $\text{La}_{1-2y}\text{Dy}_y\text{Ho}_y\text{Sb}_{1-z}\text{In}_z\text{O}_3$ .

Приведенные на рис. 1 б, в микрофотографии поверхностей сколов керамических образцов индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  показывают, что они состоят из частиц шарообразной и эллипсоидной формы, размер которых находится в интервале 0,5–2,5 мкм, а наличие примесной фазы не просматривается. Морфология частиц образцов различных составов изменяется незначительно.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения образцов фотолуминофоров  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$ , полученные при  $\lambda_{\text{рег}} = 543, 576$  нм, которые соответствуют максимумам длин волн полос фотолуминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 543$  нм) и  $\text{Dy}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{макс}} = 576$  нм).

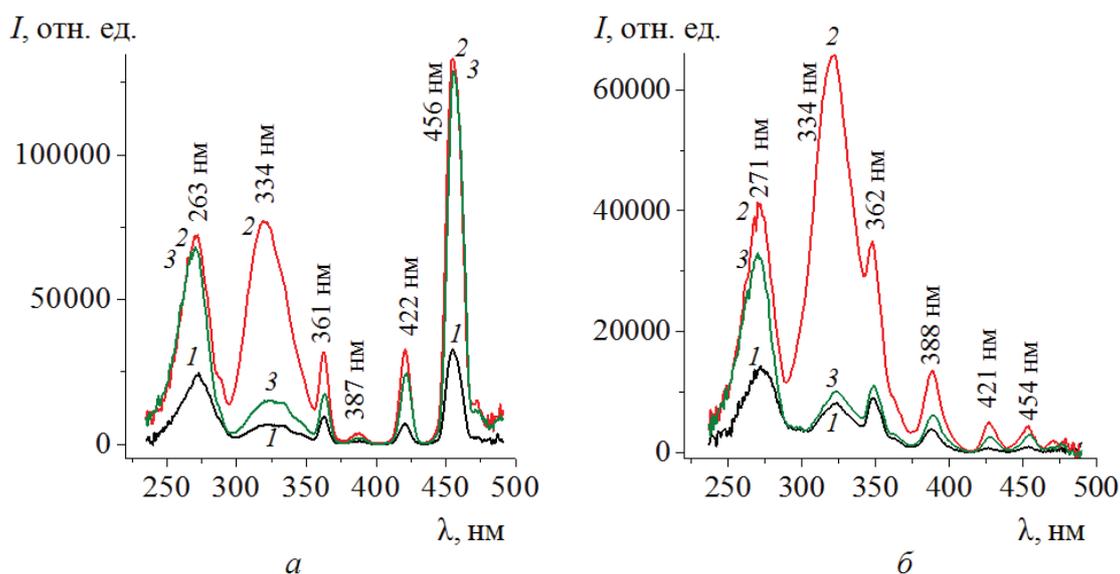


Рисунок 2 – Спектры возбуждения индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (2),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$  (3) при  $\lambda_{\text{рег}} = 543$  нм (а), 576 нм (б)

На спектрах фотолуминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 320, 455$  нм (рис. 3) присутствуют полосы, расположенные в видимой и инфракрасной областях спектра. Установлено, что соотношение интенсивностей полос одновременного излучения ионами  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  зависит от длины волны возбуждения ( $\lambda_{\text{возб}}$ ). Так на спектре фотолуминесценции при  $\lambda_{\text{возб}} = 320$  нм образца  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (рис. 3 а, кривая 1) кроме полос ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , присутствуют также интенсивные полосы ионов  $\text{Dy}^{3+}$  с  $\lambda_{\text{макс}} = 482, 576$  нм. Однако на спектре фотолуминесценции образца  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (рис. 3 б, кривая 1), полученном при  $\lambda_{\text{возб}} =$

455 нм, присутствуют интенсивные полосы фотолюминесценции ионов  $\text{Ho}^{3+}$ , а интенсивность полос фотолюминесценции ионов  $\text{Dy}^{3+}$  является незначительной, включая полосу излучения желтого света ( $\lambda_{\text{макс}} = 576 \text{ нм}$ ).

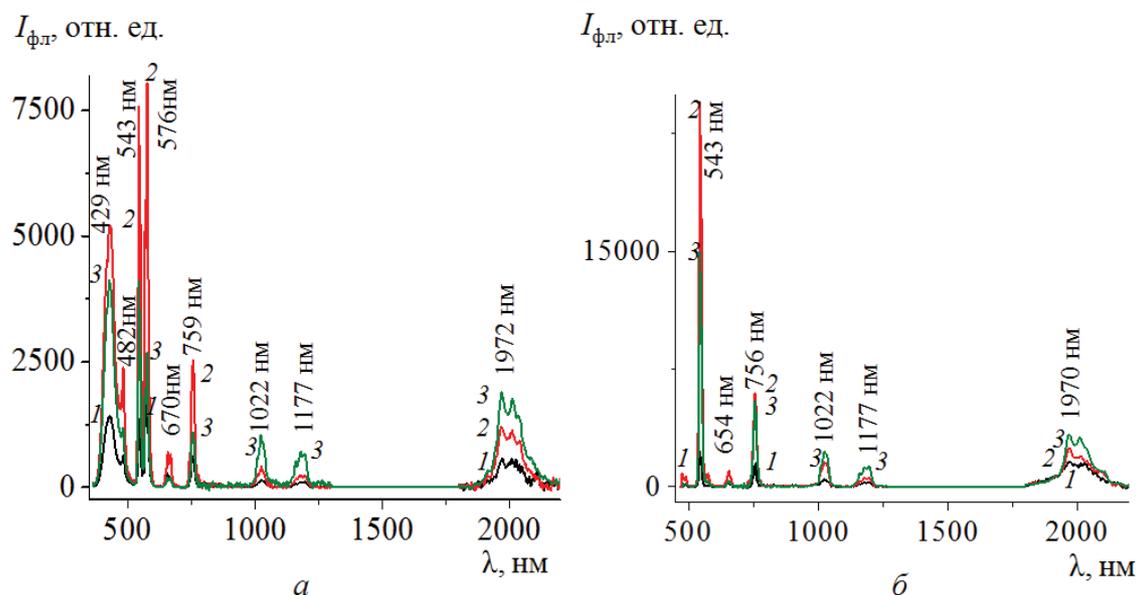


Рисунок 3 – Спектры фотолюминесценции индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$  (1),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  (2),  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$  (3) при  $\lambda_{\text{возб}} = 320 \text{ нм}$  (а),  $455 \text{ нм}$  (б)

Приведенные на рис. 2, 3 спектры возбуждения и фотолюминесценции образцов индатов  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,95}\text{Sb}_{0,05}\text{O}_3$  показывают, что интенсивность полос возбуждения и фотолюминесценции образцов, содержащих ионы сурьмы  $\text{Sb}^{3+}$  (кривые 2, 3), значительно выше интенсивности полос твердого раствора  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ , в котором ионы  $\text{Sb}^{3+}$  отсутствуют (кривые 1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Liu, X. Synthesis and luminescent properties of  $\text{LaInO}_3: \text{RE}^{3+}$  (RE = Sm, Pr and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays / X. Liu., J. Lin // *Solid State Sci.* – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036.
2. Luminescent properties of a new red-emitting phosphor based on  $\text{LaInO}_3$  for LED / A. Tang [et al.] // *Optoelec. Adv. Mater.* – 2011. – Vol. 5, No. 10. – P. 1031–1034.
3. Unraveling the energy transfer mechanism in bismuth co-activation of  $\text{LaInO}_3: \text{Sm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$  nanophosphor for color-tunable luminescence / C. S. Kamal [et al.] // *RSC Adv.* – 2017. – Vol. 7, № 16. – P. 9724–9731.

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/.32

Студ. А.К. Дигаленя, В.И. Янушевский  
Науч. рук.: доц., канд. хим. наук И.А. Великанова,  
доц., канд. хим. наук Г.П. Дудчик  
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

**СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ  
ФЕРРИТА ВИСМУТА  $\text{BiFeO}_3$  СО СТРУКТУРОЙ  
ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ  
ПРЕКУРСОРОВ ФЕРРИТОВ ВИСМУТА  
ДРУГИХ СТРУКТУР**

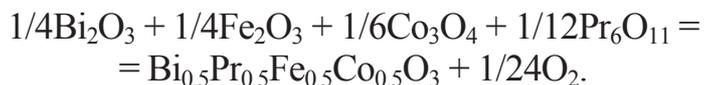
Феррит висмута состава  $\text{BiFeO}_3$  является наиболее перспективным соединением для разработки на его основе сегнетомагнитных материалов, обладающих способностью реагировать и на магнитное, и на электрическое поле, что проявляется в виде уникального явления, получившего название магнитоэлектрического эффекта (МЭ-эффект). Ожидается, что исследование МЭ-эффекта и способов получения соответствующих соединений (сегнетомагнетиков, или мультиферроиков) позволит создавать технические устройства для записи, хранения, передачи информации, во много раз превосходящие по своим характеристикам те, которые используются в современной электронной технике.

На кафедре физической и коллоидной химии на протяжении нескольких лет изучается проблема разработки оптимальных условий синтеза мультиферроиков (МФ) на основе феррита висмута. Многочисленные литературные данные свидетельствуют о чрезвычайно сложном механизме взаимодействия оксидов в эквимолярной системе  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Образование феррита висмута осложняется его инкогерентным разложением в области температур 920–950°C, при этом образуются термодинамически более устойчивые примесные фазы – силленит состава  $\text{Bi}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  и муллит состава  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Работы, проведенные на кафедре, показали [1], что получение феррита висмута твердофазным керамическим методом из стехиометрической смеси оксидов бесперспективны, так как продукт загрязняется вышеуказанными примесями. Одновременно было установлено, что стабилизировать целевой продукт в условиях его синтеза, улучшить его магнитоэлектрические свойства, исключить образование абсолютно нежелательных примесей возможно путем частичного замещения ионов висмута и ионов железа на ионы других металлов. Для замещения ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  наиболее подходящими являются ионы редкоземельных элементов ( $\text{La}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  и др.), для замещения ионов железа  $\text{Fe}^{3+}$  используются

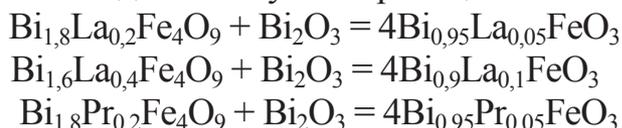
ионы *3d*-металлов с близкими ионными радиусами (марганец, кобальт, никель и др.).

На первом этапе разрабатывалась методика синтеза твердых растворов феррита висмута из оксидов соответствующих металлов, например, синтеза замещенного феррита висмута состава  $\text{Bi}_{0,5}\text{Pr}_{0,5}\text{Fe}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_3$  по реакции



Однако при этом было установлено, с помощью метода рентгенофазового анализа, что получаемые твердые растворы загрязнены примесными фазами в количестве до 5 мол.%. В связи с этим была исследована возможность использования в качестве реагентов не оксиды, а более сложные соединения – так называемые прекурсоры, и проведения процесса синтеза в две стадии. Лучшие результаты были получены при синтезе твердых растворов на основе феррита висмута с частичным замещением ионов висмута  $\text{Bi}^{3+}$  ионами лантана  $\text{La}^{3+}$  и празеодима  $\text{Pr}^{3+}$  состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ . В качестве прекурсора использовался, также частично замещенный, муллит состава  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ .

Первая стадия процесса синтеза представляла собой получение замещенного прекурсора из соответствующих оксидов висмута, железа, лантана (или празеодима), взятых в нужном стехиометрическом соотношении. Вторая стадия – синтез МФ твердофазным взаимодействием пре-курсора с оксидом висмута по реакциям:



Для синтеза керамическим методом поликристаллических образцов прекурсоров  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $\text{Ln} - \text{La}, \text{Pr}; x = 0,2; 0,4$ ) и МФ состава  $\text{Bi}_{1-x}\text{Ln}_x\text{FeO}_3$  ( $x = 0,05; 0,1$ ) использовались оксиды висмута  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , лантана  $\text{La}_2\text{O}_3$ , празеодима  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  и железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  высокой степени чистоты (квалификация «х. ч.»). Реактивный оксид лантана предварительно отжигался при температуре  $1000^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Порошки исходных оксидов, взятые в соответствующих молярных соотношениях, смешивали с добавлением этанола и мололи в планетарной мельнице Pulverizette 6.0 в течение 30 мин. Полученную шихту с внесенным этанолом прессовали в таблетки которые затем высушивали на воздухе для удаления спирта в течение 1–2 ч при температуре  $100^\circ\text{C}$ . Синтез прекурсоров осуществлялся в 2 стадии. Вначале высушенные таблетки отжигали на воздухе на подложках из оксида алюминия при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, затем их дробили, перемалывали до

достаточно высокой степени дисперсности, прессовали в бруски и повторно обжигали на воздухе при температуре 800°C в течение 4 ч. Охлаждение образцов от температуры спекания до комнатной проводилось медленно, со скоростью примерно 2–3 град/мин. Для предотвращения взаимодействия таблеток с материалом подложки ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) на ее поверхность наносился буферный слой шихты соответствующего состава. Двухстадийный синтез обеспечивал более полное взаимодействие реагентов и получение конечного продукта с наименьшим содержанием посторонних фаз.

Для синтеза образцов твердых растворов ферритов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ ,  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  полученные порошки прекурсоров и оксида висмута смешивали в стехиометрических соотношениях и подвергали помолу с добавлением этанола. Из шихты прессовали таблетки таких же размеров, как и в случае прекурсоров, высушивали на воздухе и спекали при различных температурно-временных режимах.

Идентификация образцов прекурсоров и твердых растворов МФ проводилась путем рентгенофазового анализа (РФА). Дифрактограммы получали на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker в диапазоне углов  $2\Theta$  20–80градусов с использованием  $\text{Cu } K\alpha$ -излучения.

На рис. 1,2 представлены дифрактограммы поликристаллических образцов МФ  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , синтезированных при различных режимах термообработки.

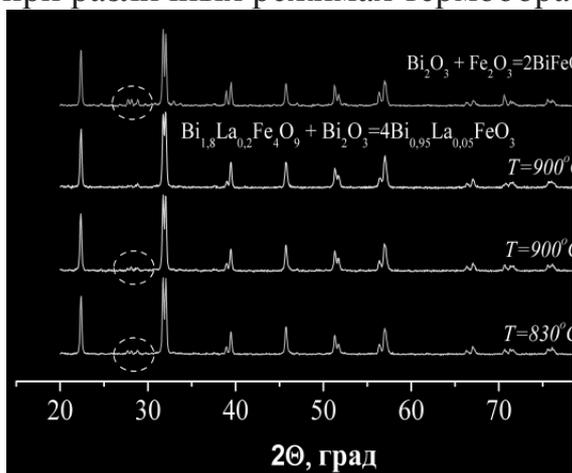


Рисунок 1– Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

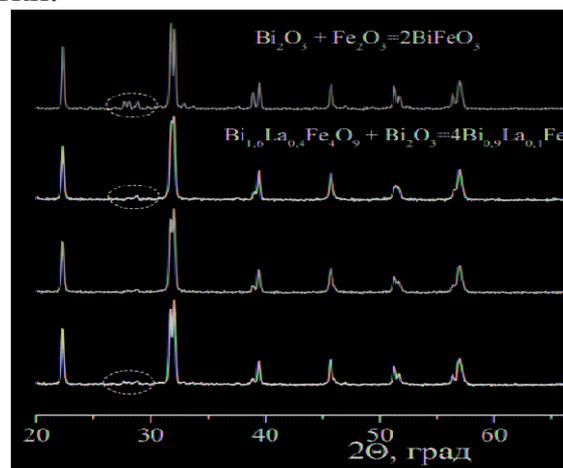


Рисунок 2 – Рентгеновские дифрактограммы феррита  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , синтезированного при различных условиях

Для сравнения на рис. 1,2 приведены дифрактограммы незамещенного феррита висмута  $\text{BiFeO}_3$ , синтезированного твердофазным методом из соответствующих оксидов.

Анализ дифрактограмм показал, что для синтеза однофазных поликристаллических образцов МФ состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  оптимальными условиями термообработки смеси прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута является температура  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. Для синтеза за МФ состава  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$  из прекурсора  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида висмута наиболее оптимальной является температура  $900^\circ\text{C}$  при менее продолжительном времени обжига – 30 мин.

При проведении твердофазного двухстадийного метода синтеза твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  (замещение ионов висмута в этом феррите произведено ионами празеодима) методом рентгенофазового анализа установлено, что все образцы ферритов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированные из прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при различных температурно-временных режимах (I –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч; II –  $T = 830^\circ\text{C}$ ; 4 ч, III –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 мин), также являются однофазными. Предложенная схема получения твердых растворов МФ состава  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  позволила существенно снизить температуру (до  $830^\circ\text{C}$ ) и время (до 30 мин) обжига по сравнению с твердофазным методом синтеза твердых растворов феррита висмута непосредственно из соответствующих оксидов и получить при этом конечный продукт, не содержащий примесей  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

Полученные экспериментальные данные показали, что синтезированные образцы замещенных МФ имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита (ту же структуру, что и твердые растворы ферритов, содержащие лантан, а также незамещенный феррит висмута  $\text{BiFeO}_3$ ). Рассчитаны параметры кристаллической решетки твердых растворов МФ.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что разработанный новый метод твердофазного синтеза замещенных МФ приводит к получению однофазных поликристаллических образцов, свободных от присутствия примесных фаз – антиферромагнитного муллита  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и парамагнитного силленита  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Башкиров и др. Синтез и структура твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{FeO}_3$  и  $\text{Bi}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{FeO}_3$ , полученных с использованием прекурсоров  $\text{Bi}_{1,8}\text{La}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$ ,  $\text{Bi}_{1,6}\text{La}_{0,4}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и оксида  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . // Труды БГТУ. 2016. № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 93–99.

УДК 544.723

Студ. М. В. Титок, Ю. И. Пузевич

Науч. рук.: ст. препод., к-т техн. наук Е.О. Богдан, асс. А.К. Болвако  
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ КРАСИТЕЛЕЙ НА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТАХ**

Существующая в настоящее время на текстильных предприятиях Республики Беларусь система очистки сточных вод не позволяет в полной мере извлекать или подвергать деструкции органические красители, применяемые для крашения тканей. Попадая в водные системы, красители ухудшают органолептические показатели воды, образуют токсичные продукты частичного распада. Адсорбция является одним из эффективных методов очистки сточных вод промышленных предприятий от растворенных органических веществ.

К преимуществам природных сорбентов (глинистых материалов, силикатов и др.) относятся не только достаточно высокие адсорбционные и ионообменные свойства, но и невысокая по сравнению с синтетическими адсорбентами стоимость, а также доступность крупных промышленных месторождений и несложная технология добычи и обогащения. В связи с тем, что регенерировать отработанные природные адсорбенты экономически нецелесообразно, одним из путей утилизации является их применение в качестве сырьевого компонента при производстве изделий строительного назначения.

Проведенные ранее исследования [1] по очистке модельных растворов сточных вод текстильных предприятий от органических красителей методом адсорбции на каолине показали достаточно высокую адсорбционную способность данного адсорбента по отношению к группе активных и кислотных красителей, применяемых в настоящее время в процессах крашения тканей.

В результате очистки модельных растворов красителей методом адсорбции на каолине с последующим электрохимическим разложением с использованием модифицированного анода на основе  $PbO_2$  достигнуто практически полное обесцвечивание исследуемых растворов. При этом величина ХПК, определенная методом Кубеля, не превышала  $15 \text{ мг/дм}^3$ , что удовлетворяет требованиям, предъявляемым к воде, отводимой в водные объекты хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования [2]. В связи с этим, предлагаемый способ очистки, включающий адсорбцию на каолине с последующим электрохимическим разложением, характеризуется достаточно высо-

кой эффективностью удаления из модельных растворов текстильных органических красителей.

В настоящей работе исследовались закономерности адсорбции органических текстильных красителей на природных адсорбентах с целью установления целесообразности их использования для очистки сточных вод текстильных предприятий.

В качестве адсорбата выступали промышленные активные и кислотные красители «Bezema» (Швейцария), применяемые для крашения белковых, полиамидных и целлюлозных волокон. Исследуемые кислотные красители представляют собой сульфопроизводные дисазокрасителей. За счет присутствия сульфо- и карбоксильных групп в молекулах красителей они характеризуются хорошей растворимостью в воде (до 100 г/л). Установлено, что поверхностное натяжение водных растворов красителей составляет 72–80 мДж/м<sup>2</sup>, причем оно увеличивается при повышении концентрации красителя. Это может свидетельствовать о том, что исследуемые красители являются поверхностно-инактивными веществами.

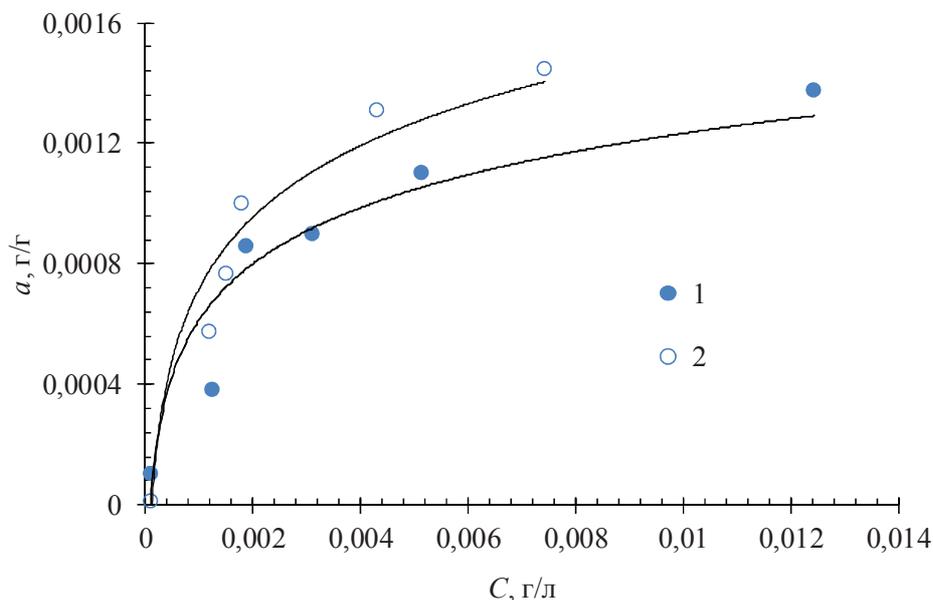
Для приготовления модельных растворов использовали красители Bezactiv Blau S-matrix 150 и Bemacid Blau E-TL, начальные концентрации растворов составляли 0,02–0,08 г/л, объем растворов – 20 мл. В растворы помещали навески адсорбента одинаковой массы (1 г). После установления адсорбционного равновесия адсорбент отделялся путем центрифугирования при 2000 об/мин в течение 2 мин с использованием центрифуги лабораторной ОПн-3.02. Равновесную концентрацию исследуемых красителей в растворах после адсорбции определяли фотометрическим методом с использованием спектрофотометра Solar PV 1251.

В качестве адсорбентов применялись тальк Онотского месторождения (ГОСТ 21234) и уголь активированный БАУ-А (ГОСТ 6217).

Полученные на основе экспериментальных данных изотермы адсорбции с достаточной степенью точности во всех областях равновесных концентраций описываются уравнением Лэнгмюра.

На рисунке представлены изотермы адсорбции органических красителей Bezactiv Blau S-matrix 150 и Bemacid Blau E-TL на тальке. Установлено, что величина предельной адсорбции исследуемых красителей на тальке ( $a_{\infty}$ ) составляет 6–10 мг/г. Константа адсорбционного равновесия, характеризующая устойчивость комплексов, образующихся между функциональными группами красителей и тальком, находится в диапазоне 0,4–0,6 л/г. Степень адсорбционной очистки модельных растворов от красителей составляет более 90%. Активиро-

ванный уголь характеризуется сходной адсорбционной способностью по отношению к указанным красителям.



**Рисунок – Изотермы адсорбции органических красителей Bezactiv Blau S-matrix 150 (1) и Bemacid Blau E-TL (2) на тальке**

Таким образом, показана целесообразность использования талька и активированного угля в качестве адсорбентов при очистке модельных растворов сточных вод текстильных предприятий от органических красителей.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Очистка сточных вод от текстильных красителей адсорбционными и электрохимическими методами / Черткова Д.А., Семак Д.Д., Богдан Е.О., Болвако А.К. // Шестидесят девятая всероссийская науч.-техн. конф. студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с междунар. участием (г. Ярославль, 20 апр. 2016 г.): сб. материалов конф. [Электронный ресурс]. – Ярославль: Издат. дом ЯГТУ, 2016. – С. 422–425.

2. Кинетика электрохимического обесцвечивания текстильных красителей в сернокислых растворах / Глинская О.А., Богдан Е.О., Болвако А.К. // Химия и химическая технология в XXI веке: материалы XVII Междунар. науч.-практ. конф. студентов и молодых ученых (г. Томск, 17–20 мая 2016 г.) – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – 643 с. – С. 227–228.

УДК 549.5:54–165:536.21:536.413:537.31/32

Студ. В.И. Янушевский, А.К. Дигаленя

Науч.рук.: доц., канд. хим. наук Клындюк А.И.  
(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ЛАНТАНЗАМЕЩЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ТИТАНАТА ВИСМУТА СО СТРУКТУРОЙ ТИПА СЛОИСТОГО ПЕРОВСКИТА

Титанат висмута состава  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  представляет собой сегнетоэлектрик с высокой температурой Кюри ( $T_C = 948 \text{ K}$ ). Это обуславливает его способность сохранять сегнетоэлектрические свойства в широком интервале температур, поэтому он может рассматриваться как перспективное соединение для разработки на его основе сегнетомагнитных материалов. В связи с этим слоистый титанат висмута является перспективным материалом для радио-, акусто- и оптоэлектроники, пригодным для изготовления оптических дисплеев, пьезоэлектрических преобразователей, фильтров, радиотехнических конденсаторов, а также запоминающих устройств различных типов, которые по своим характеристикам будут во много раз превосходить используемые в настоящее время.

Титанат висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  относится к семейству фаз Ауривиллиуса  $\text{Bi}_2\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+3}$ , структура которых состоит из чередующихся флюоритоподобных слоев  $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$  и перовскитоподобных блоков  $[\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}]^{2-}$ , где  $n$  – число октаэдрических слоев в перовскитоподобном блоке [1,2]. Соединение  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  является трехслойной ( $n = 3$ ) фазой Ауривиллиуса.

В работе представлены результаты исследования теплового расширения, кристаллической структуры, электрических и диэлектрических свойств керамических образцов лантанзамещенного слоистого титаната висмута  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  с небольшим содержанием оксида лантана ( $x \leq 3.75$  мол.%).

Порошки состава  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,00, 0,10, 0,15$ ) получали трехстадийным керамическим методом из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  квалификации «х.ч.», взятых в соответствующих стехиометрических соотношениях. Отжиги производили на воздухе в интервале температур от 923 К до 1223 К, продолжительность отжига варьировалась от 5 до 6 ч.

Идентификацию образцов осуществляли при помощи рентгенофазового анализа (РФА) и ИК-спектроскопии поглощения. Определено, что образцы  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  были однофазными, а их структура соответствовала структуре слоистого титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . На

ИК-спектрах поглощения порошков  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  наблюдается ряд полос поглощения. Экстремумы отвечают валентным и деформационным колебаниям связей  $\text{Bi}-\text{O}$  и  $\text{Ti}-\text{O}$  в структуре этих оксидов. Положения экстремумов полос поглощения практически не изменяются с ростом  $x$ , из чего следует, что частичное изовалентное замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  в титанате висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  практически не оказывает влияния на величину энергии металл-кислородных взаимодействий в структуре образующихся при этом твердых растворов  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ .

На температурных зависимостях относительного удлинения ( $\Delta l/l_0 = f(T)$ ) для исследованной керамики были обнаружены аномалии в области фазового перехода «сегнетоэлектрик – параэлектрик» (рис. 1), сопровождающегося повышением симметрии.

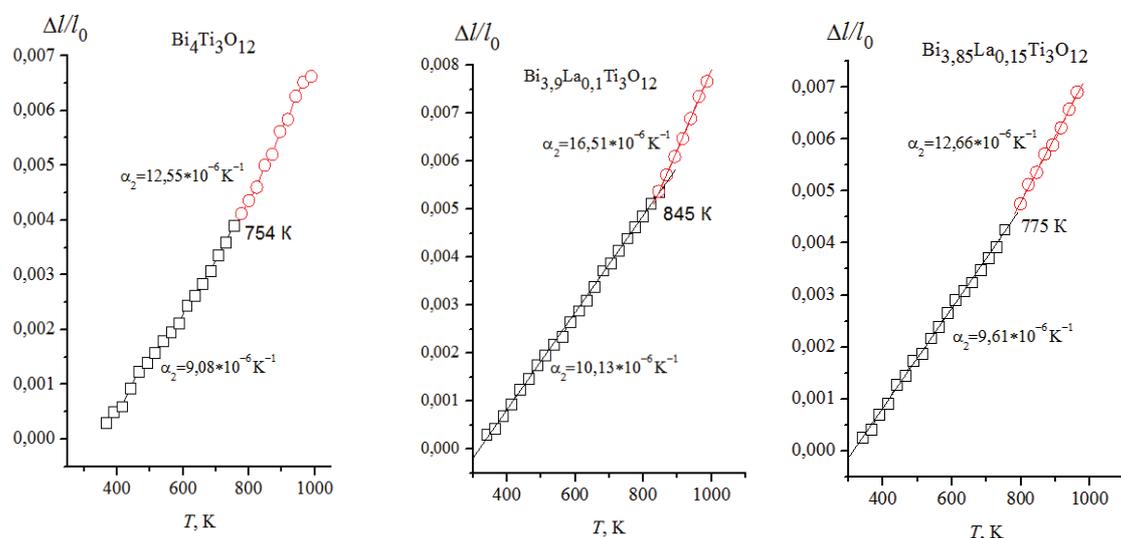
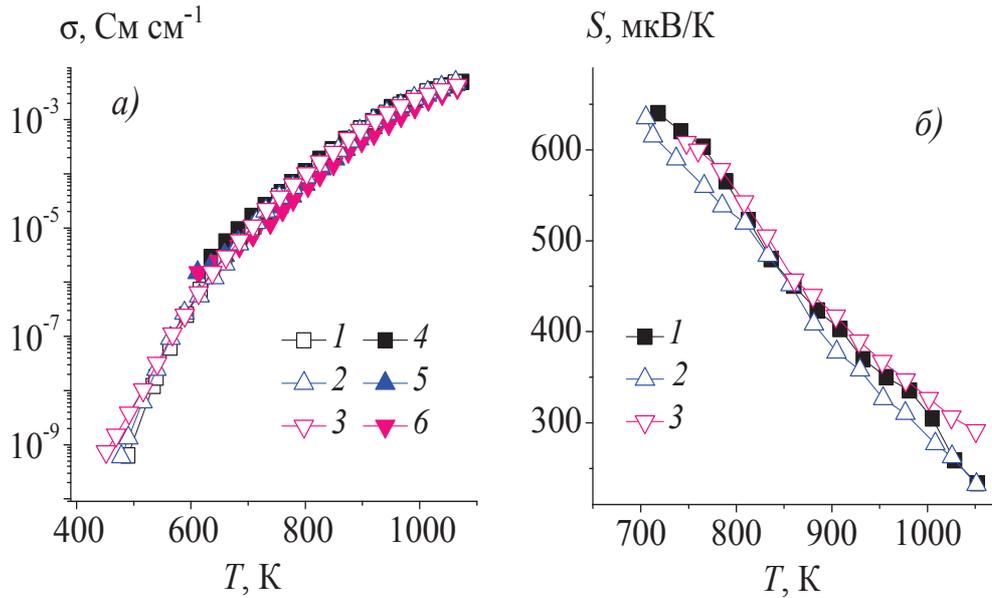


Рисунок 1 – Зависимость относительного удлинения образцов  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  от температуры

Как видно из данных (рис. 2, а, б), соединения  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  являются полупроводниками  $p$ -типа. Значения электропроводности керамики, измеренные при постоянном и переменном ( $\nu = 1$  кГц) токе были практически идентичны (рис. 2, а), а величина коэффициента термо-ЭДС и удельной электропроводности твердых растворов  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  практически не зависела от  $x$ .

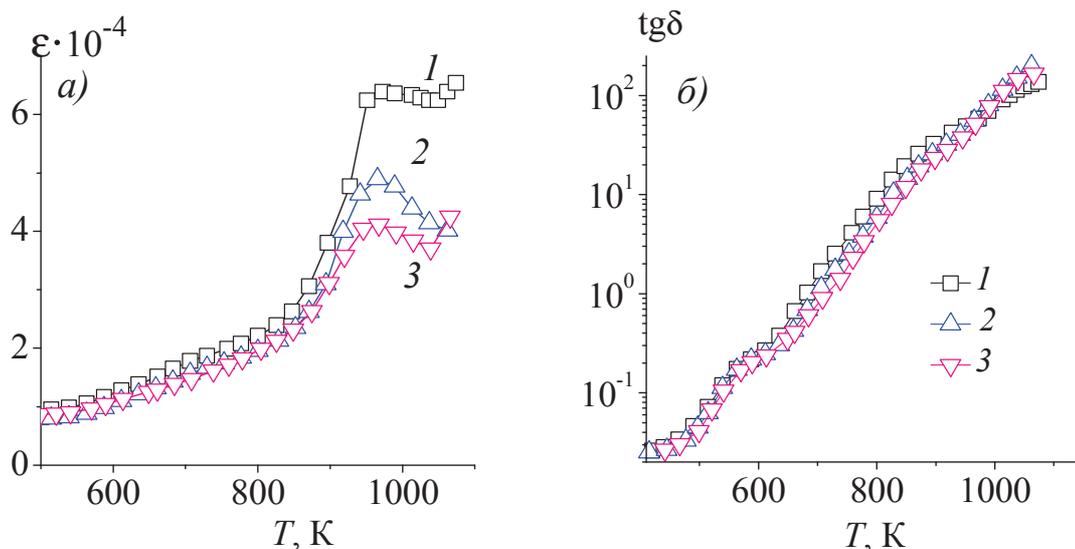
Результаты исследования электрических свойств керамики  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  указывают на то, что частичное замещение ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  в титанате висмута практически не влияет на концентрацию и подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в этом материале.



**Рисунок 2 – Температурные зависимости электропроводности (а) на постоянном (1–3) и переменном токе (4–6) и коэффициента термо-ЭДС (б) керамики  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ :  $x = 0,00$  (1, 4),  $0,10$  (2, 5),  $0,15$  (3, 6)**

На температурных зависимостях диэлектрической проницаемости для исследованных образцов наблюдался резкий максимум (рис. 3, а), отвечающий фазовому превращению «сегнетоэлектрик–параэлектрик», температура которого составила 972.5, 965.3 и 967.3 К для  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_{3.90}\text{La}_{0.10}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  и  $\text{Bi}_{3.85}\text{La}_{0.15}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  соответственно. При сегнетоэлектрическом фазовом переходе происходят структурные изменения, что отражается на поведении диэлектрических свойств, а характер данного поведения свойств в области магнитного перехода характерен для сред с магнитоэлектрическим упорядочением. Как видно из рис. 3 при замещении висмута лантаном температура Кюри понижается. Величина диэлектрической проницаемости твердых растворов титаната висмута  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  снижалась при увеличении содержания лантана в образцах.

Диэлектрические потери керамики  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  увеличивались с ростом температуры и уменьшались при увеличении степени замещения ионов висмута на ионы лантана, при этом на зависимостях  $\text{tg}\delta = f(T)$  для образцов наблюдались аномальные участки в области температур 570–620 К и 950–990 К. Вторая аномалия связана с фазовым переходом «сегнетоэлектрик–параэлектрик», а первая, очевидно, обусловлена наличием в образцах дефектов, таких, например, как вакансии висмута или кислорода. Возрастание диэлектрических потерь исследованной керамики с ростом температуры коррелирует с возрастанием величины ее электрической проводимости.



**Рисунок 3 – Температурные зависимости диэлектрической проницаемости (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (б) керамики  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ :  $x = 0,00$  (1), 0,10 (2), 0,15 (3)**

Таким образом при помощи керамического метода синтеза получены твердые растворы  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ( $x = 0,10, 0,15$ ), исследована их кристаллическая структура, изучены тепловое расширение, электропроводность, термо-ЭДС и диэлектрические свойства. Найдено, что замещение висмута лантаном в титанате висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , являющемся трехслойной фазой Ауривиллиуса, приводит к небольшому возрастанию размеров элементарной ячейки твердых растворов  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , уменьшению их температуры Кюри, значений диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь, а также снижению энергозатрат при электропереносе, и слабо влияет на величину их электрической проводимости, термо-ЭДС и коэффициента линейного теплового расширения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Hyatt, N.C. Cation disorder in  $\text{Bi}_2\text{Ln}_2\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  Aurivillius phases (Ln = La, Pr, Nd and Sm) / N.C. Hyatt, J.A. Hriljac, T.P. Comyn // *Mat. Res. Bull.* – 2003. – V. 38. – P. 837–846.
2. Ломанова, Н.А. Импедансная спектроскопия поликристаллических материалов на основе фаз Ауривиллиуса системы  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ – $\text{BiFeO}_3$  / Н.А. Ломанова, В.В. Гусаров // *Наносистемы: физика, химия, математика.* – 2012. – Т. 3, № 6. – С. 112–122.

УДК 537.31+537.32+54–165+666.654

Студ. М.Э. Слижевская

Науч. рук.: доцент А. И. Клындюк

(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## **ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА-КАЛЬЦИЯ**

Термоэлектрогенератор — это техническое устройство, предназначенное для преобразования тепловой энергии в электричество. Простейшее термоэлектрическое устройство состоит из соединенных полупроводников *n*- и *p*- типа проводимостей.

Перспективными материалами для эффективной высокотемпературной термоэлектродонверсии на воздухе являются оксиды, характеризующиеся наряду с высокой термоэлектрической добротностью высокой термической и химической стабильностью.

В настоящее время в качестве наиболее перспективной основы для разработки оксидных термоэлектриков *p*-типа рассматриваются слоистые кобальтиты натрия [1], кальция [2] и висмута-кальция [3], поскольку их производные характеризуются высокими термоэлектрическими показателями и относительно низкой стоимостью.

Имеющиеся в литературе данные относительно катионного состава слоистого кобальтита висмута-кальция противоречивы, поэтому целью работы было изучение влияния содержания оксида кобальта на физико-химические свойства керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , с целью нахождения материалов, обладающих наилучшими функциональными характеристиками.

Керамические образцы состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8$ ) были синтезированы при помощи метода твердофазных реакций из  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  на воздухе при температурах 1023–1073 К.

Идентификацию образцов проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре Bruker D8 (излучение  $\text{Cu-K}\alpha$ , Ni-фильтр) при комнатной температуре. Инфракрасные спектры поглощения синтезированных соединений в интервале частот 200–1500  $\text{cm}^{-1}$  записывали в таблетированных смесях с KBr (х.ч.) на ИК-Фурье спектрометре Nexus фирмы ThermoNicolet. Исследование однородности полученных образцов и поэлементного распределения отдельных компонентов проводили на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM – 5610 LV (Япония) с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгенофлуоресцентного анализа марки JED22-01. Термическое расширение керамических образцов в интервале температур 300–1100 К исследовали дилатометрическим методом на кварцевом дилатометре.

Согласно результатам РФА, керамика состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  была однофазной. На дифрактограммах порошков номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.5, 1.0$ ) присутствовали рефлексы трех фаз –  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , слоистого кобальтита висмута–кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , а также неизвестной фазы; с ростом  $x$  содержание  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  в образцах уменьшалось, а  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  – увеличивалось, при этом в керамике номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 2.0, 2.8$ ) основной фазой выступал  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (рисунок 1а).

Таблица – Значения параметров кристаллической структуры фаз керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.0, 0.5, 1.0, 1.7, 2.0, 2.8$ )

| $x$ | Фаза  | $a$ , нм | $b$ , нм | $c$ , нм | $\alpha$ , ° | $\beta$ , ° | $\gamma$ , ° |
|-----|---|----------|----------|----------|--------------|-------------|--------------|
| 0   | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$                | 1.01     | 1.01     | 1.05     | 116.9        | 107.14      | 92.89        |
| 0.5 | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$                | 1.01     | 1.02     | 1.05     | 117.1        | 107.22      | 92.83        |
|     | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ | 0.4912   | 0.4755   | 1.471    | –            | 93.20       | –            |
| 1.0 | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$                | 1.00     | 1.01     | 1.05     | 116.7        | 107.0       | 92.86        |
|     | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ | 0.4914   | 0.4766   | 1.468    | –            | 93.15       | –            |
| 1.7 | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ | 0.4900   | 0.4773   | 1.469    | –            | 93.71       | –            |
| 2.0 | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ | 0.4894   | 0.4765   | 1.469    | –            | 93.74       | –            |
| 2.8 | $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ | 0.4896   | 0.4775   | 1.469    | –            | 93.83       | –            |

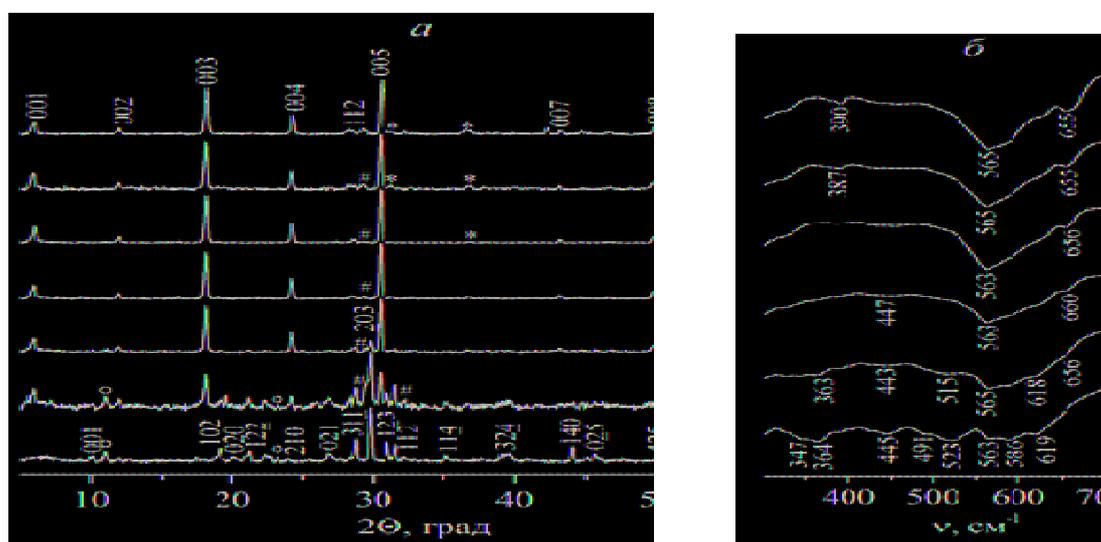


Рисунок 1 - Рентгеновские дифрактограммы (а) и ИК-спектры поглощения (б) порошков состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ :  $x = 0.0$  (1),  $0.5$  (2),  $1.0$  (3),  $1.7$  (4),  $2.0$  (5),  $2.8$  (6),  $5.3$  (7)

Как видно из рисунка 1б, на ИК-спектрах поглощения слоистых кобальтитов номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0.5, 1.0$ ) наблюда-

ли выраженные полосы поглощения с экстремумами при 363, 443 (447), 515, 618  $\text{см}^{-1}$  и 563 (565), 656 (660)  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям  $\text{Bi-O}$ ,  $\text{Co-O}$  и  $\text{Ca-O}$  связей основных фаз –  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  соответственно. На ИК-спектрах поглощения слоистых оксидов номинального состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 2.0, 2.8$ ) кроме полос основной фазы слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  наблюдались полосы примесной фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$  при 378 (390)  $\text{см}^{-1}$ .

Температурные зависимости относительного удлинения изученных образцов в интервале температур 300–1100 К (рисунок 2а) были линейными, а величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась с ростом  $x$  и была наименьшей –  $9,70 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  – для керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ .

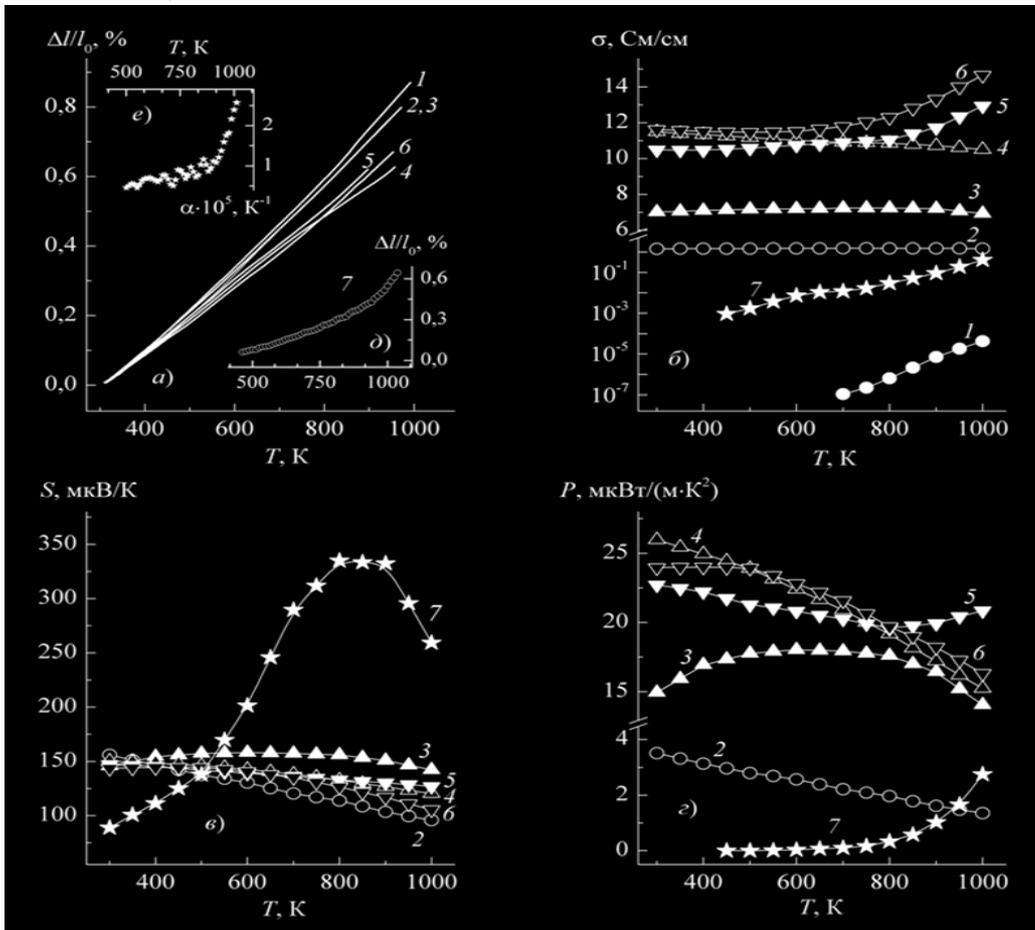


Рисунок 2 - Температурные зависимости относительного удлинения ( $\Delta l/l_0$ ) (а, д), электропроводности ( $\sigma$ ) (б), коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) (в) и фактора мощности ( $P$ ) (г) спеченной керамики состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  (1),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0.5}\text{O}_y$  (2),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  (3),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  (4),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$  (5),  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  (б) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (7). На врезке (е) дана температурная зависимость истинного ТКЛР фазы  $\text{Co}_3\text{O}_4$

Электропроводность образцов незначительно изменялась при увеличении температуры, при этом зависимость электропроводности от температуры для материалов с высоким содержанием оксида кобальта ( $x = 2.0, 2.8$ ) носила полупроводниковый характер, для состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  – металлический, а для керамики с низким содержанием оксида кобальта ( $x = 0.5, 1.0$ ) вблизи 700 К характер проводимости изменялся от полупроводникового к металлическому; величина электропроводности изученных материалов, в целом, возрастала с ростом  $x$  и была наибольшей для  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2.8}\text{O}_y$  – 14,7 См/см при 1000 К.

Значения фактора мощности керамики  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  во всем исследованном интервале температур были очень невелики и не превышали 4 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов величина фактора мощности в интервале температур 300–1000 К изменялась в пределах 15–25 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), причем наибольшие значения фактора мощности демонстрировала керамика состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ .

**Выводы.** По совокупности показателей наиболее перспективной основой для разработки новых эффективных термоэлектриков среди исследованных материалов является кобальтит висмута–кальция состава  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , характеризующийся низким значением ТКЛР и высокими значениями фактора мощности в широком интервале температур.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов»), задание 1.26).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Terasaki, I. Large thermoelectric power in  $\text{NaCo}_2\text{O}_4$  single crystals / I. Terasaki, Y. Sasago, K. Uchinokura // Phys. Rev. B. – 1997–II. Vol. 56, № 20. – P. R12685–R12687.
2. Misfit-layered cobaltite with an anisotropic giant magnetoresistance:  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  / A.C. Masset [et al.] // Phys. Rev. B. – 2000–I. Vol. 62, № 1. – P. 166–175.
3. Effect of synthetic methods on the thermoelectrical properties of textured  $\text{Bi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  ceramics / Sh. Rasekh [et al.] // Bol. Soc. Esp. Ceram. – 2010. – Vol. 49, № 1. – P. 89–94.

УДК 620.193.26+544.636

Студ. М. А. Осипенко, студ. В. И. Янушевский  
Науч. рук. доц. И. И. Курило,  
(кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

## **КОРРОЗИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА АД31 В КИСЛЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ**

Начиная с 70-тых годов прошлого столетия и по сегодняшний день сплавы алюминия находят широкое применение в различных областях промышленности благодаря своей химической инертности, нетоксичности, тепло- и электропроводности, а также возможности вторичной переработки. Несмотря на высокую коррозионную устойчивость алюминия, его сплавы, содержащие медь и железо, в значительной степени подвержены локальной коррозии. До недавнего времени для защиты сплавов алюминия от коррозии применялись ингибиторы на основе экологически опасных канцерогенных соединений хрома(VI). Ужесточение вновь принятых международных санитарно-экологических норм обусловило поиск менее токсичных ингибиторов коррозии, среди которых перспективными являются перманганаты.

Целью данной работы было изучение влияния ингибирующих свойств перманганата калия на коррозионное поведение сплава алюминия марки АД 31 в хлоридсодержащих кислых средах.

Объектом исследования в данной работе является сплав алюминия марки АД 31, который широко применяется на предприятиях Республики Беларусь для изготовления радиаторов, теплообменников, элементов кондиционирования воздуха, строительных, архитектурных и бытовых изделий. Номинальный состав сплава по ГОСТ 4784–97, %: Si – (0,20–0,60); Fe – 0,50; Cu – 0,10; Mn – 0,10; Mg – (0,45–0,90); Zn – 0,20; Ti – 0,15; Al – баланс. В исследованиях использовали образцы размером 10 × 10 × 2 мм. Образцы предварительно проходили механическую шлифовку и подготовку согласно ГОСТ 9.402–2004.

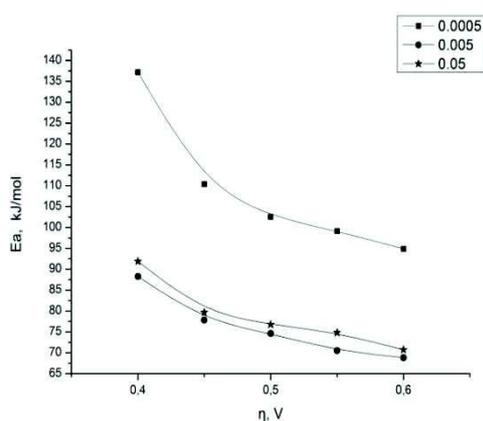
В качестве коррозионной среды использовали 0,05 М раствор NaCl с добавлением перманганата в количестве 0,0005, 0,005 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup> при pH равным 3.

Анализ построенной с помощью программного обеспечения «Medusa» диаграммы Пурбе и фракционной диаграммы для марганецсодержащих систем показал, что в кислых, нейтральных и слабощелочных средах в водных растворах в зависимости от величины электродного потенциала возможно существование катионных форм  $Mn^{2+}$  и  $MnCl^+$ , а также кристаллических оксидов марганца  $MnO_2$ ,  $Mn_2O_3$ ,

$Mn_3O_4$ . При стационарном потенциале  $-0,72$  В в исследуемых системах преобладающей формой является  $Mn^{2+}$  и, в меньшей степени,  $MnCl^+$ .

Методом циклической вольтамперометрии были изучены кинетические особенности анодного растворения сплава алюминия АД 31 в растворах хлорида натрия в зависимости от pH, температуры электролита и содержания в нем  $KMnO_4$ . Установлено, что при увеличении концентрации перманганата калия наблюдается смещение стационарного потенциала в область положительных значений, что, вероятно, связано с интенсификацией процессов окисления поверхности сплава, приводящего к образованию оксидных пленок и подщелачиванию раствора в приэлектродной области. Это, в свою очередь способствует увеличению долевого содержания  $Mn^{2+}$  и  $MnCl^+$  и переходу этих ионов в  $Mn_2(OH)_3^+$  и гидроксид марганца. Процесс активного растворения алюминия в этих средах начитается при потенциалах положительнее  $-0,68$ , и при увеличении содержания перманганата смещается в положительную область, а при увеличении температуры – в область отрицательных значений.

Для определения механизмов коррозии сплава АД31 и установления природы факторов, тормозящих процесс, с использованием термокинетического метода были рассчитаны значения эффективной энергии активации анодного процесса и установлена ее зависимость от величины электродного перенапряжения (рис.1).



**Рисунок 1 – Зависимость энергии активации анодного процесса от перенапряжения**

Как видно из представленных данных, значения эффективной энергии активации в растворах, содержащих 0,005 и 0,05 моль/дм<sup>3</sup> перманганата калия, сопоставимы и варьируется в диапазоне от 75 до

90 кДж/моль. При снижении содержания  $\text{KMnO}_4$  в электролите до  $0,0005 \text{ моль/дм}^3$  наблюдается значительное увеличение значений энергии активации до 95–140 кДж/моль. Полученные данные позволяют утверждать, что в исследуемой области потенциалов анодный процесс лимитируется электрохимической стадией.

С целью установления коррозионного поведения сплава алюминия АД31 проводили определение весовых показателей коррозии в растворах хлорида натрия, дополнительно содержащего перманганат калия (рис. 2).

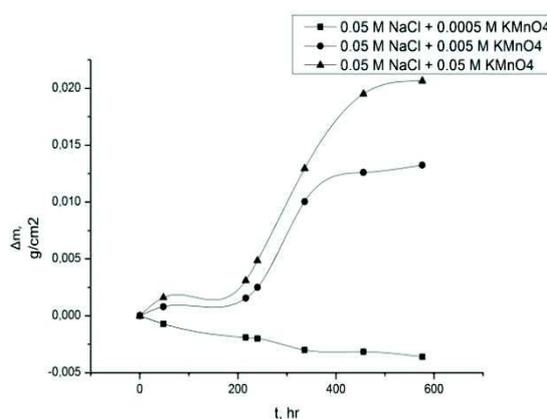


Рисунок 2 – Динамика изменения массы образцов сплава АД 31

Как видно из представленных данных, наибольшая потеря массы и скорость коррозии сплава АД31 зафиксирована в  $0,0005 \text{ М}$  растворе перманганата калия, что связано с растворением защитной оксидной пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Увеличение содержания  $\text{KMnO}_4$  приводит к уменьшению скорости коррозии. Микрофотографии образцов, выдержанных в  $0,005\text{--}0,05 \text{ М}$  растворах перманганата калия, показали, что на поверхности наблюдается образование сплошных бледно-коричневых марганецсодержащих пленок с элементами точечной коррозии. Увеличение времени коррозионных испытаний наблюдается значительное росту общей шероховатости поверхности с образованием очагов локальной коррозии.

Таким образом, проведенные исследования показали эффективность использования перманганата калия в количествах  $0,005\text{--}0,05 \text{ моль/дм}^3$  в качестве ингибитора коррозии сплава АД 31 в кислых хлоридсодержащих средах.

УДК 661.333.1

Студ. Н.Д. Ещенко, Д. Г. Худайберенов  
Науч. рук. д.т.н, проф. Л. С. Ещенко  
(кафедра ТНВиОХТ, БГТУ)

## **МАЛЯРНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЖЕЛЕЗОКАЛЬЦИЕВОГО ПИГМЕНТА-НАПОЛНИТЕЛЯ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УСЛОВИЙ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ**

Неорганические пигменты являются компонентами многих технических материалов, используемых в ряде отраслей промышленности. Качество пигментов характеризуется такими важными характеристиками как укрывистость, маслосмолемкость, красящая способность, дисперсность и т.д. Одним из важных свойств пигментов является укрывистость или кроющая способность, которая показывает, сколько грамм пигмента необходимо затратить на окрашивание одного квадратного метра поверхности материала.

На кафедре ТНВ и ОХТ проводятся работы по разработке пигментных материалов для строительной промышленности, в частности, для окрашивания силикатного кирпича. Ранее [1] было показано, что железокальциевый пигмент-наполнитель не только окрашивают материал, но и повышают его прочность, кислотостойкость, огнестойкость. В качестве наполнителя, входящего в состав пигментного материала, служит сульфат кальция. Разработан [1] способ получения железокальциевого пигмента-наполнителя и показано влияние температуры, мольного соотношения  $H_2O : CaO$ , продолжительность термообработки железного купороса, являющегося сырьевым компонентом, на степень конверсии. Данная работа является продолжением ранее проводимых исследований и направлена на изучение зависимостей малярно-технических свойств железокальциевого пигмента-наполнителя от условий его получения.

Железокальциевый пигмент-наполнитель получали смешением железного купороса с  $CaO$ ,  $H_2O$  при интенсивном перемешивании. Полученную пастообразную массу помещали в тигле в муфельную печь и выдерживали при постоянном повышении температуры до  $650^\circ C$ . После охлаждения образцы измельчали и определяли укрывистость и содержание водорастворимых соединений.

Для определения укрывистости навеску массой 1г пигмента-наполнителя смешивали с натуральной олифой в массовом соотношении образец : олифа = 1 : 1. Полученную смесь наносили кисточкой тонким слоем на стеклянную пластинку до исчезновения просвета

между черными и белыми квадратами шахматной доски, подложенной под стекло. Укрывистость рассчитывали по формуле:

$$Y = ((m_1 - m_0) \cdot m_n) / (S \cdot (m_2 + m_n)), \text{ г/м}^2$$

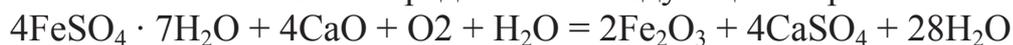
Где  $m_1$  – масса пластинки с нанесенным материалом, г;  $m_0$  – масса неокрашенной пластинки, г;  $m_n$  – масса образца, г;  $m_2$  – масса олифы, г;  $S$  – площадь пластинки,  $\text{м}^2$ .

Для определения содержания водорастворимых солей в железокальциевом пигменте-наполнителе навеску пигмента помещали в стакан с бидистиллятом и кипятили. Раствор фильтровали, выпаривали досуха и взвешивали. Содержание водорастворимых солей находили по формуле:

$$X = ((m_1 - m_0) \cdot 250 \cdot 100) / (m \cdot 100), \%$$

где  $m_1, m_0$  – масса чашки с осадком и без осадка, соответственно;  $m$  – масса навески, г.

Суммарную реакцию процесса получения железоксидного пигмента-наполнителя можно представить следующим образом:



Как установлено ранее [1] образование и формирование пигментного оксида железа наблюдается уже при температурах выше 300–350°C.

Влияния условий получения на укрывистость продуктов термообработки исследовали в интервале температур 300–600°C. Выявлена зависимость значения укрывистости от температуры термообработки, представленная на рисунке 1, согласно которому укрывистость значительно падает при увеличении температуры. Это свидетельствует об образовании и формировании кристаллической фазы, что приводит к повышению кроющей способности полученных образцов. Наибольшее изменение значения укрывистости характерно для интервала температур от 400 до 600°C, вследствие дегидратации гетита  $\text{FeOOH}$ , с последующим формированием хорошо окристаллизованной фазы гематита  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

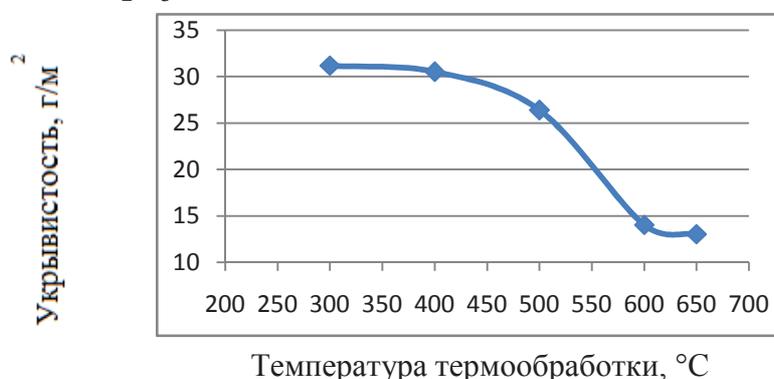


Рисунок 1 – Зависимость укрывистости от температуры термообработки

На рисунке 2 представлена зависимость укрывистости продуктов термообработки, полученных при различном массовом соотношении  $H_2O : CaO$ , температуре  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности 45 минут.

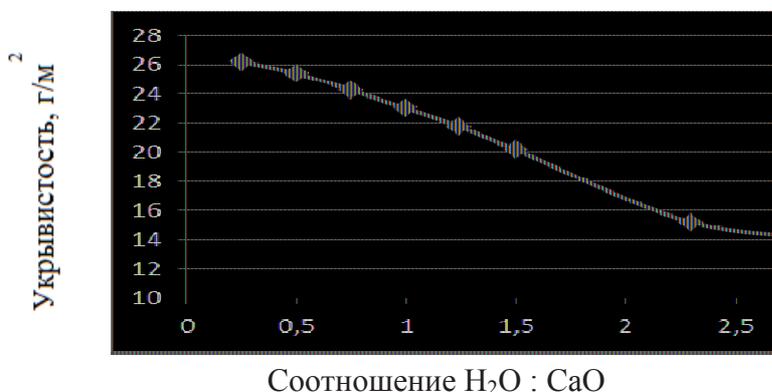


Рисунок 2 – Зависимость укрывистости от массового соотношения  $H_2O : CaO$

При увеличении количества вводимой в исходную смесь воды укрывистость резко падает (кроющая способность при этом растёт). Таким образом, наличие воды в исследуемой системе способствует увеличению степени конверсии железного купороса и, следовательно, повышению содержания  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в пигменте-наполнителе. В интервале массового соотношения  $H_2O : CaO$  от 2,3 до 3,0 значение укрывистости стабилизируется, в результате достижения максимальной степени конверсии железного купороса.

Влияние массового соотношения  $CaO : SO_4^{2-}$  на укрывистость пигмента-наполнителя, получаемого при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  и продолжительности 45 мин, показано на рисунке 3.

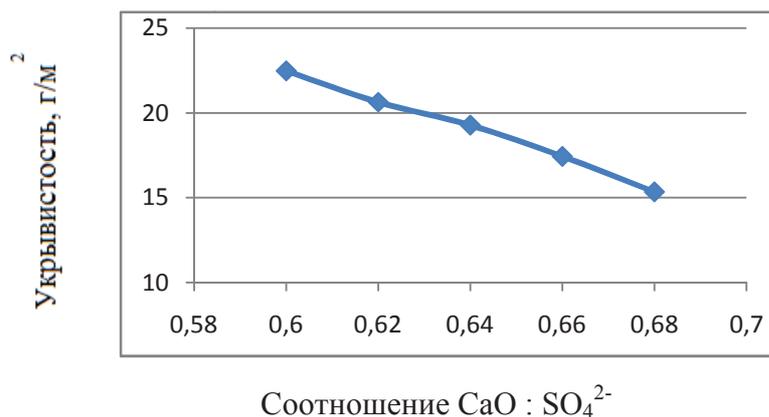
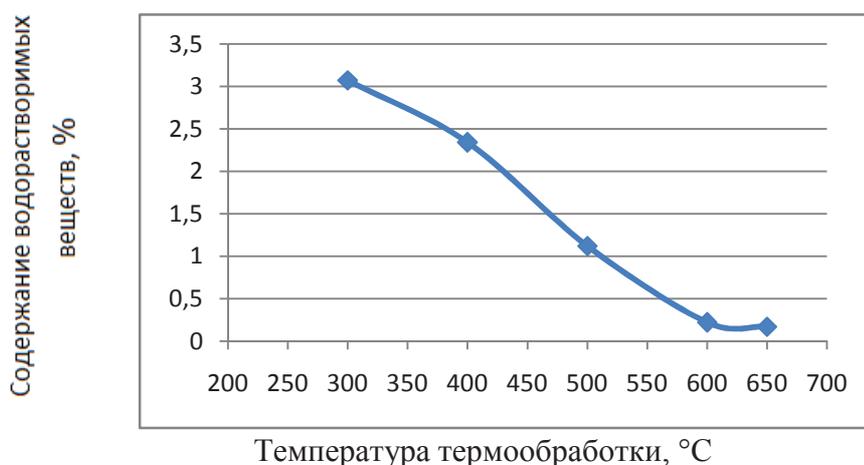


Рисунок 3 – Зависимость укрывистости от массового соотношения  $CaO : SO_4^{2-}$

Из анализа представленных данных следует, что при избытке  $CaO$  по отношению к  $SO_4^{2-}$ -процесс протекает значительно интенсив-

нее, достигается более высокая степень конверсии сульфата железа и содержание  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

В данной работе исследовано содержание водорастворимых солей в составе исследуемых пигментов-наполнителей, оказывающих негативное влияние на кроющую способность. Как видно из рисунка 4, содержания водорастворимых солей в продуктах термообработки уменьшается с повышением температуры. В интервале 600–650°C содержание водорастворимых солей практически не изменяется и при 650°C достигает минимального значения (рисунок 4).



**Рисунок 4 – Зависимость содержания водорастворимых веществ в пигменте от температуры его термообработки**

Сравнительный анализ свойств исследуемого железокальциевого пигмента-наполнителя показал, что он обладает близкими малярно-техническими свойствами с природными железистоокисными пигментами, такими как: мумия, железный сурик, прокаленные охры и сиена жженая.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Маевская. Получение пигмента-наполнителя на основе железного купороса. / А. С. Маевская, Л. С. Ещенко. – Сборник научных работ 64-й научно-технической конференции студентов и магистрантов, часть 2. Минск, БГТУ. 2016 – С.422–424.

## СОДЕРЖАНИЕ

### Секция ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

|  |    |
|--|----|
| 1. Самыков В. А., Кончевская Д. В. Эластомерные композиции с пластифицирующими добавками на основе вторичного нефтехимического сырья .....                                       | 5  |
| 2. Стасюкевич Ю. И. Свойства эластомерных композиций с высокодисперсными добавками .....   | 8  |
| 3. Демидчук Ю. В. Исследование свойств эластомерных композиций с продуктами на основе аддуктов канифоли .....  | 11 |
| 4. Корнеев Ю. Ю. Изучение влияния типа смол на вулканизационные характеристики эластомерных композиций .....   | 15 |
| 5. Ковальчук А. Ю. Изучение теплостойкости эластомерных композиций, модифицированных в среде низкомолекулярного полиэтиленоксида .....   | 18 |
| 6. Булавко А. В. Особенности свойств эластомерных композиций с волокнистыми добавками .....  | 21 |
| 7. Степанович Ю. А. Роль растворителей в технологии получения органических веществ .....   | 24 |
| 8. Логиш А. П. Пути снижения содержания формальдегида в олигомерном связующем КФС .....  | 28 |
| 9. Бобович Е. В. Меламиноалкидное покрытие с пониженной температурой сушки .....   | 30 |
| 10. Волчков А. А. Реологические свойства водных и солевых растворов полиакриламидов .....  | 32 |
| 11. Дубович А. Г., Науменко Е. А. Катализ в современных химико-технологических процессах .....   | 36 |
| 12. Шиканов С. С. Перспективные иницирующие системы в производстве полиэтилена высокого давления .....   | 38 |
| 13. Трусов К. И. Синтез нефтеполимерной смолы из тяжелой смолы пиролиза .....  | 42 |
| 14. Гращенко В. И. Ферменты как протитипы катализаторов будущего .....   | 46 |
| 15. Колесникова А. С. Ингибирование систем – эффективный путь стабилизации и регулирования их свойств .....  | 49 |
| 16. Дикун А. В., Шанчук А. Н., Альховик М. В. Разработка полимерного композиционного материала на основе несмешиваемых ПУ .....  | 52 |
| 17. Дикун А. В., Шанчук А. Н., Альховик М. В. Изменение свойств ПВХ методами поверхностной и объемной модификации .....  | 56 |
| 18. Потапчик А. Н. Исследование физико-механических свойств эпоксидных лакокрасочных покрытий в процессе эксплуатации в условиях, характерных для подземных тепловых сетей ..... | 60 |
| 19. Полонейчик Н. И., Круглень П. В. Устранение дефектов лакокрасочного покрытия, вызванных действием плесневых грибов .....   | 64 |
| 20. Голяк Я. Д. Использование отходов резиновой промышленности для изготовления новых изделий .....  | 66 |
| 21. Дубицкий Н. Д. Использование регенерата для изготовления изделий различного назначения .....   | 67 |
| 22. Пахомчик А. С., Полешко А. В. Окисление нефтяного гудрона совместно с полимерными отходами в присутствии инициатора .....  | 68 |
| 23. Рыдевская В. В., Чернявская Е. Ф. Антимикробные добавки для биостабилизации нефтепродуктов .....   | 72 |
| 24. Дудникова Е. Л. Изучение содержания гуминовых веществ в каустобиолитах как основа для разработки направлений их нетопливного использования .....                             | 76 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 25. | <i>Колодкин Д. Ю.</i> Оценка возможностей САПР при конструировании и производстве резиновых изделий.....                            | 80  |
| 26. | <i>Шевчик А. В.</i> Разработка профиля шины с использованием средств и методов компьютерного моделирования.....                     | 81  |
| 27. | <i>Миклаш Я. М., Атрашкевич П. В., Альховик М. В.</i> Смесеые композиции ТПУ со стирольными пластиками .....                        | 83  |
| 28. | <i>Прокопович Я. М.</i> Исследование свойств резиновых смесей с графитными нанодобавками .....                                      | 86  |
| 29. | <i>Свечникова В. А.</i> Изучение технических свойств мембранных материалов..  | 88  |
| 30. | <i>Володина В. В.</i> Особенности реологии УФ – гель – лака .....   | 91  |
| 31. | <i>Попова А. Ю., Сидорец В. Г.</i> Уточнение параметров растворимости термоэластопластов .....                                      | 93  |
| 32. | <i>Литвинов В. В.</i> Синтез олигомеров полимолочной кислоты.....   | 95  |
| 33. | <i>Киселёва А. Н., Береснева А. В.</i> Разработка кровельных композиций с использованием отходов силиконовых резин .....            | 98  |
| 34. | <i>Горина Е. Г., Мелентьева А. С.</i> Синтез пропил- и бутилгидрохинонов ...  | 100 |
| 35. | <i>Грезев С. В., Воробьева А. Р.</i> Разработка новых технологий получения жидкого мыла с БАВ.....                                  | 102 |
| 36. | <i>Ломакина А. Э.</i> Цветометрическая оценка окрашенных лаков .....  | 104 |
| 37. | <i>Хозяинова Т. Д.</i> Опыт окраски кремов экстрактом антоцианов .....  | 107 |
| 38. | <i>Яловская Э. А., Морозова А. А.</i> Санитарно-микробиологическая характеристика воды реки Свислочь на территории г. Минск .....   | 109 |
| 39. | <i>Лебедева Д. Т.</i> Применение экстрактов ягод в технологии туалетного мыла.....  | 112 |
| 40. | <i>Булатецкая Т. М.</i> Выделение каучука из латекса четвертичными солями аммония .....   | 113 |
| 41. | <i>Королева Е. В., Челноков П. А.</i> Особенности технологии получения полимерных наполнителей эмульсионных каучуков .....          | 116 |
| 42. | <i>Боголепова О. В.</i> Свойства вулканизатов, полученных в неизотермических условиях .....   | 118 |
| 43. | <i>Борисова И. А.</i> Совокупность методов исследования порошкообразных полиамидных материалов .....                                | 120 |
| 44. | <i>Карманов А. В.</i> Изучение свойств набухающих эластомерных композиций .....   | 122 |
| 45. | <i>Киргизова К. В.</i> Изучение свойств вулканизатов, полученных в неизотермических условиях .....                                  | 124 |
| 46. | <i>Никифорова А. Д., Чвирова А. А.</i> Влияние условий выделения каучука СКС-30АРК на свойства резиновых смесей и вулканизатов..... | 126 |
| 47. | <i>Навресь А. Н., Горбачева Н. В.</i> Особенности компонентного состава эфирного масла иссопа лекарственного .....                  | 129 |
| 48. | <i>Колян Е. В.</i> Эфирные масла: состав, свойства, перспективы использования .....   | 132 |
| 49. | <i>Манич Е. Д.</i> Выделение микроорганизмов, способных к биодegradации полилактоидов, и их характеристика .....                    | 134 |
| 50. | <i>Монид Н. В.</i> Разработка метода оценки воздействия антимикробных препаратов на клетки в составе биопленок .....                | 137 |
| 51. | <i>Пстыга Т. Г.</i> Выделение и характеристика микроорганизмов, образующих биопленки .....  | 141 |
| 52. | <i>Мелешко О. В.</i> Создание коллекции деревоокрашивающих грибов для испытаний биостойкости древесины .....                        | 144 |
| 53. | <i>Расич В. С.</i> Выделение и характеристика почвенных бактерий-деструкторов 2,4-Д-кислот .....                                    | 146 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 54. | <i>Бесараб А. Ю., Мулица А. В.</i> Выбор условий экстракции флавоноидов из соцветий бессмертника песчаного и травы воробейника лекарственного.....                   | 149 |
| 55. | <i>Сеньковец А. В.</i> Биотестирование тяжелых металлов в водных средах.....   | 152 |
| 56. | <i>Сатырова Е. А.</i> Анализ процессов протопластирования гр(+) и гр(-) бактерий.....  | 155 |
| 57. | <i>Шулико О. А.</i> Получение носителя для биомассы методом прессования.....   | 159 |
| 58. | <i>Бабицкая М. А.</i> Исследование процессов биотрансформации метилбутилкетона ферментными системами дрожжей.....  | 161 |
| 59. | <i>Трофимова А. В., Савельев А. И.</i> Выделение флавоноидов из лекарственных растений и оценка их биологической активности.....                                     | 165 |
| 60. | <i>Стуканова С. О.</i> Миграция фосфора в системе аэротенк-вторичный отстойник.....  | 168 |
| 61. | <i>Хильченко Т. С.</i> Условия агрегации микроорганизмов при очистке сточных вод.....  | 171 |
| 62. | <i>Мисюля А. А.</i> Технологические особенности производства твердых лекарственных форм.....   | 175 |
| 63. | <i>Плаксицкая Е. В.</i> Производство наборов реагентов на основе радиоактивных моноклональных антител.....   | 179 |
| 64. | <i>Алейникова Д. А.</i> Ассортимент молочной продукции для геродиетического питания, представленный на рынке Республики Беларусь.....                                | 182 |
| 65. | <i>Бачило А. А.</i> Использование гинкго билоба в качестве источника БАВ.....  | 184 |
| 66. | <i>Вентис П. В.</i> Выделение и характеристика дереворазрушающих грибов.....   | 187 |
| 67. | <i>Савельев А. И., Уласень О. В., Черницкая А. В.</i> Переалкилирование алкилдиметиламинов в диалкилметиламины через четвертичные аммонийные соли.....               | 191 |
| 68. | <i>Автухова С. С., Коновод Т. А.</i> Синтез 2-фенилбензотиазола на основе бензальанилина.....  | 194 |
| 69. | <i>Сачишин А. А., Харко Я. С.</i> Применимость методики определения карбоксильных групп в целлюлозе для оценки старения офисных бумаг иностранного производства..... | 197 |
| 70. | <i>Иванюк А. А., Харланчук О. А.</i> Изучение термодеструкции растительных масел в условиях инертной среды.....  | 200 |
| 71. | <i>Пух А. А., Лях Д. В.</i> Влияние количества кислорода на процесс окисления растительных масел.....  | 203 |
| 72. | <i>Турсунова Е. С., Николайчик Ю. В.</i> Изучение процессов окисления терпеновых углеводов в присутствии различных катализаторов.....                                | 206 |
| 73. | <i>Бусуматорова А. В., Найдюк О. М.</i> Исследование содержания нитратов в чипсах из яблок.....  | 209 |
| 74. | <i>Найдюк О. М.</i> Исследование акриламида в чипсах.....  | 201 |
| 75. | <i>Станкевич А. В.</i> Применение методологии риска для мониторинга <i>Legionella</i> .....  | 214 |
| 76. | <i>Талюк А. В.</i> Потенциальная опасность <i>Legionella</i> для организма человека.....   | 217 |
| 77. | <i>Вишневецкая П. А.</i> Валидация газохроматографической методики определения этанола в метаноле.....   | 220 |
| 78. | <i>Дикуть М. В.</i> Окисление нефтяного гудрона в присутствии сополимера стирола с дициклопентадиеном.....   | 223 |
| 79. | <i>Марченкова Т. И.</i> Модифицированные методики определения пигментообразующих и фенольных соединений в моркови.....   | 225 |
| 80. | <i>Квеско А. А.</i> Процесс жидкофазного окисления $\alpha$ -пинена кислородом воздуха с использованием различных каталитических систем.....                         | 228 |
| 81. | <i>Макеенко А. А., Черников В. О.</i> Использование продуктов переработки торфа в производстве древесных топливных гранул.....                                       | 231 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 82. | <i>Свистунова В. А., Стрибуть А. В.</i> Влияние породного состава древесины на свойства волокнистых полуфабрикатов.....  | 234 |
| 83. | <i>Адамцевич Н. Ю.</i> Разработка состава шампуня на основе исследования свойств водных растворов смеси ПАВ .....  | 236 |
| 84. | <i>Канарская В. В.</i> Влияние экстракта ягод голубики на свойства косметической эмульсии .....  | 239 |
| 85. | <i>Гаевская Я. О.</i> Сравнительный анализ свойств зубных паст.....  | 243 |
| 86. | <i>Ткачук Е. С.</i> Современное состояние и перспективы развития производства тиссю .....  | 245 |
| 87. | <i>Хвин Д. С.</i> Влияние пищевых жиров на свойства корпусов конфет.....   | 249 |
| 88. | <i>Бруцкая И. О.</i> Исследование пенообразования в водных растворах анионного ПАВ .....   | 252 |
| 89. | <i>Зайцева И. Д., Воробьев А. Д.</i> Применение химических вспомогательных веществ для улучшения эксплуатационных свойств картона для плоских слоев гофрированного картона ..... | 255 |
| 90. | <i>Лиходиевский А. В.</i> Исследование свойств масляного экстракта гвоздики .....  | 258 |
| 91. | <i>Шемет Д. О.</i> Философия Ф. Ницше: мораль за пределами добра и зла ...   | 262 |
| 92. | <i>Землянская М. С.</i> Социально-психологические механизмы формирования первого впечатления .....   | 265 |
| 93. | <i>Сасновская К. А.</i> Рефлексия как предмет философского анализа.....  | 269 |
| 94. | <i>Клепацкий И. К.</i> Природа и типы научных революций.....   | 273 |
| 95. | <i>Латич О. М.</i> Проблемы сохранения и развития белорусской национальной культуры и государственности в эпоху глобализации.....  | 276 |
| 96. | <i>Матяс А. Н.</i> Пространственно-временная организация бытия.....  | 279 |
| 97. | <i>Семейко Е. И.</i> Идея гармонии человека, общества и природы на различных исторических этапах их взаимодействия.....  | 283 |

## **Секция ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКИ**

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 1.  | <i>Рылко Д. Н., Шавко Д. В., Рылко Н. Н.</i> Получение пигментов из отходов ОАО «Речицкий метизный завод» .....   | 287 |
| 2.  | <i>Кравченко М. Л., Рылко Н. Н.</i> Технология получения пигментов из хлораммонийных электролитов цинкования сложного состава.....                            | 291 |
| 3.  | <i>Куличик Д. М., Куватова А.Б.</i> Получение каталитических материалов из отходов станций обезжелезивания методом экзотермического горения из растворов..... | 295 |
| 4.  | <i>Шаметко К. Ю.</i> Переработка отработанных электролитов никелирования с получением пигментов.....  | 298 |
| 5.  | <i>Дацкевич Д. В.</i> Получение белых пигментов на основе отработанных хлораммонийных электролитов цинкования.....  | 302 |
| 6.  | <i>Дорошко Е. Н.</i> Химическая активация цеолитсодержащих отходов нефтепереработки.....  | 305 |
| 7.  | <i>Федченко Н. А.</i> Очистка природных и сточных вод от ионов железа.....  | 308 |
| 8.  | <i>Новик Т. С.</i> Исследование возможности адсорбционной доочистки сточных вод от формальдегида.....   | 311 |
| 9.  | <i>Судникович Т. М.</i> Разработка составов минеральной добавки для предотвращения высолов на поверхности бетона .....  | 314 |
| 10. | <i>Тупик Д. Н.</i> Получение наномодифицированного ячеистого бетона с улучшенными свойствами.....   | 317 |
| 11. | <i>Еременко Е. А.</i> Получение эстрих-гипса на основе техногенного сырья.  | 321 |
| 12. | <i>Суховская К. Ю.</i> Получение силикатного кирпича с использованием отходов производства. ....  | 324 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 13. | <i>Ярошук А. А.</i> Получение и свойства быстротвердеющих сульфоалюмоферритных цементов на основе техногенного сырья .....               | 327 |
| 14. | <i>Рогальчук В. А.</i> Экспериментальные исследования криогенного измельчения материала в планетарной мельнице .....                     | 331 |
| 15. | <i>Пашиковский М. Л.</i> О возможности увеличения производительности ректификационных колонн с двухпоточными тарелками.....              | 334 |
| 16. | <i>Осташкевич В. А.</i> Изучение распределения скоростей загрузки внутри шаровой мельницы с мешалкой.....                                | 337 |
| 17. | <i>Боброва В. В.</i> Анизотропия термопластичных материалов в изделиях аддитивного синтеза .....   | 341 |
| 18. | <i>Жуковский Е. С.</i> Показатели физико-механических свойств АБС-пластика в изделиях в зависимости от параметров FDM-печати .....       | 345 |
| 19. | <i>Кравченя Г. Н., Леончик К. С.</i> Кинетика сушки дубленых отходов кожевенного производства .....                                      | 349 |
| 20. | <i>Леончик К. С.</i> Композиционный материал на основе отходов кожевенного производства.....   | 353 |
| 21. | <i>Бильданов Э. Э.</i> Моделирование равновесных характеристик систем с конкурирующим взаимодействием на треугольной решетке .....       | 357 |
| 22. | <i>Корнилов А. В., Чакур Д. И.</i> Система управления гидроочистки дизельного топлива .....  | 362 |
| 23. | <i>Морозова М. П., Стаблецкий В. А.</i> Стенд исследования системы управления распределения температуры в стержне.....                   | 366 |
| 24. | <i>Лакуцевич А. В., Жукович М. С.</i> Реализация ПИД-регулятора на C++ .....   | 370 |
| 25. | <i>Гринцевич Т. А., Шкудун Д. П.</i> Системы управления сгущения глинистого шлама.....   | 374 |
| 26. | <i>Кадлубович П. П., Цеван А. Н.</i> Система управления подготовительным отделением производства цемента.....                            | 378 |
| 27. | <i>Широков А. В., Кашкан М. А.</i> Система управления бумагоделательной машины с рекуперацией.....                                       | 382 |
| 28. | <i>Астапенко А. С., Павловец А. Н.</i> Система управления отбензинивающей колонны при подготовке нефти.....                              | 386 |
| 29. | <i>Литвиненко М. А., Козловский В. Ю.</i> Организация управления тепловыми объектами с распределенными параметрами .....                 | 391 |
| 30. | <i>Белецкий Е. А., Бирюкова Н. Н.</i> Автоматизация процесса пастеризации ...  | 394 |
| 31. | <i>Дрозд Р. В., Гвоздев М. М.</i> Система управления нанесения жидких покрытий на металлическую ленту.....                               | 398 |
| 32. | <i>Шульга Т. А., Курбатский В. В.</i> Автоматизация бумагоделательной машины.....  | 400 |
| 33. | <i>Липай В. Д., Алешкевич В. Д.</i> Алгоритмы измерения частоты в условия сильных помех.....   | 404 |
| 34. | <i>Каток В. С., Красковский В. А.</i> Расчет потерь мощности в электроэнергетической системе РБ.....                                     | 408 |
| 35. | <i>Зиновская Е. О., Мальцев Д. Г.</i> Некоторые особенности методов расчета электрических нагрузок на промышленных предприятиях .....    | 411 |
| 36. | <i>Зиновская Е. О., Мальцев Д. Г.</i> Эффективность применения светодиодных ламп .....   | 414 |
| 37. | <i>Кузьмицкий Д. В., Косолапов А. В.</i> Выбор алгоритмов математического моделирования в Matlab для оценки интегральных критериев ..... | 417 |
| 38. | <i>Долгова В. С.</i> Оптимальное управление хлебопекарной печью .....  | 420 |
| 39. | <i>Холева Е. Э.</i> Математическое моделирование вулканизируемых смесей с целью определения их теплофизических характеристик.....        | 422 |
| 40. | <i>Кирьянова В. С.</i> Разработка математической модели для процесса пиролиза с целью регулирования .....                                | 426 |

|     |   |     |
|-----|---|-----|
| 41. | <i>Токарева О.А.</i> Робот на микроконтроллере Arduino.....   | 428 |
| 42. | <i>Иванов А.Г.</i> Системный анализ и управление процессом создания многокомпонентных полимерных композиций.....  | 431 |
| 43. | <i>Гелай А.И.</i> Разработка составов радиозащитных стекол.....   | 434 |
| 44. | <i>Артемьев Е.А.</i> Износостойкие керамические материалы на основе системы $RO-Al_2O_3-SiO_2$ , $RO-CaO$ , $MgO$ , $SrO$ , $BaO$ .....   | 438 |
| 45. | <i>Леонович С.С.</i> Упрочнение листовых стекол методом химической закалки.....   | 441 |
| 46. | <i>Маскевич В.В.</i> Разработка составов термостойких стекол.....   | 444 |
| 47. | <i>Ничипор В.Н.</i> Использование каолинит-пирофиллитовых пород при изготовлении санитарных керамических изделий.....   | 448 |
| 48. | <i>Мешкова В.Г. (Силиванькова).</i> Разработка составов масс и технологических параметров производства износостойких керамических материалов.....   | 451 |
| 49. | <i>Васечко Я.П.</i> Разработка технологии получения гранулированных неорганических теплоизоляционных материалов на основе природного сырья .....  | 454 |
| 50. | <i>Финская Я.А.</i> Разработка составов листового стекла с пониженной себестоимостью .....  | 457 |
| 51. | <i>Воронкович Е.Л.</i> Использование базальтов в производстве непрерывного волокна .....  | 462 |
| 52. | <i>Урбанович Е.Е.</i> Получение формованных изделий на основе гранулированного теплоизоляционного материала и силикатных связующих.....   | 465 |
| 53. | <i>Хвесеня Д.Н.</i> Получение флаконов из стеклотрубки с модифицированной поверхностью .....  | 470 |
| 54. | <i>Ларионов П.С.</i> Исследование хвостов обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» .....  | 475 |
| 55. | <i>Головач Р.В.</i> Синтез мультиферроидной керамики на основе нанокристаллического ортоферрита висмута.....  | 478 |
| 56. | <i>Прыбыльский А.Д.</i> Титансодержащие износостойкие полуфриттованные глазури для плиток грес .....  | 481 |
| 57. | <i>Циунель А.Ю.</i> Ангобные покрытия плиток для полов.....   | 486 |
| 58. | <i>Краснова В.С.</i> Матовые металлизированные полуфриттованные глазури .....   | 490 |
| 59. | <i>Стойков В.О.</i> Синтез антипригарных покрытий стальных форм для литья расплава алюминия.....  | 494 |
| 60. | <i>Чивиль В.В.</i> Влияние электролитов на реологические свойства шликеров в производстве керамических плиток типа Грес .....   | 497 |
| 61. | <i>Грищенко Л.С.</i> Ингибиторная защита от коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральной среде в присутствии хлорид-ионов .....  | 500 |
| 62. | <i>Михальцевич Ж.И.</i> Свойства электрохимически полированной нержавеющей стали .....  | 504 |
| 63. | <i>Вейсага Г.</i> Пассивация гальванически осаждённого цинка из растворов на основе ванадатов аммония и молибдатов натрия .....   | 509 |
| 64. | <i>Касач А.А.</i> Оптимизация состава сернокислого электролита меднения печатных плат с добавками третичных аминов .....  | 513 |
| 65. | <i>Климова Е.А.</i> Влияние анизотропных добавок на осаждения цинковых покрытий в аммиакатно-хлоридном электролите.....   | 517 |
| 66. | <i>Maura Judith Cruz Cari.</i> Макроинкапсулирование материала с фазовым переходом с использованием электрохимического метода для применения в системах термоаккумуляции солнечных концентрационных электростанции..... | 520 |

|     |  |     |
|-----|--|-----|
| 67. | <i>Корней А.Д.</i> Осаждение цинковых покрытий из аммиакатно-хлоридного электролита в присутствии анизотропной добавки в условиях импульсного электролиза .....  | 524 |
| 68. | <i>Галковский Т.В.</i> Исследование электрофизических и хемочувствительных свойств матрично-пленочных структур на основе оксидов Al, W, Sn, Ta.....  | 528 |
| 69. | <i>Гертман Е.М.</i> Особенности формирования матрично-пленочных оксидно-сульфидных структур с использованием метода ионного наплаивания .....  | 533 |
| 70. | <i>Чечура К.М.</i> Исследование влияния природы и количества модифицирующих и структурирующих компонентов на физико-химические и функциональные свойства диоксида титана, получаемого золь-гель методом.....                                 | 537 |
| 71. | <i>Драчиловская Е.И.</i> Исследование физико-химических свойств продуктов взаимодействия титаносодержащих компонентов с гидроксидом натрия в условиях гидротермальной обработки .....  | 541 |
| 72. | <i>Шидловская В.Г.</i> Фотокаталитическая активность анион-модифицированных композитов на основе дисперсий оксидов титана и кремния .....  | 545 |
| 73. | <i>Корнева В.А., Делаков М.Н.</i> Исследование коррозионной стойкости цинковых покрытий, полученных из цинкатных электролитов при импульсном режиме электролиза.....   | 550 |
| 74. | <i>Мисюкевич С.С.</i> Формирование поверхности алюминия для нанесения гидрофобного покрытия.....   | 554 |
| 75. | <i>Хлопина Т.С., Карпицкая А.В., Добровольская Д.А.</i> Исследование конформаций тропокоронандов (H <sub>2</sub> TC-3,3; H <sub>2</sub> TC-4,4; H <sub>2</sub> TC-5,5; H <sub>2</sub> TC-6,6) с помощью квантово-механических расчетов ..... | 557 |
| 76. | <i>Карпицкая А.В., Хлопина Т.С., Макавчик Е.И.</i> Исследование строения комплексов Co <sup>2+</sup> с тропокоронандами в качестве лигандов ([Co(TC-3,3)]; [Co(TC-4,4)]; [Co(TC-5,5)]; [Co(TC-6,6)]) полуэмпирическими методами.....         | 561 |
| 77. | <i>Жданеня М.И.</i> Фотолюминесцентные свойства твердых растворов на основе индата лантана, легированного одновременно ионами Dy <sup>3+</sup> -Ho <sup>3+</sup> .....   | 565 |
| 78. | <i>Дигаленя А.К., Янушевский В.И.</i> Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута BiFeO <sub>3</sub> со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсоров ферритов висмута других структур.....                       | 569 |
| 79. | <i>Титок М.В., Пузевич Ю.И.</i> Исследование адсорбции органических красителей на природных и синтетических адсорбентах .....  | 573 |
| 80. | <i>Янушевский В.И., Дигаленя А.К.</i> Синтез и свойства лантанзамещенных твердых растворов титаната висмута со структурой типа слоистого перовскита .....  | 576 |
| 81. | <i>Слижевская М.Э.</i> Термоэлектрические свойства керамики на основе слоистого кобальтита висмута-кальция.....  | 580 |
| 82. | <i>Осипенко М.А.</i> Коррозионное поведение сплава АД31 в кислых средах в присутствии перманганата калия.....  | 584 |
| 83. | <i>Ещенко Н.Д., Худайберенов Д.Г.</i> Малярно-технические свойства железно-кальциевого пигмента-наполнителя в зависимости от условий его получения.....  | 587 |

*Научное издание*

**68-я НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
УЧАЩИХСЯ, СТУДЕНТОВ  
И МАГИСТРАНТОВ**

**Сборник научных работ  
В 4-х частях**

Часть 2

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Е. О. Черник*

Компьютерная верстка *Е. О. Черник, А. А. Левитская*

Издатель:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ №02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.