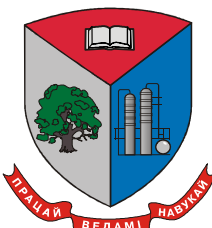


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

Международное общество ученых технического образования



**Международная научно-техническая
конференция**

**НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ**

19–21 октября 2016 г.

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

г. Минск

УДК 628.4.045

ББК 35.10

Н 74

Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы докладов Международной научно-технической конференции. – Минск : БГТУ, 2016. – 323 с.

ISBN 978-985-530-568-3

Сборник составлен по материалам докладов Международной научно-технической конференции, проведенной в Белорусском государственном технологическом университете, которые отражают актуальные проблемы в области переработки и использования отходов производства в промышленности строительных материалов и различных отраслях химической промышленности. Конференция проводилась с целью повышения эффективности исследований и стимулирования контактов и обмена научно-техническими достижениями между специалистами, работающими над проблемами переработки, обезвреживания и размещения отходов производства и потребления.

Сборник рассчитан на использование работниками и научными сотрудниками, занимающимися вопросами охраны окружающей среды, аспирантами и студентами соответствующих специальностей.

Рецензенты:

зав. кафедрой ВГТУ, д-р техн. наук, профессор

С.Г. Ковчур

ведущий научный сотрудник

института природопользования

НАН Беларуси, канд техн. наук, доцент

Ю.Г. Янута

Редакционная коллегия:

Главный редактор

ректор, д-р техн. наук И.В. Войтов

Члены редколлегии:

проф., д-р техн. наук О.Б. Дормешкин

доц., канд. техн. наук В.Н. Марцуль

ISBN 978-985-530-568-3

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2016

Сборник составлен по материалам докладов Международной научно-технической конференции, проведенной в Белорусском государственном технологическом университете, которые отражают актуальные проблемы в области переработки и использования отходов производства в промышленности строительных материалов и различных отраслях химической промышленности. Конференция проводилась с целью повышения эффективности исследований и стимулирования контактов и обмена научно-техническими достижениями между специалистами, работающими над проблемами вовлечения в хозяйственный оборот отходов производства и потребления. В работе конференции участвовали ученые Беларуси и России.

Тематика представленных докладов весьма обширна и разнообразна: новейшие достижения в области нормирования образования отходов, использования отходов производства в химической промышленности и в промышленности строительных материалов. Были представлены также доклады по новым технологиям рециклинга отходов полимерных материалов.

Состоявшиеся на конференции активные обсуждения сделанных докладов и дискуссии по вышеперечисленным вопросам будут способствовать дальнейшему развитию научных исследований, направленных на разработку новых технологий рециклинга отходов производства и потребления.

Председатель организационного комитета
Международной научно-технической
конференции, ректор БГТУ

И.В. Войтов

ПЛЕНАРНАЯ СЕКЦИЯ

В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;
И.В. Войтов, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОБРАЩЕНИЕ С ОСАДКАМИ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Решение проблемы отходов является приоритетным направлением деятельности в области ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Одним из видов отходов, проблема вовлечения их в хозяйственный оборот стоит особенно остро, являются осадки очистных сооружений.

Наибольшим разнообразием характеризуются осадки (шламы) образующиеся в процессах локальной очистки производственных и поверхностных сточных вод промышленных предприятий. Эти осадки специфичны по составу и условиям образования и отражают особенности конкретного производства.

При водоочистке (водоподготовке) осадки образуются в процессах очистки воды от взвешенных веществ, осветления (снижения мутности), обесцвечивания с использованием коагулянтов и флокулянтов; реагентного умягчения воды с использованием солей кальция, железа и др.; обезжелезивания воды (отстаивание промывной воды); очистки емкостного оборудования, трубопроводов.

Среди всех видов осадков по количеству преобладают осадки, образующиеся на очистных сооружениях хозяйственно-фекальной канализации – сырой осадок (седиментирующие примеси, удаляемые в первичных отстойниках) и избыточный активный ил. В настоящее время на иловых площадках очистных сооружений канализации находится более 9,5 млн. тонн осадков. Ежегодно на 6 очистных сооружениях, эксплуатируемых в республике, образуется более 10 000 т осадков в год, на 16 – более 2000 и на 35 – более 170 тонн в год. В среднем на каждого человека, пользующегося канализацией, ежедневно образуется до 90 г осадков. Количество образующихся осадков в ближайшие десятилетия будет постепенно увеличиваться, учитывая рост населения, главным образом в городах. На большинстве очистных сооружений иловые площадки переполнены, дальнейший отвод земельных участков под их размещение не представляется возможным.

Иловые площадки, на которых производится длительное хранение осадков, представляют собой источник загрязнения атмосферного воздуха, подземных вод, изменяют ландшафт. В процессе

хранения нестабилизированные осадки быстро загнивают, что приводит к увеличению содержания водорастворимых веществ, повышению БПК и ХПК надиловой воды, выделению неприятно пахнущих веществ запаха. Такой осадок является источником химического и бактериального загрязнения атмосферного воздуха, подземных вод, почвы. Значительную опасность в плане загрязнения окружающей среды представляют содержащиеся в нем тяжелые металлы, .

Проблема использования осадков очистных сооружений предполагает решение двух задач: вовлечение в хозяйственный оборот уже накопленных осадков и обработка и использование отходов этого вида непосредственно в процессе очистки сточных вод.

На сегодняшний день существует большое количество апробированных на практике направлений использования осадков очистных сооружений канализации. Однако ни одно из них в Республике Беларусь не доведено до стадии практической реализации.

Одной из причин этого является несовершенство инструментов нормативного правового регулирования обращения с отходами данного вида. Осадки очистных сооружений канализации как специфический объект нормативного правового регулирования в области обращения с отходами в Республике Беларусь не выделяются. Деятельность по обращению с этими отходами регламентируется Законом «Об обращении с отходами», рядом общих нормативно-правовых актов (НПА) для всех отходов. Порядок организации работ по использованию (обезвреживанию), хранению и захоронению отходов определяется их количеством, агрегатным состоянием и классом опасности.

В то же время в международной правовой практике осадки очистных сооружений канализации (городских очистных сооружений) и близкие им по составу осадки сточных вод ряда производств, относятся к группе отходов, обращение с которыми регулируется отдельными нормативными правовыми актами. Это позволяет учесть специфику этих отходов и обоснованно подойти к выбору вариантов безопасного их использования.

Оценивая сложившуюся ситуацию, можно констатировать, что в республике работа по созданию системы обращения с осадками очистных сооружений находится на начальном этапе. Однако это имеет и свои положительные стороны, так как имеется реальная возможность использовать накопленный во многих странах опыт в этой области.

Решение проблемы осадков сточных вод возможно при использовании комплексного подхода, который предполагает разработку республиканской программы обращения с отходами

данного вида и целенаправленную согласованную работу по созданию правового, методического, организационного, технического и технологического обеспечения ее реализации на практике.

Исследования по проблеме использования и обезвреживания осадков сточных вод в БГТУ проводятся более 25 лет. За этот период разработаны и внедрены технологические процессы использования осадков сточных вод при производстве строительных материалов, разработаны способы интенсификации процессов обезвоживания осадков сточных вод, определены подходы к оценке воздействия иловых площадок на окружающую среду. Разработаны технические условия на составы для рекультивации нарушенных земель, удобрения и почвоулучшающую добавку из осадков сточных вод.

В настоящее время проводится работа по обследованию очистных сооружений с составлением схемы материальных потоков по процессам обработки осадков, исследованию состава осадков с определением содержания сухих веществ перед уплотнением и после уплотнения, содержания органических веществ, общего содержания азота, содержания аммонийного азота, общего содержания фосфора, ХПК(кгО₂/кг сухой массы осадка), содержания тяжелых металлов.

Согласованы с заинтересованными ведомствами перечни объектов, на которых могут быть реализованы проекты по использованию осадков и повышению эффективности работы очистных сооружений. Разработаны альтернативные варианты модернизации очистных сооружений в части обработки и использования осадков.

Учитывая то, что в республике планируется реализация инвестиционных проектов реконструкции ряда очистных сооружений канализации, важно, чтобы они включали решения по обработке и использованию осадков, как неотъемлемой стадии очистки сточных вод. Это не только позволит решить проблему осадков, но и повысит эффективность работы очистных сооружений.

Учитывая большое разнообразие вариантов технологических решений и аппаратурного оформления операций по обработке осадков обоснованный выбор приемлемого решения может быть сделан в том случае, если сравнение вариантов будет производиться на основе анализа комплекса эколого-экономических показателей. Обычно используемые для этих целей методики оценки эколого-экономической эффективности природоохранных мероприятий далеки от совершенства. Эффективным инструментом, который позволяет сравнивать варианты обработки и использования различных отходов по комплексу показателей, включая воздействие на окружающую среду и человека, является оценка жизненного цикла.

Для очистных сооружений населенных пунктов с числом жителей до 100 тыс. для проведения анализа с использованием ОЖЦ были отобраны следующие альтернативные варианты обращения с осадками: уплотнение, подсушка на иловых площадках, компостирование, использование в сельском хозяйстве; сгущение, обезвоживание, компостирование, использование в сельском хозяйстве; уплотнение, анаэробное сбраживание (с получением биогаза), обезвоживание, использование в сельском хозяйстве; уплотнение, анаэробное сбраживание (с выработкой биогаза), обезвоживание, сушка, использование в производстве цемента; сгущение, обезвоживание, известкование, использование в сельском хозяйстве.

Для населенных пунктов с числом жителей до 50 тысяч рассматриваются варианты подготовки к использованию и использование осадков, которые включают: механическое обезвоживание и реагентную стабилизацию (известкование) с последующим использованием для рекультивации нарушенных земель и, при соответствии требованиям по содержанию тяжелых металлов, в лесопитомниках и т.п.; механическое обезвоживание и биокомпостирование с последующим использованием компоста; подсушку на иловых площадках, биокомпостирование с последующим использованием компоста.

Для населенных пунктов с числом жителей свыше 50 до 100 тысяч выбор вариантов для рассмотрения производится на основании информации о содержании тяжелых металлов и соответствии его нормативам.

В рамках совершенствования системы обращения с осадками сточных вод в республике с участием специалистов БГТУ ведется работа по разработке концепции обращения с осадками очистных сооружений в Республике Беларусь, которая учитывает существующее состояние обращения с осадками сточных вод и наилучшие доступные технологии в этой области.

Разработаны предложения по совершенствованию нормативной правовой базы в области обращения с осадками очистных сооружений канализации, которые учитывают требования Директив Европейского Союза в области водной политики.

А. В. Спиглазов, доц., канд. техн. наук;
Е. И. Кордикова, доц., канд. техн. наук;
О. И. Карпович, доц., канд. техн. наук; В. В. Боброва, студ.
(БГТУ, г. Минск)

НЕКОНДИЦИОННЫЕ ОТХОДЫ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ И ИХ ПЕРЕРАБОТКА В ИЗДЕЛИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Композиционные материалы (КМ) на основе отходов термопластичных полимеров, некондиционных пластиков и композиций на их основе представляют интерес для рециклинга в изделия конструкционного назначения с последующим применением в автомобилестроении, строительстве, при производстве товаров народного потребления. Объемы образования отходов растут пропорционально увеличению объемов использования первичных полимеров. В качестве исходного сырья промышленностью широко используются относительно дешевые полимеры крупнотоннажного производства – полиолефины (ПЭВД, ПЭНД, ПП), ПВХ, АБС-пластики, полиамиды (ПА), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и их смеси. Вторичные полимеры и их некондиционные смеси имеют особое значение по технико-экономическим и экологическим соображениям при использовании в качестве матриц. Это позволяет существенно снизить стоимость изделий, получаемых из полимерных композиций. Однако, данные материалы характеризуются высокой вязкостью и неоднородностью показателей технологических свойств, что приводит к затруднениям при выборе технологического процесса переработки и определения его эффективных параметров [1, 2].

Для рассмотрения возможности формования изделий из вторичных термопластичных полимеров и их смесей, в том числе наполненных волокнистыми отходами, а также разработки технологических основ процесса выбраны материалы представляющие существенный интерес для ряда предприятий Республики Беларусь. При выборе компонентов существенное внимание уделено охвату широкого диапазона как технологических, так и физико-механических свойств материалов.

Отходы, которые образуются в результате разделки корпусов аккумуляторных батарей (далее КАБ) и полимер содержащие отходы, которые образуются в результате разделки внутренней части аккумуляторных батарей (далее ПОАБ). Значительная неоднородность исходных отходов КАБ и ПОАБ по размерам, наличие крупных частиц обуславливает необходимость их измельчения перед использованием в процессах формообразования.

Отходы КАБ визуально представляют собой преимущественно цветные куски пластика, характеризующиеся значительной неоднородностью по размерам и форме (от 2 до 17 см). Отходы в незначительном количестве также содержат полимерную пленку, полимерные жгуты и нити, резину, древесину, полимерные этикетки, стеклянный войлок.

Отходы ПОАБ визуально представляют собой преимущественно отрезки темно серой пленки, характеризующиеся значительной неоднородностью по размерам (длина от 2 мм до 30 см, ширина от 2 мм до 4 см). Встречаются также достаточно крупные (до 3 см) куски эбонита, куски пластика, полимерная пленка, полимерные жгуты и нити, полимерные этикетки, свинец, стеклянный войлок, резина.

Основным источником вторичного полипропилена являются пластиковые короба, корпуса аккумуляторных батарей, бамперы, другие пластиковые детали автомобилей. Полипропилен вторичный применяется для производства газо- и водопроводных напорных труб, профилей, листов, пленки, мебели, технических изделий, товаров культурно-бытового назначения, в производстве полипропиленового волокна.

Качество вторичного полипропилена во многом зависит от тех условий, в которых эксплуатировался первичный материал. Чем меньше он пострадал от внешних воздействий, тем ближе свойства вторичного и первичного полипропилена. Но вторсырье практически не используется для производства таких же изделий. Чаще всего вторичный полипропилен смешивают с первичным и производят короба, корпуса, профили и другие виды продукции. Сырьем для получения вторичного гранулированного полипропилена в данном случае являются отслужившие свой срок полимерные мешки.

Смесь АБС-пластика и поливинилхлорида представляет собой аморфный ударопрочный материал. Выдерживает кратковременный нагрев до 90–97°С. Композит АБС-ПВХ имеет большую атмосферостойкость, чем АБС. Стоек к старению. Данная смесь нашла свое применение в листовых полуфабрикатах и изделиях из них. АБС-ПВХ пленка является экструзионным материалом и подходит в качестве материала для исследования.

Отходы переработки макулатуры – смесь полимеров, на 80 % состоящая из вторичного полиэтилена, который легко переводится в вязкотекучее состояние, что способствует переработке данного материала традиционными методами. Предварительно отход должен быть измельчен (например на шредере). Для улучшения сыпучести возможно получение агломерата. Содержание бумаги (целлюлозы) затрудняет

переработку материала и оказывает влияние на получаемые свойства. Отход неоднороден по составу и получаемые характеристики имеют достаточно большой разброс значений (коэффициент вариации до 17 %). Цвет получаемых изделий варьируется от серого до грязно коричневого.

Объемы образования отходов на предприятиях за 2005–2010 гг.

Таблица 1 – Объем отходов на предприятиях

Вид отходов производства	Класс опасности	Количество отходов по видам, тонн/год						Объект размещения
		2005	2006	2007	2008	2009	2010	
<i>ОАО «ОЗАА»</i>								
Стеклопластик	3	225	202	259	240	173	226	полигон
АБС+ПВХ	4	157	175	160	178	35	22,4	ВМР
Продавки АБС–ПП	–	–	–	7,5	6	8,5	4	ВМР
АБС-пластик	–	5	28	71	47	17,7	30	ВМР
<i>ОАО «Белцветмет»</i>								
КАБ	4	–	–	73	82	78	85	полигон
ПОАБ	4	–	–	27	36	28	35	полигон
ВПП	2	–	–	50	56	60	45	продажа
<i>ОАО «Слонимский картонно-бумажный завод «Альбертин»</i>								
Полимерные отходы переработки макулатуры	3	–	–	–	1875	2050	2250	полигон

Данные по основным физико-механическим характеристикам данных полимеров и композиций на их основе представлены в таблице 2.

За базовую технологию переработки принят метод пластформования [3]. Выбор обусловлен значительным ухудшением технологических свойств вторичных материалов и композиций на их основе в сравнении с первичными (вязкость, степень вытяжки, температура деструкции, наличие загрязнителей) и необходимостью повышения механических свойств. Последнее достигается с помощью добавления армирующего наполнителя. Технология позволяет использовать волокна различной природы в качестве наполнителей, в том числе и выделенного из отходов производства стеклопластиковых изделий.

Значения показателей физико-механических свойств материалов в конечных изделиях позволяют сделать заключение об эффективности использования вторичных термопластичных полимеров и композиций на их основе в изделиях различного назначения.

**Таблица 2 – Физико-механические свойства материалов
на основе вторичных термопластичных полимеров**

Материал	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Первичные термопласты	0,91–1,05	7,0–40,0	0,15–3,00
Вторичный полипропилен	0,97–1,16	25,0–35,0	1,0–1,5
Отходы пленки АБС-ПВХ	0,90–1,25	20,0–30,0	1,0–1,5
Отходы пленки АБС-ПВХ с ППУ	0,7–1,10	10,0–15,0	0,8–1,5
Отходы пленки АБС-ПВХ ОСВ (30 мас. %)	1,20–1,55	25,0–30,0	2,0–2,5
КАБ	0,97–1,16	10,0–15,0	0,8–0,9
КАБ+50 мас. % ПОАБ	0,80–1,15	10,0–12,5	1,1–1,2
Полимерные отходы переработки макулатуры	0,75–1,05	5,0–12,5	0,4–0,7

Данные аналитических и экспериментальных исследований позволяют сделать заключение о возможности формования габаритных изделий, в том числе составных, из отходов термопластичных полимеров, а также композиций на их основе с использованием волокнистых наполнителей. Результаты исследований представляют интерес предприятиям ОАО «ОЗАА», ОАО «Белцветмет» по направлению переработки в изделия термопластичных отходов и их смесей в изделия конструкционного и общетехнического назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stavrov, V.P. Efficacious recycling of mixed polymer wastes to molded articles / V.P. Stavrov, A.N. Kalinka. // *Recykling i odzysk materiałów polimerowych: mat. 8 Środkowo-Europejskiej Konf., Ustroniu Jaszowcu, 4–6 listopada 2009 r. / Zachodniopomorski Uniwersytet Technologiczny; red.: A.K. Błędzki, Z. Tartakowski. – Szczecin: Wydawnictwo Uczelniane Zachodniopomorskiego Uniwersytetu Technologicznego, 2009. – S. 107-110.*

2. Шаповалов, В.М. Многокомпонентные полимерные системы на основе вторичных материалов / В.М. Шаповалов, З.Л. Тарковский. – Гомель: ИММС НАНБ, 2003. – 262 с.

3. Ставров, В. П. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий / В. П. Ставров, А. Н. Калинка, О. И. Карпович, А. В. Спиглазов // *Труды БГТУ: Сер. IV химия, технология органических веществ и биотехнология. – 2010. – Вып. № XVIII. – С. 99–103.*

Секция

**ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ
ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ**

Председатель – заведующий кафедрой промышленной экологии,
доцент, канд. техн. наук Владимир Николаевич Марцунь
Секретарь – доцент кафедры промышленной экологии,
канд. техн. наук Анна Владимировна Лихачева

УДК 628.336.41:628.38

Н. И. Шепелева, асп.; В. Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;
И. В. Войтов, проф., д-р. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

СОЗДАНИЕ «ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ» ПЛАНТАЦИЙ КАК СПОСОБ ВОВЛЕЧЕНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД В ХОЗЯЙСТВЕННЫЙ ОБОРОТ

В сложившихся условиях, одним из источников местных топливно-энергетических ресурсов (ТЭР) для Республики Беларусь, наряду с торфом, дровами и отходами деревообработки, может стать ивовая биомасса. Однако, создание «энергетических» плантаций на землях сельскохозяйственного назначения с применением органоминеральных удобрений для интенсификации роста растений может снизить конкурентную способность ивовой биомассы на рынке энергоносителей за счет увеличения себестоимости ее производства.

В условиях ценовой конкуренции, перспективным источником производства биомассы могут стать «энергетические» плантации, созданные на иловых площадках, выведенных из эксплуатации по причине отсутствия возможности использования осадков. Кроме возможности введения иловых площадок в хозяйственный оборот, использование осадков сточных вод в качестве субстрата для культивирования биомассы имеет ряд преимуществ по сравнению с созданием плантаций на землях сельскохозяйственного назначения. Во-первых, при создании плантаций на основе неэксплуатируемых иловых карт может быть исключен ряд операций, обязательных при традиционном культивировании, например, предварительное скашивание травянистой и кустарниковой растительности, вспахивание с привлечением специализированной техники (отвальных и дисковых плугов), внесение гербицидов и минеральных удобрений. Во-вторых, кроме очевидного экономического эффекта, заключающегося в снижении себестоимости, культивирование биомассы позволит сократить воздействие иловых площадок на окружающую среду за счет уменьшения выбросов аммиака, оксидов азота и метана при использовании растениями питательных веществ, содержащихся в осадках сточных вод.

Однако, данный способ производства биомассы обладает и потенциально негативными экологическими аспектами, одним из которых является возможное фитонакопление тяжелых металлов, которое, при сжигании биомассы, способно привести к образованию золы с большим содержанием тяжелых металлов.

С целью комплексной оценки потенциальных экологических аспектов, связанных с созданием «энергетических» плантаций на основе

неэксплуатируемых иловых карт, была проведена сравнительная оценка жизненного цикла (ОЖЦ) двух систем обращения с осадками сточных вод.

В границы первой системы – традиционной схемы обращения с осадками на очистных сооружениях Беларуси – включили технологические стадии, начиная с образования сырого осадка и уплотнения избыточного активного ила, образовавшегося во вторичных отстойниках, последующего обезвоживания смеси сырого осадка и избыточного активного ила с использованием флокулянта и заканчивая транспортировкой обезвоженного осадка на иловые площадки для обезвоживания и подсушки.

В границы второй системы входили как вышеописанные технологические процессы, так и стадии, связанные с выращиванием иловой биомассы (общие сельскохозяйственные мероприятия по разработке плантации, корчевание корневой биомассы в конце периода ротации) и ее энергетическим использованием (производство электрической энергии) и захоронением золы, образующейся в результате сжигания.

В качестве показателя, характеризующего экологическое воздействие рассматриваемых систем использовали экоиндикатор, который является безразмерной величиной и обозначается как P_t . Экоиндикатор является совокупным показателем и характеризует экологическое воздействие системы по категориям ущерба здоровью людей, экосистемам и природным ресурсам. Абсолютное значение экоиндикатора не имеет первостепенного значения, т.к. главная цель его использования заключается в сравнении относительных различий между двумя рассматриваемыми продуктами, системами и т. д.

Однако, важно учитывать, что экоиндикатор является показателем, объединяющим три конечные точки категории воздействия, которым на этапе взвешивания, в зависимости от используемого метода оценки воздействия и целей ОЖЦ, придается различный удельный вес, а потому величина экоиндикатора не всегда коррелирует с показателем конкретной категории воздействия (например, процесс с большим значением экоиндикатора необязательно наносит больший ущерб здоровью людей и наоборот).

Жизненный цикл традиционной системы обращения с осадком сточных вод представлен на рисунке 1.

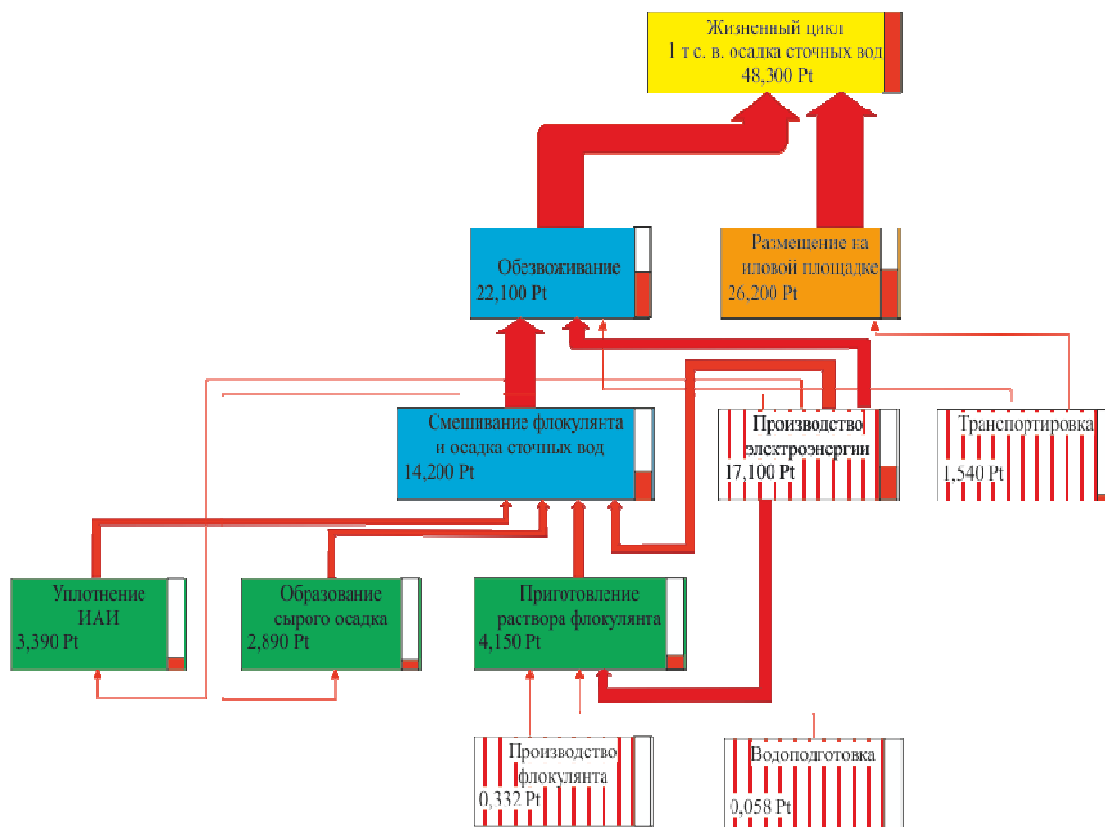


Рисунок 1 – Жизненный цикл традиционной системы обращения с осадком сточных вод

Как видно из рисунка 1, последовательным стадиям жизненного цикла соответствуют различные значения экоиндикатора. Результирующий экоиндикатор в данной системе обращения с осадком составляет 48,3 Pt. Наибольший вклад (54,2 %) в общее экологическое воздействие системы вносит стадия размещения осадка сточных вод на иловой площадке. Тем не менее, экологическое воздействие данной стадии (26,2 Pt), обусловленное миграцией подвижных форм тяжелых металлов из осадка в подземные воды, в целом сопоставимо с суммарным экологическим воздействием процессов обработки осадка (22,1 Pt). Наибольший вклад (77,4 %) в отрицательный экологический аспект процессов обработки осадка сточных вод вносит использование электрической энергии, которая является косвенным источником загрязнения окружающей среды в части процессов, связанных с ее выработкой (например, сжигание ископаемого топлива).

Жизненный цикл системы обращения с осадком сточных вод, которая включает создание «энергетических» плантаций, представлен на рисунке 2.

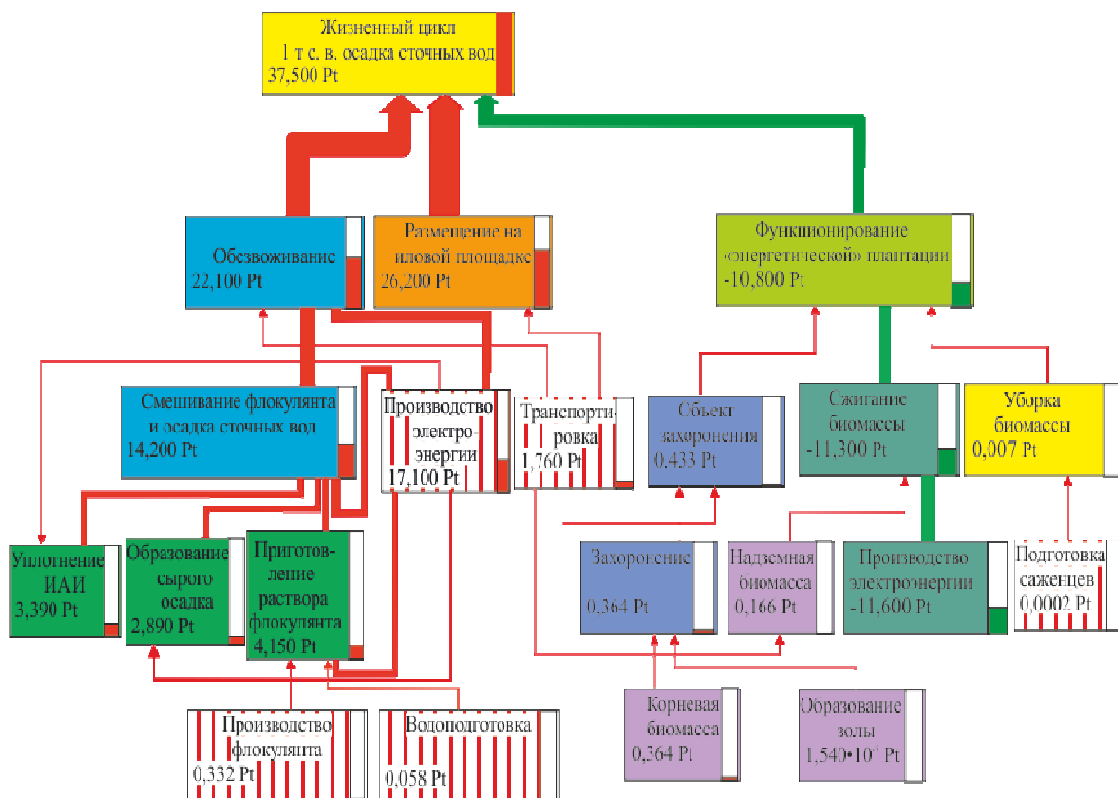


Рисунок 2 – Жизненный цикл системы обращения с осадком сточных вод, которая включает создание «энергетических» плантаций

Результирующий экоиндикатор в данной системе обращения с осадком сточных вод составляет 37,5 Pt, что на 22,4 % меньше результирующего экоиндикатора традиционной системы обращения с осадком сточных вод. Снижение результирующего экоиндикатора связано с процессом выработки электрической энергии (50,73 кВт·ч) за счет использования возобновимого ТЭР – ивовой биомассы, которому суммарно эквивалентны невозобновимые виды ТЭР в следующих количествах: 1,6 кг нефти, 1,264 м³ природного газа, 2,867 кг каменного угля и 6,318 кг бурого угля. Таким образом, замена ископаемых видов топлива возобновимым ТЭР является положительным экологическим аспектом рассматриваемой системы.

В целом, ОЖЦ двух систем обращения с осадками сточных вод показала, что создание «энергетических» плантаций на иловых площадках, выведенных из эксплуатации, является как экономически, так и экологически целесообразным. Кроме снижения себестоимости ТЭР, в системе, включающей создание «энергетических» плантаций, обеспечивается снижение экологического воздействия на окружающую среду до 22,4 % по сравнению с традиционной системой обращения с осадком сточных вод на очистных сооружениях Республики Беларусь.

ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ РАЗВИТИЯ СИСТЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ В СТРАНАХ ЕВРОПЕЙСКОГО СОЮЗА И РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Введение. В Республике Беларусь по аналогии со странами Европейского Союза создана национальная система обращения с отходами, финансирование и координацию деятельности которой осуществляет Министерство жилищно-коммунального хозяйства Республики Беларусь, через созданное для этих целей ГУ «Оператор вторичных материальных ресурсов» (далее – Оператор) [1].

В Республике Беларусь принцип расширенной ответственности производителей также реализован путем установления для производителей и импортеров обязанности самостоятельно обеспечивать сбор и использование отходов товаров и тары в соответствии с утвержденным нормативом:

для отходов тары, шин, смазочных масел норматив сбора составляет 30% от объема производства (поставки);

для отходов сложной бытовой техники, элементов питания, осветительных устройств – 10%.

Основная часть. Если производитель или поставщик товаров не может самостоятельно выполнить норматив сбора отходов товаров, он обязан финансово участвовать в общей системе сбора отходов через Оператора. В этом случае производители и поставщики товаров должны заключить с Оператором договор и внести на его текущий (расчетный) счет плату за организацию сбора, обезвреживания и (или) использования отходов товаров и тары.

Собранные финансовые средства направляются на компенсацию затрат сборщиков вторичных материальных ресурсов (далее – ВМР), техническое оснащение и развитие системы сбора ВМР, проведение научных исследований и конструкторских работ в сфере обращения с ВМР, информационную и рекламную деятельность [2].

Размер платы за сбор отходов товаров и тары, размеры и направления расходования собранных финансовых средств определяются правительством Республики Беларусь на основании предложений специально созданной межведомственной комиссии из представителей заинтересованных республиканских органов государственного управления, облисполкомов и Минского горисполкома.

В целях сокращения объемов захоронения отходов потребления и предотвращения вредного воздействия этих отходов на окружающую

щую среду, а также повышения уровня вовлечения в хозяйственный оборот ВМР в рамках реализации Указа Президента Республики Беларусь от 11 июля 2012 г. № 313 «О некоторых вопросах обращения с отходами потребления» (далее – Указ № 313) в 2015 году за счет средств оператора финансовая поддержка оказана более, чем 400 организациям, осуществляющим сбор и использование вторичного сырья.

С учетом многолетнего опыта в организации обращения с ВМР в развитых странах Европы целесообразно рассмотреть вопрос о вступлении Оператора в европейскую, так называемую систему «зеленая точка» (Европейская организация по утилизации упаковки (PRO Europe)).

Необходимость внедрения в Республике Беларусь принципа расширенной ответственности производителей по аналогии с действующими нормами законодательства стран Европейского Союза (далее – ЕС) обусловлена тем, что затраты на сбор и переработку отходов вышедших из употребления товаров и тары значительно превосходят выручку от реализации получаемых в этом процессе ВМР [3].

В странах ЕС выручка от реализации ВМР покрывает только около 20% затрат на сбор и переработку, поэтому для обеспечения безубыточной деятельности в цену товара включают будущие затраты на его утилизацию. Это также стимулирует производителей к уменьшению образования отходов за счет снижения массы и количества тары и упаковки, применению материалов, требующих меньших затрат на их переработку, а также соответствует принципам социальной справедливости, так как в результате за переработку отходов больше платит тот, кто больше потребляет.

Так, в странах ЕС законодательно закреплено положение об ответственности производителей упаковки и промышленных потребителей упаковки, т.е. заказчиков упаковки (производители товаров для которых необходима упаковка и предприятия розничной торговли, использующие в работе упаковку, импортеры, поставляющие упаковку либо товары в упаковке) за ее сбор и переработку после использования, расходы на эти цели (сбор, сортировку и переработку) включаются производителями либо импортерами в стоимость товаров и перечисляются в виде лицензионных платежей национальным операторам. Собранные лицензионные сборы направляются на финансирование сбора и сортировки упаковочных отходов.

По законодательству Республики Беларусь аналогичные платежи взимаются только с производителей упаковки и импортеров товаров в упаковке.

Однако, в настоящее время существуют некоторые препятствия для практической реализации данного подхода, так как:

Оператор имеет учредителем орган государственного управления (Минжилкомхоз), а в PRO Europe принимаются только организации общенациональной системы сбора и переработки упаковки (учрежденные обязанными производителями продукции в упаковке, производителями упаковки и розничными продавцами), которые независимы от права собственности и (или) контроля правительства и компаний, осуществляющих контроль за переработкой отходов, или переработчиков отходов;

фактический сбор и использование отходов, а также платежи за данные работы в Республике Беларусь значительно ниже квот, установленных Директивой 94/62/ЕС, и платежей в странах ЕС, а дополнительные платежи могут быть направлены в Республику Беларусь только за объемы фактически собранной тары и упаковки и в пересчете на действующие в Беларуси платежи.

Заключение. Действующая система обращения с ВМР отвечает целям и задачам, для которых она создана. В целях реализации Указа № 313 система обращения с ВМР получила возможность активного и устойчивого развития, в частности, за счет привлечения к работе с отходами производителей и импортеров тары (стеклянной, пластмассовой и бумажной) и отдельных видов товаров (сложной бытовой техники и электроники, элементов питания (батареек), шин, смазочных масел, осветительных устройств (ртутьсодержащие лампы) и др.).

Таким образом, в соответствии с Указом № 313 в республике создана работоспособная система обращения с ВМР с применением простого и прозрачного механизма сбора и расходования средств на ее функционирование, который позволяет:

- создать экономически выгодные условия для сбора и переработки ВМР путем стимулирования субъектов хозяйствования в прямой зависимости от объемов сбора и поставки ВМР на белорусские перерабатывающие предприятия;

- обеспечить равные условия хозяйствования для всех субъектов, независимо от формы собственности или подчиненности (не предусматривается какой-либо монополии или ограничений деятельности по сбору ВМР);

- стимулировать производителей максимально использовать вторичное сырье в процессе производства;

- аккумулировать финансовые средства и направлять их для реализации мероприятий по увеличению объемов сбора и переработки ВМР;

- осуществлять государственный контроль за расходованием средств и координацию всей деятельности со стороны государства;
- обеспечить баланс интересов производителей товаров и тары, сборщиков ВМР и потребителей.

В дальнейшем необходимо продолжить работу по эффективному использованию имеющихся приемных пунктов ВМР и по организации сбора стеклянной тары и отходов стекла в объектах торговли [4].

Дальнейшее совершенствование отношений в области обращения с отходами и ВМР в близкой перспективе должно проводиться с учетом географического распределения внешней торговли и экономических интересов Республики Беларусь в рамках ЕЭП, включая сближение и гармонизацию национального законодательства с законодательством Российской Федерации в этих вопросах с учетом будущих изменений в последнем.

ЛИТЕРАТУРА

1. О некоторых вопросах обращения с отходами потребления: Указ Президента Респ. Беларусь, 11 июля 2012 г., № 313 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс] – Минск, 2016.
2. Об установлении на 2014 год размеров и направлений расходования средств, поступающих от производителей и поставщиков товаров и тары, размеров компенсации юридическим лицам и индивидуальным предпринимателям расходов по сбору отходов товаров и тары и внесении изменений и дополнений в постановление Совета Министров Республики Беларусь от 31 июля 2012 г. N 708: Постановление Совета Министров Респ. Беларусь, 17 февраля 2014 г., № 135 // Нац. правовой интернет-портал Респ. Беларусь [Электронный ресурс] – Минск, 2014.
3. Директива Европейского парламента и Совета от 20 декабря 1994 г. 94/62/ЕС относительно сближения законодательств государств-членов, касающихся упаковки и отходов от упаковки // Нац. фонд технических правовых актов Респ. Беларусь [Электронный ресурс] – Минск, 2015.
4. Трич, Ю.А. Актуальные аспекты вовлечения отходов стекла во вторичное пользование / Ю.А. Трич – Труды БГТУ. Экономика и Управление №7, 2015 – 331-333 с.

УДК.667.633

В.К. Шелег, проф., д-р. техн. наук (БНТУ, г. Минск);
А.С. Ковчур, доц., канд. техн. наук (ВГТУ, г. Витебск);
С.М. Денисенко, магистр техн. наук, инженер-механик
(ООО «ТрейдСервисГрупп», г. Витебск)

ОЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ СLP

Рациональная экология и решение экономических проблем XXI века тесно связаны. Как и в других местах, в Беларуси воздействие человека на природу расширяется с каждым годом. Сегодня главными экологическими проблемами нашей страны являются радиационное загрязнение 1/5 ее территории (а это свыше 7 000 км²), а также сточные воды и гальваношламы промышленных предприятий. В результате чернобыльской аварии наша страна была объявлена зоной экологического бедствия.

Решение этих проблем требует времени и немалых затрат. Если негативные последствия чернобыльской катастрофы, в основном, успешно решены, то ликвидация проблем, связанных с загрязнением биосферы ионами тяжелых металлов (хром, никель, медь, цинк, кадмий, молибден) только начинается и приобретает в последние года первостепенное значение.

Данный вид отходов является крупнотоннажным и составляет в России около 3 млн. тонн в год. Для успешного решения этой проблемы необходимы разработка и внедрение малоотходных технологий утилизации гальваноотходов. Ведь даже при наличии полигонов захоронение гальваношламов не является рациональным, поскольку они содержат дорогостоящие цветные металлы, относящиеся к исчерпаемым природным ресурсам.

Решение проблемы утилизации гальваношламов связано с социальным эффектом (улучшение среды обитания человека) и экономическим эффектом, поскольку отпадает необходимость затрат на строительство полигонов-могильников, опасных в экологическом отношении и обеспечивается существенная экономия цветных металлов, извлечение и переработка которых обеспечат немалую прибыль. В связи с этим, исследования по переработке отходов гальванического производства (ОГП), получению из них цветных металлов и их использованию является приоритетной научной и практической задачей.

Среди синтетических полимеров наибольшее распространение и применение получила группа полиакриламидных флокулянтов. Флокулирующая способность водорастворимых полимеров в дисперсных системах зависит от большего числа факторов, поэтому затруднена

оценка влияния отдельных факторов на флокулирующий эффект. В связи с этим возникает необходимость определения флокулирующей активности полиэлектролитов на модельных дисперсных системах, в качестве которых в работе [1] использовали каолин и охру. Оценка влияния отдельных характеристик системы флокулянт–дисперсия на флокуляцию проводилась при сохранении неизменными других характеристик. За меру флокулирующего эффекта принимали показатель флокуляции D_F :

$$D_F = \frac{V - V_0}{V_0}, \quad (1)$$

где V и V_0 – скорости седиментации дисперсии с добавкой флокулянта и без него, м/с.

Чем больше значение параметра D_F , тем выше флокулирующий эффект полимерной добавки. Эффективность флокуляции зависит как от характеристик флокулянта – природа и концентрация полимера, молярная масса, химический состав и гидродинамические размеры макромолекул – так и от характеристик дисперсной системы: концентрация дисперсной фазы и состав дисперсионной среды.

В зависимости от величины добавки один и тот же полимер может быть как флокулянтом, так и стабилизатором дисперсной системы. В большинстве случаев в присутствии возрастающих добавок полимеров устойчивость дисперсной системы сначала снижается, а после достижения минимума – возрастает. Снижение устойчивости системы с ростом концентрации флокулянта является следствием усиления агрегации частиц в результате их связывания макромолекулами и соответствует области флокуляции. При избытке полимера происходит структурирование и стабилизация агрегативной и седиментационной устойчивости дисперсной системы. Обычно дестабилизация системы наблюдается при малых добавках полимера (от тысячных до миллионных долей от массы твёрдой фазы), что свидетельствует о высокой эффективности флокулянтов.

Механизм дестабилизации устойчивости дисперсной фазы, являющейся многокомпонентной дисперсной системой, имеет сложный характер. При обработке промышленной воды катионными полиэлектролитами флокуляция может протекать как по нейтрализационному механизму, так и за счет образования мостичных связей между полимерсодержащими частицами с возникновением полимер-полимерных комплексов, что имеет важное значение, так как на эффективность флокуляционной очистки катионными полиэлектролитами может оказывать значительное влияние изменение качественных характеристик самого полиэлектролита.

Катионные полиэлектролиты вызывают активную флокуляцию частиц дисперсной фазы при расходе 15–20 мг/л в течение 20–30 мин от момента добавления флокулянта [2]. Введение полиэлектролитов методом двойного дозирования (50 + 50 %) позволяет ускорить их флокулирующее действие. По мере увеличения рН среды может происходить некоторое снижение эффективности действия полиэлектролита.

Одной из наиболее важных характеристик флокулянтов, существенно влияющих на седиментационную устойчивость дисперсных систем, является их молекулярная масса. Значение молекулярной массы у полиэлектролитов может варьировать в пределах от сотен тысяч до нескольких миллионов. Как правило, с увеличением молекулярной массы флокулирующая способность полиэлектролитов возрастает. Это обусловлено возможностью больших макромолекул связывать большее число частиц в крупные хлопья посредством полимерных мостиков между частицами. Расчеты показывают, что только двукратное увеличение размеров макромолекул должно вызывать увеличение скорости флокуляции на один-два порядка. Следовательно, флокулирующая способность полимера определяется не столько степенью полимеризации, сколько размерами, занимаемыми макромолекулами в растворенном состоянии. Установлено, что для эффективной флокуляции суспензий протяженность цепочек должна составлять 7–10 мкм, что соответствует характеристической вязкости раствора полимера $\eta > 500 \text{ см}^3/\text{г}$. На суспензиях каолина показано, что у привитых сополимеров, основная цепь которых построена из звеньев акриловой кислоты, а боковые цепи состоят из звеньев акриламида, флокулирующее действие снижается с уменьшением гидродинамических объемов макромолекул. Образцы частично гидролизованного полиакриламида с разветвленными макромолекулами значительно уступают по флокулирующей активности образцам с линейными макромолекулами, поскольку имеют меньшие гидродинамические размеры.

На флокулирующую способность полиэлектролита влияет не только молекулярная масса, но и молекулярно-массовое распределение полимера. В смесях высоко- и низкомолекулярных фракций полиэлектролита флокулирующая способность определяется высокомолекулярной фракцией, особенно при малых добавках полимера. Эффективная флокуляция наблюдается при определенном соотношении в размерах частиц дисперсии и макромолекул, а при очень большом их различии флокуляция становится невозможной.

У сополимеров сильных кислот и оснований ионогенные группы ионизованы в широкой области рН, поэтому их флокулирующие

свойства мало зависят от рН. В полярных растворителях катионные и анионные полимеры по сравнению с неионогенными полимерами имеют большие гидродинамические размеры макромолекул и поэтому более эффективны как флокулянты.

Концентрация твердой фазы в промышленных дисперсиях может изменяться в широких пределах – от 0,002 до 50 %. В работе [1] на суспензиях охры и каолина показано, что с увеличением концентрации в присутствии флокулянта наблюдалось снижение скорости седиментации частиц. Ослабление флокулирующей способности флокулянта с ростом концентрации вызвано уменьшением размеров и числа агрегатов из макромолекул и связанных ими частиц дисперсной фазы вследствие уменьшения отношения C_n/C_d (при фиксированной концентрации полимера C_n). Большинство дисперсий являются многокомпонентными системами, которые содержат различные включения, в том числе низкомолекулярные электролиты и поверхностно-активные вещества. Эти включения способны влиять на устойчивость дисперсий, а также на конформационные и адсорбционные свойства макромолекул флокулянтов, что отражается на их флокулирующей активности. На суспензиях охры и каолина установлено снижение скорости седиментации частиц в присутствии гидролизованного полиакриламида с увеличением концентрации *NaCl* по причине уменьшения гидродинамических размеров макромолекул полимера в результате увеличения степени экранирования карбоксилат-анионов противоионами натрия. Однако обнаруженный эффект отрицательного влияния низкомолекулярных электролитов на флокуляцию под действием полиэлектролита не является общим правилом для всех полимерсодержащих дисперсных систем [3]. При добавлении низкомолекулярных электролитов агрегативная устойчивость дисперсий может снижаться в результате нейтрализации зарядов.

Из водорастворимых полиэлектролитов практическое применение в качестве коагулянтов и флокулянтов нашли катионные полиэлектролиты, вследствие того, что большинство промышленных сточных вод содержат отрицательно заряженные частицы. Водорастворимые поликатиониты обладают максимальной обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп и высокой молекулярной массой [3, 4].

Учитывая, что промышленные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы, в дальнейшем все исследования проводились с использованием поликатионита – хлорида поливинилбензилтриметиламмония. Поликатионит *ClP* получен в лаборатории из

полистирола со средней молярной массой 86000. Пробы воды подвергались исследованию в день отбора. Влияние поликатионита *CIP* на качество очистки воды оценивалось по величине оптической плотности воды после добавления определённой концентрации полиэлектролита. Оптическая плотность воды измерялась с помощью фотоэлектроколориметра (*ФЭК*). Погрешность в определении оптической плотности не превышала 2 %. В результате эксперимента получены данные об изменении оптической плотности воды (качества воды) в зависимости от концентрации полиэлектролита и его молярной массы. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчёте на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности составляло 2 часа (рисунок 1) [5,6]

Для сравнения проведено измерение оптической плотности на спектрофотометре. При определении оптической плотности воды двумя методами наблюдалось практически полное совпадение результатов в пределах погрешности определения (расхождение составило не более 2–3 %).

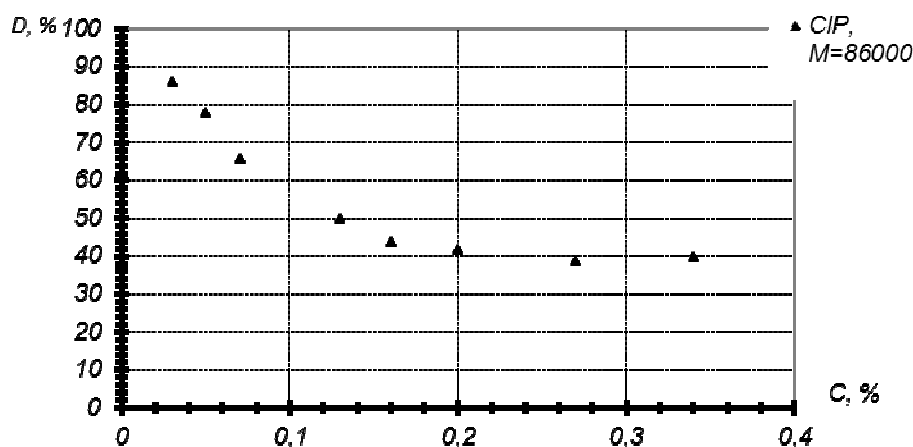
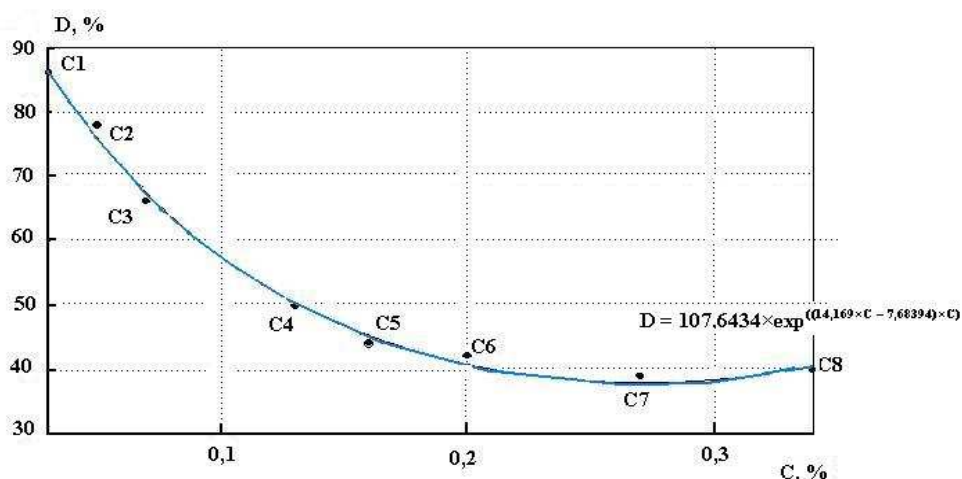


Рисунок 1 – Оптическая плотность промышленной воды при использовании полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы и концентрации

Аппроксимирующая функция, отражающая эту зависимость, имеет следующий вид (рисунок 2).

В результате анализа экспериментальных данных и полученного эмпирического уравнения регрессии зависимости величины оптической плотности промышленной воды при использовании полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы установлено, что увеличение молярной массы полиэлектролита повышает его флокулирующую способность. Это объясняется возможностью больших макромолекул адсорбировать большее количество частиц, содержащихся в дисперсии [7, 8, 9].



Полиэлектролит *CIP* с молекулярной массой $M = 86\ 000$

Рисунок 2 – Аппроксимирующие функции, отражающие зависимости величины оптической плотности промышленной воды от концентрации полиэлектролита *CIP* различной молекулярной массы

Дальнейшие исследования влияния концентрации полиэлектролита на качество очистки промышленной воды происходили для поликатионита молекулярной массой 86 000. Концентрация полиэлектролита изменялась в пределах от 0,04 % до 0,4 % весовых процентов, в расчете на сухое вещество. Время отстаивания воды до измерения показателя оптической плотности составляло также 2 часа.

Анализ полученных экспериментальных уравнений регрессии показал, что влияние концентрации полиэлектролита *CIP* на величину оптической плотности промышленной воды подчиняется также экспоненциальной закономерности.

Но, проводя дальнейший анализ, получаем, что в изменении величины оптической плотности промышленной воды наблюдается минимум, после достижения которого, при дальнейшем увеличении концентрации *CIP*, оптическая плотность промышленной воды также увеличивается. Это можно объяснить тем, что при увеличении концентрации полиэлектролита существенное значение приобретает ван-дерваальсово взаимодействие между макромолекулами. Такое взаимодействие превосходит кулоновское взаимодействие между одноимённо заряжёнными звеньями цепи, макромолекула приобретает клубкообразную форму, и эффективность полиэлектролита как флокулянта уменьшается. Это ещё раз подтверждает то, что конформация молекул полиэлектролитов в основном зависит от их концентрации.

Выводы. Наличие минимума в аппроксимирующей кривой позволяет сделать вывод о том, что существует такая концентрация полиэлектролита, при которой оптическая плотность промышленной во-

ды имеет наименьшее значение. При решении задачи установлено, что наиболее эффективная концентрация полиэлектролита *СІР* составляет 0,25 масс. %. При такой концентрации поликатионита образуются крупные хлопья, которые быстро выпадают в осадок. Сравнивая эффективность действия полиэлектролитов *NaP* и *СІР* установили, что преимущества полиэлектролита *СІР* по сравнению с полиакриламидом, заключаются в следующем:

- уменьшается расход минерального коагулянта (сульфат алюминия, сульфат железа);
- сокращается время отстаивания;
- снижается жесткость очищенной воды.

Оптимальное время отстаивания должно составлять 1,5–2 часа. С повышением мутности воды эффект действия полиэлектролитов увеличивается, т. к. усиливается процесс коагуляции, в результате которого крупные агрегаты при седиментации захватывают более мелкие, ускоряя процесс осветления. Степень осветления сточных вод при использовании *СІР* выше, чем у *NaP* или сульфата железа (II).

Флокулирующее действие *СІР* выше по сравнению с *NaP* по следующим причинам:

- поликатионит является монофункциональным и имеет основной характер;
- *СІР* способен диссоциировать в широком интервале рН среды;
- катионные водорастворимые полиэлектролиты обладают большой обменной емкостью и вязкостью, что обусловлено наличием хлорметильных групп;
- промышленные сточные воды в основном содержат отрицательно заряженные частицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Куренков, В.Ф. Полиакриламидные флокулянты / В.Ф. Куренков // Статьи Соросовского образовательного журнала в текстовом формате / Химия [Электронный ресурс]. – 1997. – Режим доступа: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/Stsoros/362.html>. – Дата доступа: 03.04.2005.

2. Новые экологически безопасные высокомолекулярные флокулянты – катионные полиэлектролиты / В. Н. Сюткин [и др.] // Химия растительного сырья. – 2000. – № 2. – С. 61-66.

3. Вейцер, Ю. И. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод / Ю. И. Вейцер, Д. М. Минц. – Москва : Стройиздат, 1984. – 202 с.

4. Юхновский, И. Р. Статистическая теория классических

равновесных систем / И. Р. Юхновский, М. Ф. Головки. – Киев : Наукова думка, 1980. – 372 с.

5. Платонов, А. П. Исследование осмотических и ионообменных процессов в растворах полиэлектролитов / А. П. Платонов, С. Г. Ковчур. – Витебск : УО «ВГТУ», 2005. – 117 с.

6. Khokhlov, A. R. On the collapse of weakly charged polyelectrolytes // J. Phys. A: Math. Gen, 1980. – V. 13. – P. 979-987.

7. Прогнозирование процесса водоподготовки на теплоэлектроцентралях с использованием полиэлектролитов / А.С. Ковчур [и др.] // Вестник учреждения образования «Витебский государственный технологический университет». – 2008. – Выпуск 14. – С. 159–163.

8. Новые коагулянты и флокулянты в процессах водоподготовки / А.С. Ковчур [и др.] // Вестник Витебского государственного технологического университета. – 2012. – Выпуск 23. – С. 102–107.

9. Дорожные строительные и лакокрасочные материалы: монография / А.С. Ковчур [и др.]; УО «ВГТУ». – Витебск, 2012. – 100 с.

УДК 504.064.47:628.386

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ВРЕМЕНИ СТАРЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПИГМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

Пигменты – это окрашенные дисперсные вещества, нерастворимые в дисперсионных средах и способные образовывать с пленкообразующим веществом защитное, декоративное или защитно-декоративное покрытие. Несмотря на успешную разработку новых светостойких органических пигментов, неорганические пигменты составляют важную группу материалов, отвечающих современным требованиям. Объемы производства и применения пигментов белого цвета составляют 70-80% от объема всех выпускаемых пигментов [1]. В настоящее время среди таких пигментов широкое применение нашли цинковые белила, литопон, фосфат цинка, диоксид титана.

Природные неорганические пигменты получают механической переработкой (измельчением, отмучиванием) горных пород, содержащих окрашенные минералы. Однако по разнообразию и яркости цвета природные пигменты значительно уступают искусственным неорганическим пигментам, производимым путем химической переработки минерального сырья, которое характеризуется высокой стоимо-

стью и ограниченными запасами. Кроме этого, необходимо отметить, что предприятия Республики Беларусь работают в основном на импортных пигментах (Литва, Германия, Россия, Польша, Малайзия).

В связи с этим в последнее время приоритетным направлением является разработка способов получения пигментов из отходов, в качестве которых могут выступать отработанные электролиты гальванического производства, содержащие в больших количествах ионы тяжелых металлов, обладающих хромофорными свойствами.

Объектом исследования в работе выступали отработанные хлораммонийные электролиты цинкования различных белорусских предприятий машиностроительной отрасли. Основными компонентами указанных электролитов являются хлорид цинка и хлорид аммония, а также блескообразующие добавки (таблица 1).

Все исследуемые электролиты характеризуются высоким содержанием ионов цинка, что позволяет рассматривать их в качестве сырьевого ресурса для производства цинк содержащих пигментов.

Таблица 1 – Составы исследуемых отработанных электролитов цинкования

Предприятие	Концентрация, г/л			pH
	Zn ²⁺	NH ₄ ⁺	Cl ⁻	
№1	32,5	85,77	166,3	5,2
№2	36,0	44,71	107,2	5,5
№3	17,5	91,72	58,9	5,8
№4	52,3	59,38	141,1	5,4

В последние годы широкое распространение получили фосфатные пигменты, механизм действия которых основан на образовании прочно связанных с поверхностью металла комплексных ингибиторов коррозии. Поэтому в качестве осадителя использовался насыщенный раствор фосфата натрия. Осаждение ионов цинка из исследуемых растворов отработанных электролитов проводили согласно предыдущим исследованиям [2]: соотношение осадителя PO₄³⁻ к осаждаемому катиону Zn²⁺ (моль экв.) N_{ос}/N_{кат}=1,6, последующее подкисление до pH=6,9-7,0, температура 20-25°C.

Свойства пигментов во многом определяются их кристаллическим строением и дисперсностью, которые влияют на цвет (белизну), маслосъемкость, укрупненность, твердость, плотность и другие характеристики материала. В свою очередь, на кристаллическое строение и дисперсность получаемых осадков оказывают влияние не только pH реакционной среды, химический состав и температура маточного раствора, но и продолжительность взаимодействия образовавшегося осадка с маточным раствором (старение осадка).

С целью установления влияния времени старения на структуру и свойства образующихся осадков была проведена серия экспериментов. Анализ структуры образцов, полученных из отработанного элек-

тролита цинкования предприятия № 1 при различном времени старения, проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии (рисунок 1).

Как видно из рисунка, вначале наблюдается образование агломератов без четко выраженной кристаллической структуры (без старения и при времени старения 15 минут). Вместе с тем, кристалличность является одной из важнейших характеристик пигментов, определяющих их свойства [3]. При дальнейшем увеличении времени старения (30 и 45 минут) происходит образование четко оформленных кристаллов вследствие совершенствования структуры и исчезновения дефектов в процессе перекристаллизации. Призматическая форма кристаллов подтверждает образование тетрагидрата фосфата цинка $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и цинк-аммоний фосфата $ZnNH_4PO_4$ орторомбической сингонии, что также согласуется с данными рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Средний размер кристаллов составляет 5-10 мкм, что соответствует требованиям к дисперсности пигментов, используемых в промышленности для изготовления красок общего назначения [4]. При последующем увеличении времени старения (1 час и более) происходит дальнейший рост кристаллов (до 25 мкм). Это связано с тем, что длительное пребывание частиц в контакте с маточным раствором приводит к росту крупных кристаллов за счет мелких.

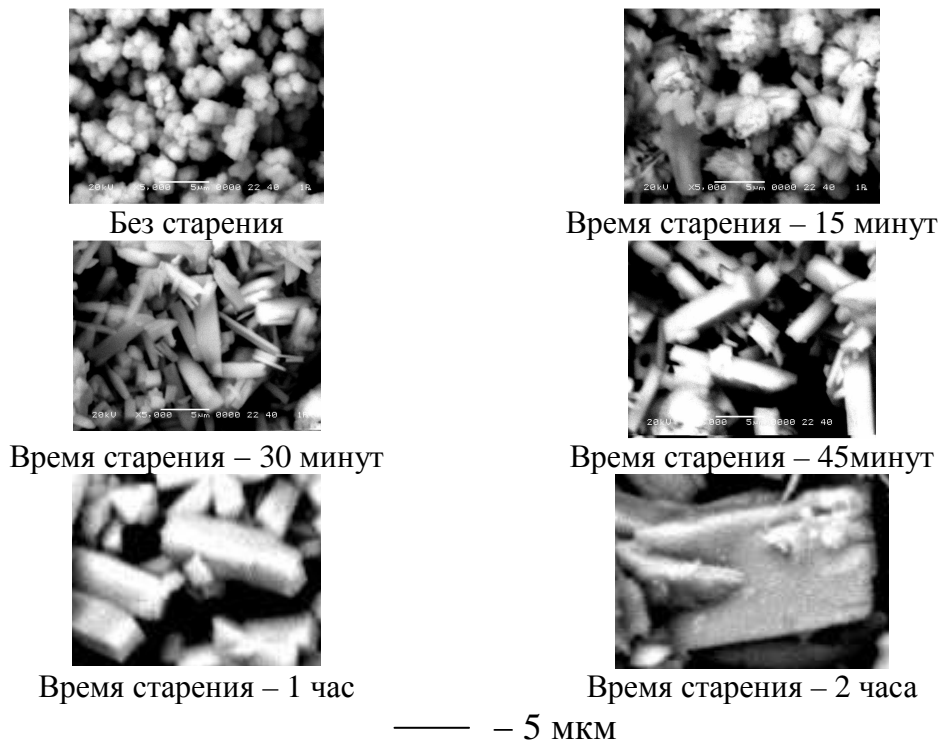


Рисунок 1 – Микрофотографии исследуемых образцов, полученных при различном времени старения

Дисперсность и кристаллическая структура пигмента, оказывают значительное влияние на его маслоспособность (таблица 2).

Таблица 2 – Влияние времени старения на маслоспособность полученных образцов

№	Время старения	Средний размер частиц, мкм	Маслоспособность, г/100 г пигмента	
			I рода	II рода
1	Без старения	4-5	68,2	96,1
2	15 мин	5-8	65,4	88,9
3	30 мин	5-10	55,8	77,5
4	45 мин	8-10	58,2	74,4
5	1 ч	10-15	80,6	83,7
6	2 ч	15-25	99,2	105,1

Аналогичные зависимости были установлены и для других образцов, полученных на основе отработанных электролитов цинкования предприятий машиностроительной отрасли Республики Беларусь (предприятия 2-4).

Таким образом, рекомендуемое время старения осадков при получении пигментов из отработанных хлораммонийных электролитов цинкования составляет 30-45 минут. При этом образуется осадок кристаллической структуры с размером частиц 5-10 мкм, который после промывки и сушки может использоваться в качестве белого антикоррозионного пигмента.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мартинкевич, А.А. Пигменты для современных лакокрасочных материалов / А.А. Мартинкевич, Н.Р. Прокопчук. Мн.: БГТУ, 2014.

3 Чепрасова В.И., Лиморенко П.С., Залыгина О.С. Исследование условий получения пигментов из отработанных электролитов цинкования, Материалы XIX международной научно-технической конференции „Технология-2016”, 22-23 апреля 2016 года, Восточноукраинский национальный университет им. В. Даля: Северодонецк, 2016. – С. 119-122.

4 Орлова, О.В. Технология лаков и красок / О.В. Орлова, Т.Н. Фомичева. М.: Химия, 1990.

5 Шинкарева, Е.В. Магнитные пигменты из отходов гальванических производств / Е.В. Шинкарева, В.Д. Кошевар, Ю.Г. Зонов. Материалы. Технологии. Инструменты, Т.14, №1, 2009, С.52-55.

Ю.Г. Янута, вед. науч. сотр., канд. техн. наук,
А.М. Абрамец, вед. науч. сотр., канд. техн. наук,
Е.А. Якута, стажер, мл. науч. сотр.
(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск)

**ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТОРФЯНОЙ ЗОЛЫ
ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ЗОЛЬНЫМ ОТХОДАМ
ОАО «ТБЗ УСЯЖ»**

Применение торфа в качестве топлива приводит к образованию зольных отходов. В зависимости от вида торфа, степени его метаморфизма, количество минеральных компонентов в нем варьируется в значительных пределах [1]. В настоящее время торфяная зола относится к III классу опасности, что вызывает необходимость в разработке способов ее переработки. Используемые в настоящее время подходы к переработки зольных отходов можно разделить на две группы. К первой группе относятся способы промышленной переработки золы. Отличительной особенностью методов отнесенных к этой группе является то, что первый этап включает сбор зольных отходов из мест их первичного накопления. Эти методы являются перспективными, однако требуют дополнительных затрат на транспортировку отхода к месту их переработки. В настоящее время в Республике данная группа методов переработки зольных отходов не нашла широкого применения. Ко второй группе методов относятся методы переработки, которые могут быть организованы в месте из образования. При этом может быть применен индивидуальный подход к разработке материала.

В качестве объекта исследования была использована торфяная зола ОАО «ТБЗ Усяж». На предприятии образуется два типа зол: подовая зола и зола уноса. Подовая зола представлена крупными спекшимися остеклованными агрегатами, использование которых в дальнейшем производства требует стадии дробления. Гранулометрический состав золы уноса ОАО «ТБЗ Усяж» определен по ГОСТ 2093-82. Подвижность катионов в золе изучали путем обработки золы водными растворами кислоты различной концентрации. Содержание катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} определяли титриметрически.

Одним из возможных направлений использования зольных отходов является создание на его основе мелиоративных материалов. С целью оценки эффективности материала в качестве мелиоранта использовали тест-культуру Ежи сборной (*Dactylis glomerata*), что связано с ее активным использованием для создания газонов как в виде монокультуры, так и в травосмесях.

Сложность в использовании золы обусловлена высокой ее ще-

лочностью. Несмотря на схожесть макроэлементного состава, свойства зольных остатков торфа значительно различаются. Если для золы ОАО «Житковичский торфобрикетный завод» рН водной суспензии составляет 10,05[2], то для золы ОАО «ТБЗ Усяж» данный показатель составляет 12,93. Высокое содержание в золе ОАО «ТБЗ Усяж» катионов Ca^{2+} создает предпосылки для ее использования в качестве компонентов для создания дорожных покрытий внутрихозяйственного назначения. Однако применения золы сталкивается с необходимостью ее нейтрализации, что приводит к необходимости дополнительных затрат на нейтрализующий компонент.

Наиболее простым способом является применение золы в качестве компонента мелиоративных материалов. Использование золы в этом направлении также связано с необходимостью ее нейтрализации. В качестве нейтрализующего материала может быть использован торф. В таблице 1 представлена динамика изменения реакции среды смеси торф : зола при различном их сочетании.

Таблица 1 - Динамика изменения рН среды модельных систем

Соотношение торф : зола, %	исх.	48 ч.	72 ч.	96 ч.	120 ч.	264 ч.	384 ч.	600 ч.	888 ч.
100:0	6,74	6,73	6,73	6,68	6,75	6,74	6,76	6,73	6,74
70:30	10,55	10,42	10,38	10,38	10,34	9,84	9,44	9,4	9,34
50:50	12,4	12,16	12,18	12,18	12,08	11,94	11,67	11,6	11,53
30:70	12,32	12,29	12,18	12,17	12,12	12,13	11,99	11,91	11,92
0:100	12,92	12,94	12,98	12,92	12,86	12,91	12,91	12,88	12,87

Как следует из таблицы 1, установление равновесия является динамическим процессом. В этом случае, кроме соотношения торф:зола для установления равновесия важным является и влажность смеси и гранулометрический состав. В исследованиях по разработке мелиоранта использована торфяная зола с размером частиц менее 2 мм. При создании таких материалов, гранулометрические свойства материала важны, что предполагает необходимость в стадии сепарации или сепарации и дробления золы. Уменьшение размеров частиц приводит к росту подвижности катионов Ca^{2+} , Mg^{2+} . Данный факт может быть использован для снижения подвижности гуминовых соединений в мелиоранте за счет их связывания в труднорастворимые комплексы.

В таблице 2 приведены результаты вегетационных испытаний модельных смесей мелиоранта.

Таблица 2 - Результаты вегетационных испытаний модельных смесей

Соотношение торф:зола, %	Количество всходов, шт	Масса вегетативной части, г
100:0	127	0,931
70:30	123	0,6711
50:50	151	0,9699
30:70	163	1,1363
0:100	72	0,3508

Исходя из данных табл. 2 видно, что оптимальный интервал соотношений торф:зола при разработке мелиоративных материалов от 50:50 до 30:70. При разработке состава мелиоранта следует принимать во внимание особенности используемых травосмесей при последующем озеленении. В некоторых случаях введения торфа в качестве раскислителя недостаточно, и требует дополнительного введения материала-раскислителя.

Полученные данные положены в основу разработки нормативно-технической документации на мелиорант почв торфо-зольный технический. Проведены токсиколого-гигиенические испытания разработанного материала показавшие, что он относится к IV классу опасности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лиштван, И.И. Основные свойства торфа и методы их определения / И.И. Лиштван, Н.Т. Король. – Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
2. Использование торфяной золы при получении мелиоративных препаратов Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Першай Н.С. / Ресурсо- и энергосберегающие технологии и оборудование, экологически безопасные технологии: материалы Междунар. науч-техн. конф. в 2 томах, Том 2, Минск, 26 - 28 ноября 2014 г. / Мин-во образования Республики Беларусь, УО «Белорус. гос. технол. ун-т» ; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск: БГТУ, 2014.– С. 369-372.

УДК 628.316.12:661.183.6

Е.Г. Сапон, асп., sapon@belstu.by
В.Н. Марцунь, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

МЕХАНИЗМ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНЫМ ШЛАКОМ

Одним из вариантов ограничения поступления фосфатов в водные объекты является очистка сточных вод с применением сорбционных материалов с высоким потенциалом удаления фосфора (ПУФ). По

классификации предложенной Кукареллой и Ренманом за высокое и очень высокое значение ПУФ принята сорбционная емкость более 1 мгР/г и 10 мгР/г соответственно [1]. Материалы должны обладать следующими свойствами: быть доступными и недорогими, и обеспечивать фиксацию фосфора в биологически доступной форме. Исследования по использованию сорбционных материалов для очистки сточных вод от фосфатов проводятся начиная с 70-х годов прошлого столетия, к настоящему времени исследовано более тридцати видов материалов [1].

Невысокие капитальные и эксплуатационные затраты делают использование фильтрации сточных вод через слой сорбента весьма привлекательным для малых и локальных очистных сооружений, обслуживающих частные дома, гостиницы, базы отдыха, малые населенные пункты, производительность которых в пересчете на эквивалентное население не превышает 2000.

Среди испытанных в лабораторных и производственных условиях материалов с высоким ПУФ наибольшее количество кальцийсодержащих, обеспечивающих эффективное удаление фосфатов при значении $pH > 7$ [2]. К ним относится электросталеплавильный шлак (ЭШ) – крупнотоннажный отход металлургического производства, образующимся при выплавке стали в электродуговых сталеплавильных печах. По химическому составу ЭШ представляет собой многофазный минерально-сырьевой материал, состоящий из оксидов кальция, магния, железа, алюминия, марганца и кремния [3]. Особенностью ЭШ является то, что его физико-химические и минералогические свойства сильно зависят от условий производства. Традиционно он применяется в дорожном строительстве и производстве строительных материалов [3].

Обоснование и выбор оптимальных технологических параметров применения ЭШ для очистки сточных вод должны основываться на глубоком понимании особенностей механизма, лежащего в основе удаления фосфатов. ЭШ нельзя в полной мере характеризовать как сорбент, обеспечивающий с определенным набором характерных для этих материалов свойств (пористость, сорбционная емкость), информация о которых позволяет выбирать оборудование и условия проведения процесса очистки. Механизм извлечения фосфатов ЭШ достаточно сложен и не укладывается в рамки обычной сорбции. Предполагается, что удаление фосфатов шлаком может протекать несколькими путями. Фосфаты могут адсорбироваться гидроксидами металлов на поверхности шлака в результате хемосорбции. Помимо этого, кальций, содержащийся в составе шлака, способен переходить в раствор и

образовывать с фосфатами труднорастворимые соединения, которые задерживаются в слое загрузки. В результате химических реакций могут образовываться гидроксилapatит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), трикальций-фосфат ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), октакальцийфосфат ($\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$), и брусшит $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [2].

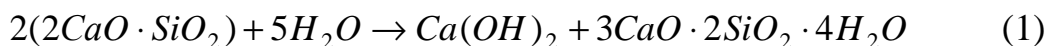
Цель данной работы – определить основной механизм удаления фосфатов ЭШ.

В качестве объекта исследования использовали ЭШ фракцией 5-10 мм, которая, по мнению авторов [1, 4], наиболее пригодна для загрузки фильтров. Шлак для исследований был любезно предоставлен производственным унитарным предприятием «БМЗ-Экосервис».

Количественная характеристика состава водной фазы, контактировавшей со шлаком, позволяет судить о процессах, протекающих в результате данного контакта. Определив изменения концентраций фосфатов и кальция, можно оценить в какой степени преобладает тот или иной механизм удаления фосфатов. В таблице 1 представлены характеристики растворов фосфатов, исходной дистиллированной воды и воды, взаимодействовавшей со шлаком. Концентрацию кальция определяли титрованием ЭДТА, фосфаты – фотометрией с молибдатом аммония, рН – потенциометрией, проводимость – кондуктометром Thermo Scientific Orion Star A112.

Снижение концентрации фосфатов в растворе непосредственно контактирующим с ЭШ составило 42,7%, соответствующий этому ПУФ – 0,36 мг /г. В тоже время, вымачивание ЭШ в дистиллированной воде привело к увеличению степени очистки до 60,9%, и росту ПУФ до 0,5 мг Р/г. Отметим также, что в этом случае наблюдается снижение в концентрации растворенного кальция. Это может свидетельствовать о том, что именно кальций, перешедший в раствор, играет ключевую роль в удалении фосфатов.

Как видно из данных таблицы 1, при контакте шлака с дистиллированной водой, солесодержание, характеризуемое проводимостью, возрастает более чем в 10 раз. Растет концентрация кальция и одновременно рН – это объясняется гидратацией и растворением компонентов ЭШ с поверхности. Химические реакции при гидратация шлака аналогичны тем, что лежат в основе гидратации силикатов кальция портландцемента, и описываются схемой (1):



Гидратация силикатов кальция приводит к образованию гидроксида кальция и соответственно повышению щелочности раствора. Растворенный в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$ вступает в химическую реакцию с фос-

фатами образуя малорастворимые соединения. Для того чтобы оценить, какая доля фосфатов может быть удалена в данном случае, в воду, контактировавшую с ЭШ, дозировали фосфаты. В результате образовывался осадок, который отфильтровывали на мембранном фильтре с размерами пор 0,2 мкм. В составе фильтрата зафиксирован рост солесодержания, связанный с добавлением раствора фосфатов. Вместе с тем в воде, наблюдалось снижение рН и количества растворенных фосфатов и кальция, что обусловлено образованием труднорастворимых соединений по уравнениям:

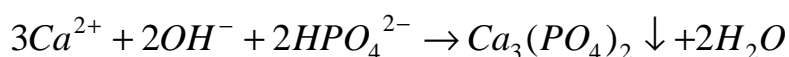
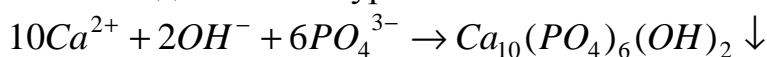


Таблица 1 – Характеристики состава жидкой фазы растворов контактирующих с ЭШ

Наименование	Проводимость, ррт NaCl	рН	Ca, ммоль-экв/дм ³	Фосфаты, мгР/л	Степень очистки от фосфатов, %
Раствор фосфатов	20 ± 4	5,3 ± 0,1	–	8,0 ± 0,2	–
Раствор фосфатов после контакта с ЭШ	80,6 ± 4,8	10,3 ± 0,06	14,3 ± 0,7	0,53 ± 0,11	93,2 ± 1,4
Дистиллированная вода	5 ± 2	5,1 ± 0,2	–	–	–
Дистиллированная вода после контакта с ЭШ	94,6 ± 4,6	10,62 ± 0,03	21 ± 1,92	–	–
Фильтрат после контакта с фосфатами	63,4 ± 3,3	9,6 ± 0,08	10,8 ± 0,7	2,47 ± 0,24	68,3 ± 3,1

Как указано выше, соотнеся степени очистки раствора фосфатов и фильтрата, после контакта с фосфатами, мы определим долю вносимую данным механизмом в общий ПУФ. Таким образом, доля химического осаждения в механизме составляет $(68,3/93,62) \cdot 100\% = 73,3\%$. Это позволяет сделать вывод о том, что в условиях эксперимента преобладающим механизмом удаления фосфатов является химическое осаждение. Полученные данные полностью подтверждают предположение о том, что ЭШ является источником гидроксида кальция, который в растворе способен образовывать труднорастворимые соединения с фосфатами [4].

Механизм включает последовательное протекание следующих стадии: переход в водную фазу ионов кальция в результате растворения (гидратации) компонентов ЭШ, химическое взаимодействие фос-

фатов с катионами кальция с образованием труднорастворимых соединений, образование зародышей твердой фазы, их агрегацию и осаждение.

Таким образом, установлено, что основным механизмом удаления фосфатов ЭШ является образование малорастворимых фосфатов кальция в жидкой фазе и их последующее осаждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cucarella, V., Renman, G., Phosphorus sorption capacity of filter materials used for on-site wastewater treatment determined in batch experiments. A comparative study. *Journal of Environmental Quality* 38 (2) (2009), P. 381-392.

2. Filter materials for phosphorus removal from wastewater in treatment wetlands - A review. C. Vohla, M. Kõiv, H. J. Bavor, F. Chazarenc, Ü. Mander *Ecological Engineering* 37 (2011) P. 70–89 doi:10.1016/j.ecoleng.2009.08.003

3. Панковец А. И., Мироевский С. В. Утилизация электросталеплавильных шлаков // *Литьё и металлургия*. – 2013. – №. 1 (69). – С. 26–27.

4. Phosphorus Saturation Potential: A Parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems. Drizo, A., Y. Comeau, C. Forget and R. Chapuis *Environmental Science and Technology* 36(21) (2002): P. 4642-4648.

УДК 628.161

Л.А. Шибека, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);
С.А. Антухевич, инж.

(ОАО «Управляющая компания холдинга «Белорусские обои»
филиал «Добрушская бумажная фабрика «Герой труда», г. Добруш)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИОНООБМЕННЫХ СМОЛ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ ЖЕЛЕЗА

Качество природных вод оказывает влияние практически на все сферы жизнедеятельности человека: производственную, сельскохозяйственную, бытовую. Особенностью состава подземных вод Республики Беларусь является повышенное содержание железа и марганца, что обусловлено природными факторами. Наиболее актуальной является проблема загрязнения подземных вод соединениями железа для Брестской области [1].

Железо в природных водах может находиться в ионной, коллоидной и грубодисперсной формах. В воде природных водоемов железо находится обычно в форме органоминеральных коллоидных ком-

плексов (чаще всего, в виде гуминовокислого железа), тонкодисперсной взвеси гидроксида железа или в виде сульфата двухвалентного железа.

Присутствие соединений железа в природных водах обусловлено как природными (например, за счет процессов растворения природных минералов), так и антропогенными факторами (сброс сточных вод предприятий металлообрабатывающей, машиностроительной и других отраслей промышленности). Концентрация соединений железа в природных водах изменяется в широком диапазоне и может составлять от десятых долей миллиграмма в 1 дм³ (воды рек и озер) до нескольких десятков миллиграмм (в подземных водах).

Очистка природной воды от соединений железа – наиболее распространенная задача, стоящая перед станциями водоподготовки. При всей кажущейся простоте проблемы и разнообразии способов очистки воды от соединений железа, решение этой задачи является непростым и актуальным.

В настоящее время наибольшее распространение получили химические, механические и физико-химические методы очистки вод от соединений железа. Основным способом очистки природных вод является окисление и перевод двухвалентного железа в форму нерастворимого трехвалентного железа с последующим удалением образовавшейся взвеси с помощью механических методов (фильтрования или отстаивания). Особенностью данного подхода к очистке природных вод является низкая эффективность очистки воды в отношении органического железа (в первую очередь, гуминовокислого железа).

Целью работы является поиск новых материалов для очистки природных вод от соединений железа.

В качестве объектов исследований выступал отработанный анионит марки АВ-17-8 и неотработанные иониты: катионит марки КУ-2-8 и анионит марки АВ-17-8. Отработанные ионообменные смолы являются отходами, образующимися при водоподготовке на промышленных и теплоэнергетических предприятиях. Согласно классификатора отходов Республики Беларусь [2], отработанные иониты относятся к группе VI «Отходы пластмасс, резиносодержащие отходы», подгруппе А «Затвердевшие отходы пластмасс»: ионообменная смола отработанная марки АВ-17 (код 5712402) – 3 класс опасности.

Исследование проводили на модельных растворах в диапазоне концентраций железа 10-180 мг/дм³. Концентрацию ионов железа (III) определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой. Фотоколориметрическое определение содержания железа основано на образовании окрашенных комплексов железа с сульфоса-

лициловой кислотой [3].

В работе проведены исследования по оценке возможности удаления гуминсодержащих комплексов железа с использованием отработанного анионита. Вначале отработанный анионит подвергали обработке гуминовыми веществами (ГВ) и оценивали способность полученного материала извлекать соединения железа из воды. Полученные результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Коэффициенты извлечения ионов железа отработанными анионитами

Начальная концентрация Fe^{3+} в растворе, мг/дм ³	Коэффициент извлечения ионов железа, мг-экв/г			
	анионит	анионит, обработанный гуминовыми веществами	измельченный анионит	измельченный анионит, обработанный гуминовыми веществами
10	0,06	0,06	0,02	0,05
20	0,13	0,13	0,12	0,13
40	0,26	0,26	0,17	0,22
60	0,38	0,38	0,36	0,37
80	0,51	0,49	0,47	0,48
90	0,58	0,55	0,45	0,51
100	0,63	0,63	0,57	0,64
150	0,98	0,97	0,92	0,97
180	1,18	1,15	0,90	1,02

Установлено, что отработанный анионит, обработанный гуминовыми веществами, и необработанный отработанный анионит практически в равной степени извлекают ионы железа (разница в коэффициентах извлечения ионов железа данными материалами составляет не более 0,03 мг-экв/г). Это, вероятно, обусловлено большими размерами макромолекул гуминовых веществ и невозможностью их, в значительном количестве, закрепиться на матрице отработанного анионита. Для большего насыщения и связывания анионита с гуминовыми веществами, провели измельчение отработанного анионита (до частиц размером менее 1 мм) и далее повторили эксперимент.

Исследования показали (таблица 1), что обработанный гуминовыми веществами отработанный измельченный анионит способен извлекать ионы железа из воды больше (на 0,01-0,12 мг-экв/г в зависимости от исходной концентрации ионов железа в растворе), чем необработанный анионит. Полученные результаты свидетельствуют о возможности использовать измельченные отработанные аниониты в процессах очистки природных вод от гуминсодержащих соединений железа.

В работе также проводились исследование процессов извлечения ионов железа из воды измельченными ионитами: использовались измельченный анионит (А) и катионит (К), а также их смесь при массовом соотношении А:К=1:4. Установлено, что максимальный коэффициент извлечения данной смесью материалов ионов железа из раствора в 6,75 раз больше, чем у измельченного анионита и в 1,26 раз – чем у измельченного катионита. Высокие значения коэффициента извлечения, вероятно, обусловлены способностью измельченных частиц катионита и анионита в растворе образовывать полиэлектролитный комплекс с ионами железа.

Таким образом, измельченные отработанные и неотработанные ионообменные смолы могут найти применение в процессах очистки природных вод от соединений железа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень. 2013 год./Под ред. В.Ф. Логинова. – Минск, 2014. – 364 с.

2. 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. от 07.03.2012 г. №8) – 94 с.

3. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студ./А.В. Лихачева, Л.А. Шибeka. – Минск: БГТУ, 2011. – 204 с.

УДК 667.26+502.174.1+628.54

В.А. Ашуйко, канд. хим. наук, доц.;
Н.П. Иванова, канд. хим. наук, доц.;
И.Н. Кандидатова, канд. хим. наук, ассист.;
О.И. Салычиц, канд. хим. наук, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ПИГМЕНТЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

В последние годы особую актуальность приобрела проблема коррозионного разрушения металлов. Наиболее простым и доступным способом антикоррозионной защиты является нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных покрытий (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.), важной составной частью которых являются неорганические ингибирующие пигменты, не только

обеспечивающие цветность, но и замедляющие или предотвращающие процесс коррозии.

Проведены синтез и исследование коррозионной устойчивости неорганических антикоррозионных пигментов, содержащих фосфаты переходных металлов (Mn (II), Fe (II), Ni, Co (II), Cr (III), Cu (II), Zn). Синтез фосфатов ($Mn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$) осуществляли с использованием известных и разработанных лабораторных методик путем их осаждения из растворов солей соответствующих переходных металлов раствором осадителя. Приготовление композиций пигментов, включающих фосфаты переходных металлов ($Mn_3(PO_4)_2$, $Fe_3(PO_4)_2$, $Ni_3(PO_4)_2$, $Co_3(PO_4)_2$, $CrPO_4$, $Cu_3(PO_4)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$) и оксид цинка, с содержанием фосфатной составляющей 35–45 мас.%, осуществляли путем смешения индивидуальных веществ в соответствии с заданной рецептурой. Составляющие пигментной части измельчали на вибрационной центробежно-шаровой мельнице до определенного зернового состава (размер частиц 40–80 мкм) и взвешивали. Смесь взвешенных компонентов подвергали совместному сухому помолу в лабораторной одностаканной планетарной мельнице фирмы «FRITSCH» до остатка на сите с сеткой №006 – 1–2%.

Определены физико-химические свойства синтезированных композиций пигментов: растворимость в воде, маслосмолность I и II рода, pH водной вытяжки. Композиции синтезированных пигментов светло-серого, бурого, светло-бирюзового, зеленого и голубого цветов обладают невысокой маслосмолностью I ($(15,0 \pm 0,5 - 48,0 \pm 1,0)$ г/100 г пигмента) и II рода ($(59,0 \pm 0,5 - 125,0 \pm 2,0)$ г/100 г пигмента). pH водных вытяжек пигментов составил 6,9–7,9.

На основе разработанных составов пигментов изготовлены образцы грунтовок [1]. Противокоррозионную эффективность полученных покрытий исследовали электрохимическим методом по анодной поляризации стали с одно- и двухслойным покрытием (системы «металл – покрытие») в 3%-ом растворе хлорида натрия [1]. Количественно действие пигментов-ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым K_m (мг/м²·ч) и глубинным П (мкм/год) показателями, величиной защитного эффекта Z (%) и коэффициентом защитного действия γ [1]. Минимальный ток коррозии стальных образцов с однослойным грунтовочным покрытием толщиной 18 ± 6 мкм в среде раствора хлорида натрия и максимальная эффективность ингибирования среди исследованных композиций пигментов отмечены для составов, содержащих фосфаты никеля, марганца (II) и железа (II). По значению глубинного показателя коррозии

П (мкм/год), пользуясь десятибалльной шкалой [2], проведена оценка коррозионной стойкости металла с покрытием, содержащим синтезированные пигменты. Согласно представленной классификации [2] покрытие, содержащее фосфат никеля, относится к совершенно стойким (глубинный показатель коррозии менее 1 мкм/год).

Проведенные исследования обуславливают целесообразность использования фосфатсодержащих пигментов в комплексе с другими соединениями переходных металлов в составе лакокрасочных покрытий в качестве эффективного средства противокоррозионной защиты металлов. Однако достаточно высокая стоимость синтеза труднорастворимых фосфатов путем их осаждения из растворов дорогостоящих солей переходных металлов может привести к повышению себестоимости лакокрасочных материалов, производимых отечественными предприятиями. В связи с этим проведены системные исследования возможности использования отходов растворов электролитов гальванических производств в качестве исходных компонентов для синтеза пигментов, содержащих фосфаты переходных металлов, что одновременно позволит избежать загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, а также вернуть в производство ценные вещества и соединения.

В качестве объектов изучения были использованы отработанные электролиты никелирования, хромирования, меднения и цинкования действующих промышленных предприятий Республики Беларусь (ОАО «Минский тракторный завод», ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения»). Была изучена возможность использования растворов обезжиривания, применяемых на предприятиях при подготовке поверхности стальных изделий для нанесения покрытий, в качестве осадителя для получения фосфатов никеля и хрома (III).

С целью определения примесей, занесенных в электролит в ходе технологических операций, методом элементного анализа с использованием системы электронного зондового энергодисперсного рентгено-флуоресцентного анализатора марки JED 22-01 определяли состав конденсированной фазы, полученной упариванием исходных отработанных электролитов, а также состав полученных осадков. После определения исходного содержания ионов никеля, хрома (III), меди (II), цинка в отработанных растворах электролитов из них планировалось получить следующие фосфатсодержащие пигменты: фосфат никеля, фосфат хрома (III), фосфат и пирофосфат цинка, а также фосфат меди (II). Для определения состава синтезированных образцов использовали рентгенофазовый анализ (РФА), который

проводили с использованием CuK_α -излучения в диапазоне углов 2Θ $20\text{--}80^\circ$ на рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия). Для идентификации соединений использовали данные картотеки международного центра дифракционных данных (ICDD JCPDS). Согласно результатам РФА высушенный образец осадка, обозначенного как «фосфат никеля», является однофазным и представляет собой гидрат $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, который после прокаливания дегидратируется до безводного ортофосфата никеля [3]. В состав пигмента, полученного из отработанного электролита хромирования и обозначенного как «фосфат хрома (III)», помимо основной фазы CrPO_4 входит также незначительное количество (до 5%) примесей ($\text{Cr}_2(\text{SiO}_3)_3$). Образец «пирофосфат цинка» содержал только фазу $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, а «фосфат цинка» представлял собой смесь метафосфата цинка $\text{Zn}_2(\text{PO}_3)_4$ (основная фаза), пирофосфата $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и ортофосфата $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ [4]. Образец «фосфат меди» также являлся неоднородным и представлял собой смесь фосфатов меди (II), в которой основной фазой был ортофосфат $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ [5].

Согласно результатам исследований технико-физические свойства (маслоемкость, pH водной вытяжки и водорастворимость) все полученные образцы удовлетворяют требованиям, предъявляемым к пигментам для защитных лакокрасочных покрытий.

Таблица – Коррозионные показатели стали с грунтовочным покрытием

Образец	Ток коррозии, мкА/см ²	Скорость коррозии		Защитный эффект Z, %
		Весовой показатель K_m , мг/м ² ·ч	Глубинный показатель П, мкм/год	
Пирофосфат цинка	0,8710	0,9090	1,01	–
	0,0467	0,0488	0,0540	85,2±0,2
Ортофосфат цинка	0,0304	0,0318	0,0354	86,2±0,4
	0,0109	0,0114	0,0129	93,4±0,3
Сталь	5,6230	59,00	65,00	–

Антикоррозионные свойства фосфатсодержащих пигментов, полученных из отработанных растворов промышленных электролитов, были исследованы по методикам, аналогичным описанным выше. В таблице представлены коррозионные показатели стали с одно- и двухслойным грунтовочным покрытием на основе полученных фосфатов цинка. Покрытия, содержащие фосфаты цинка и никеля относятся к совершенно стойким (П менее 1 мкм/год) [2]. К весьма стойким [2] относят покрытия, содержащие фосфаты хрома (III) и меди (II).

Минимальный ток коррозии стальных образцов с однослойным грунтовочным покрытием толщиной 16 ± 8 мкм в среде раствора

хлорида натрия и максимальная эффективность ингибирования среди исследованных пигментов отмечены для образцов, содержащих фосфаты никеля, цинка, хрома (III), меди (II), которые благодаря своей высокой комплексообразующей способности являются хорошими анодными ингибиторами коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антикоррозионные неорганические пигменты на основе фосфатов переходных металлов / В.А. Ашуйко, Н.П. Иванова, О.И. Салычиц, О.С. Волынец // Материалы 3-го Респуб. научно-технич. семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий», Минск, 5–6 декабря 2013 г. – Минск, 2013. – С. 108–111.

2. Иванова, Н.П. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум / Н.П. Иванова, И.М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2007. – 94 с.

3. Ашуйко, В.А. Получение никельсодержащих пигментов осаждением из отработанных электролитов никелирования / В.А. Ашуйко, И.Н. Кандидатова, Л.Н. Новикова // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2015. – № 3. – С. 127–131.

4. Изучение антикоррозионных свойств малорастворимых соединений цинка, выделенных из отработанных растворов гальванических производств / И.Н. Кандидатова, Н.П. Иванова, Л.Н. Новикова, В.А. Ашуйко // Труды БГТУ. Химия и технология неорган. в-в. – 2016. – № 3. – С. 69–73.

5. Получение окрашенных соединений меди из отработанных электролитов меднения и изучение возможности их использования в качестве антикоррозионных пигментов / В.А. Ашуйко, Н.Е. Акулич Н.П. Иванова, И.Н. Кандидатова // Свиридовские чтения; сб. ст. / БГУ; редкол.: О.А. Ивашкевич [и др.] – Минск, 2016. – Вып. 12. – С. 40–46.

УДК 628.38 + 504.064.4: 579.63

О.И. Матус (РУП ЖКХ, г. Сморгонь);

А.В. Игнатенко, доц., канд. биол. наук (БГТУ, г. Минск)

МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Обеззараживание является одним из ключевых процессов обработки осадков сточных вод (ОСВ), позволяющим обеспечить их безопасность по санитарно-бактериологическим, паразитологическим показателям и возможность дальнейшего применения в качестве удобрений [1].

Существующие методы контроля эффективности обеззараживания ОСВ отличаются повышенной длительностью и трудоемкостью, что вызывает необходимость их совершенствования.

Целью данной работы является разработка экспресс-метода контроля обеззараживания и безопасности ОСВ.

В работе использовали ОСВ очистных сооружений РУП «ЖКХ» г. Сморгони. Анализ микробиологических и паразитологических показателей выполняли в лаборатории очистных сооружений г. Сморгони. Биокалориметрические измерения проводили на кафедре биотехнологии и биоэкологии БГТУ.

Санитарно микробиологические и паразитологические исследования осадков осуществляли в соответствии с МУК 4.2.1884-04 [2]. Анализировали содержание в осадках яиц гельминтов (ЯГ) по методу Романенко Н.А. [3], общее количество мезофильных аэробных и факультативно анаэробных микроорганизмов (КМАФАнМ), общее количество колиформных (КБ) и термотолерантных колиформных бактерий (ТКБ) методом посева в агаризованные питательные среды [2].

Для паразитологических исследований ОСВ влажностью 99–97% предварительно обезвоживали центрифугированием 5 мин при 1000 об./мин. Надосадочную жидкость сливали и промывали осадок дистиллированной водой 2 раза и один раз 3%-ным раствором щелочи. После промывания к осадку добавляли 3–5 г чистого песка, тщательно перемешивали и анализировали на ЯГ [3].

Для санитарно-микробиологических исследований использовали метод десятикратных разведений образцов в лактозопептонной среде. Посевы инкубировали 24 ч в термостате при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$. Из образцов, где было отмечено помутнение, образование кислоты и газа, проводили высев на среды Эндо. Посевы инкубировали при $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 16–18 ч и подсчитывали число лактозо (+) колоний. Для идентификации бактерий готовили фиксированные мазки и проводили их микроскопирование, окрашивание по Граму, проверку на оксидазный тест. При оксидазо (+) результате теста вычисляли наиболее вероятное число КБ и ТКБ.

Химическую обработку ОСВ осуществляли с помощью негашеной извести. Для этого к массе ОСВ влажностью 95–96% добавляли 15% CaO, выдерживали в течение 0,5–1 ч.

СВЧ деконтаминацию ОСВ проводили в закрытой емкости в СВЧ печи Samsung CE935GR при $f = 2450$ МГц, $P = 180\text{--}900$ Вт, $t = 0\text{--}2$ мин, контролируя температуру ОСВ после СВЧ обработки.

Контроль за степенью обеззараживания ОСВ проводили высеvom разведений образцов на стерильные питательные среды, с после-

дующим культивированием микроорганизмов в термостате при 30⁰С в течение 3 сут., а также биокалориметрическим методом.

Биокалориметрические измерения ОСВ проводили с помощью микрокалориметра МКМ-Ц [4]. Образцы ОСВ (m = 1 г) заправляли в рабочую ячейку микрокалориметра и измеряли мощность тепловыделения микроорганизмов в стационарном режиме при 30⁰С.

Эффективность обеззараживания ОСВ определяли по формуле:

$$\mathcal{E} = \left(1 - \frac{P_t}{P_0} \right) \cdot 100 \% , \quad (1)$$

где P₀, P_t – показатели содержания или мощности тепловыделения микроорганизмов до и после обеззараживания, соответственно.

Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Основная задача санитарно-микробиологического и паразитологического исследований на водоочистных сооружениях – проверка эффективности очистки и обеззараживания сточных вод (СВ) и ОСВ. Для этого определяют показатели: КМАФАнМ, КБ и ТКБ [2, 3].

Результаты санитарно-микробиологического анализа ОСВ очистных сооружений г. Сморгони приведены в табл. 1.

Таблица 1 - Санитарно-микробиологический анализ ОСВ г. Сморгони

Степень разведений для посева	Рост на лактозопептонной среде	Рост на среде Эндо	Оксидазный тест	Рост на среде с лактозой		Средние значения показателей, КОЕ/г	
				37 ⁰ С	44 ⁰ С	КБ	ТКБ
0,1	+	+	+	+	+	7000±500	2400±300
0,01	+	+	+	+	+		
0,001	+	+	+	+	-		
0,0001	+	-	-	-	-		

Примечание: (+,-) – наличие и отсутствие роста и цветной реакции

Показатели КБ и ТКБ характеризуют степень фекального загрязнения СВ и ОСВ и обладают индикаторной надежностью в отношении возбудителей бактериальных кишечных инфекций. К преимуществам оценки КБ, ТКБ относится также постоянное выделение их в окружающую среду в больших количествах, относительная простота выявления и стабильность биохимических признаков. Вместе с тем, методы контроля безопасности СВ и ОСВ длительны, трудоемки и требуют большого расхода вспомогательных материалов и дополнительного оборудования. Длительность контроля безопасности СВ и ОСВ по микробиологическим показателям составляет 3-е сут, по показателю содержания ЯГ 4–6 ч. В этой связи актуален поиск более

эффективных методов анализа их безопасности.

Для проверки возможности использования биокалориметрии для контроля обеззараживания и микробиологической безопасности ОСВ была изучена кинетика тепловыделения микроорганизмов при химической и физической обработке ОСВ (рис. 1).

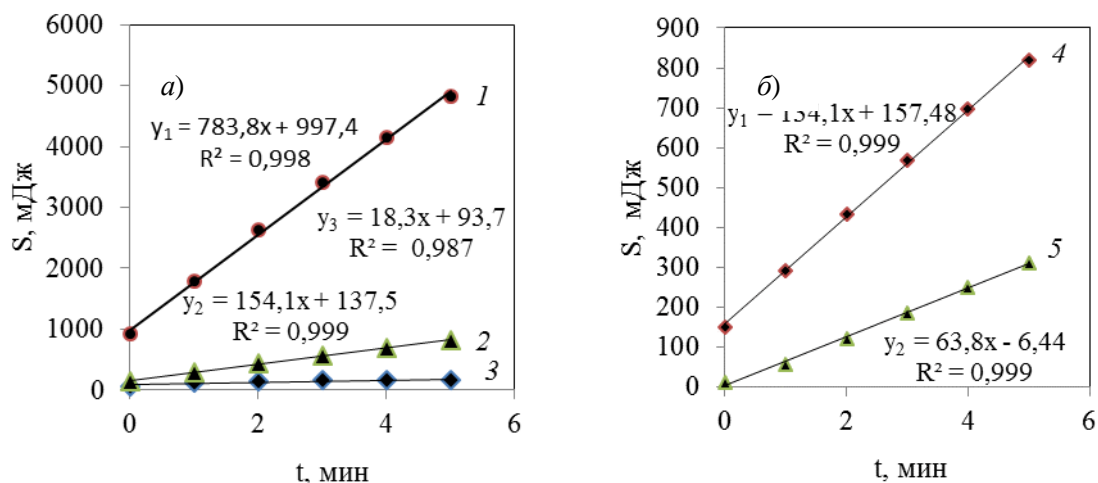


Рисунок 1 – Кинетика тепловыделения микроорганизмов в осадках сточных вод: а) 1 – без обработки; 2, 3 – СВЧ (P = 9 кВт/кг, t = 30 с и 60 с); б) 4 – CaO (15%, t = 30 мин), 5 – СВЧ (6 кВт/кг, 60 с).

Как видно из рисунка 1 а, б, после химической и СВЧ обработки мощность тепловыделения клеток в ОСВ значительно снижается, что указывает на их гибель.

Эффективность обеззараживания ОСВ по данным биокалориметрии составила для 15% CaO $\Xi = 82,8 \pm 3,0\%$, а для СВЧ (6 кВт/кг, 1 мин) – $91,8 \pm 2,4\%$. При увеличении удельной мощности СВЧ излучения до 9 кВт/кг – $\Xi = 97,7 \pm 2,8\%$.

В табл. 2 приведены результаты оценки показателей КМАФАнМ, ЯГ в ОСВ очистных сооружений г. Сморгони до и после СВЧ обработки по данным арбитражных методов и метода биокалориметрии.

Паразитологическим критерием оценки эффективности обеззараживания ОСВ является гибель ЯГ, достигаемая при 70°C. При СВЧ обработке 0,01 кВт·ч/кг температура нагрева ОСВ составляла 82°C, что обеспечивало полную гибель ЯГ и снижение КМАФАнМ на 79,8% по данным метода посева и на 82,1% по результатам биокалориметрии. Показания КМАФАнМ и биокалориметрии хорошо коррелируют между собой. Учитывая более высокую устойчивость КМАФАнМ к термообработке по сравнению с ЯГ, это позволяет контролировать безопасность ОСВ методом биокалориметрии и сократить длительность анализов с 3-х сут. до 30 мин.

**Таблица 2 - Показатели безопасности ОСВ г. Сморгони
до и после СВЧ обработки**

Показатели	Средние значения показателей		
	до СВЧ обработки	после СВЧ обработки, кВт·ч/кг	
		0,05	0,10
КМАФАнМ, КОЕ·10 ⁵ /г	104 ± 31	60 ± 20	21 ± 3
Мощность тепловыделения, мкВт/г	780,5 ± 24,3	346,3 ± 29,1	139,6±9,2
Яйца гельминтов, экз. на 1 кг	10 ± 2	7±1	отсутствие

В результате выполненной работы установлено, что СВЧ обработка является эффективным способом обеззараживания ОСВ, а метод биокалориметрии является быстрым, точным методом анализа жизнеспособности микроорганизмов, позволяющим в течение 30 минут провести анализ эффективности обеззараживания ОСВ и оценить их микробиологическую и паразитологическую безопасность при низких трудозатратах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пахненко, Е. П. Осадки сточных вод и другие нетрадиционные органические удобрения: учебн. пособие / Е. П. Пахненко. – М.: БИНОМ: Лаборатория знаний, 2013. – 311 с.
2. МУК 4.2.1884-04. Методы контроля. Биологические и микробиологические факторы. Санитарно-микробиологический и санитарно-паразитологический анализ воды поверхностных водных объектов. Методические указания" (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 03.03.2004) (ред. от 23.12.2010).
3. МУК 4.2.796-99. Методы санитарно-паразитологических исследований. Методические указания. (утв. Главным государственным санитарным врачом РФ 22.12.1999).
4. Игнатенко, А. В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: Лабораторный практикум / А. В. Игнатенко, Н. В. Гриц. – Минск: БГТУ, 2003. – 114 с.

Н.В. Брушко, магистрант;
О.В. Стасевич, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

АЛЬТЕРНАТИВНЫЙ СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ САХАРНОЙ СВЕКЛЫ

Как известно, на территории Республики Беларусь функционируют 4 сахарных завода. В качестве отходов производства сахара на данных предприятиях выступает свекловичный жом. Количество свежего жома (выход) в среднем составляет 65–90 % к массе свеклы при содержании сухих веществ 8,3–6,5 % [1]. В Республике Беларусь образуется 16500–23000 т/сутки свежего свекловичного жома, который частично используется для производства гранулированного корма для скота, а частично хранится в жомовых ямах. Экологи относят свекловичный жом к отходам пятого класса опасности, при его гниении образуется аммиак, а складирование жома на земле приводит к деградации плодородного слоя почвы [2]. В связи с тем, что в свекловичном жоме содержится биологически активная феруловая кислота в концентрации 0,2 % масс. [3], нами предлагается использовать отходы сахарного производства для выделения из них данного соединения. Выделенная феруловая кислота может быть использована в качестве основы для создания профилактических, лекарственных и косметических средств.

Таким образом, цель работы – разработка альтернативного способа переработки свекловичного жома путем выделения из него биологически активной феруловой кислоты.

Объектом исследования выступал мокрый (неотжатый) свекловичный жом, предоставленный ОАО «Городейский сахарный комбинат». Предлагаемый способ альтернативной переработки свекловичного жома заключался в следующем. Растительное сырье подвергали щелочному (NaOH, 4н, 50 см³ на 2 г сырья, 24 ч) и последующему кислотному (HCl, 4н, pH = 2, 3 ч) гидролизу. К полученному гидролизату добавляли этилацетат в объеме равном объёму водной фазы и экстрагировали в течение 24 часов методом мацерации. Растительный материал отделяли фильтрованием, а жидкую фазу разделяли на водную и органическую используя делительную воронку. Упаривание органической фазы осуществляли при температуре 65 °С на роторном испарителе.

Идентификацию феруловой кислоты в экстракте проводили методом тонкослойной хроматографии на пластинах Kieselgel 60 F254 (США). В качестве подвижной фазы использовали элюирующую систему вода : пропанол-2 : 25% водный раствор аммиака (1 : 8 : 1). Де-

тектирование осуществляли в УФ-свете при 254 и 365 нм. Феруловую кислоту в экстрактах идентифицировали по показателю $R_f = 0,5$, значение которого совпадало со значением R_f стандартного образца феруловой кислоты (Sigma, США).

Количественное определение данного соединения в полученном экстракте осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хроматомасс-спектрометре «Waters» с диодно-матричным детектором методом калибровочного графика ($y = 2316,4x + 253022$, $R^2 = 0,95108$). Идентификацию компонентов экстракта на хроматограмме осуществляли по времени удержания, которое соответствовало времени удержания стандартного образца [3].

В результате реализации альтернативного способа переработки свекловичного жома был получен экстракт с выходом 3,29 % по отношению к введенному сырью и содержанием в нем феруловой кислоты 5,67 % масс.

Таким образом, предложен альтернативный способ переработки мокрого свекловичного жома, который включает последовательное проведение щелочного и кислотного гидролиза сырья, его экстракцию этилацетатом и упаривание. Данный способ переработки дает возможность получать экстракт с выходом 3,29 % по отношению к введенному сырью с содержанием в нем феруловой кислоты 5,67 % масс. Получаемый таким образом экстракт феруловой кислоты из свекловичного жома может быть использован в качестве основы для создания лекарственных, профилактических и косметических средств.

ЛИТЕРАТУРА

1 Сапронов, А.Р. Технология сахарного производства / А.Р. Сапронов. – М.: Колос, 1998. – 495 с.

2 Ганненко, И. Грибановский сахарный завод создал экологическую проблему // Агроинвестор [Электронный ресурс]. – 2015. – Режим доступа : <http://www.agroinvestor.ru/companies/news/22067-gribanovskiy-sakharnyy-zavod-sozdal-ekologicheskuyu-problemu.html>. – Дата доступа : 21.09.2016.

3 Шемет, С.Н. Определение феруловой кислоты в сахарной свекле и продуктах ее переработке / С.Н. Шемет, Н.В. Брушко, О.В. Стасевич // Тезисы докладов 80-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 1–12 февраля 2016 г. – Минск, БГТУ, 2016. – С. 64.

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫМ И ФЛОКУЛИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

Большая часть сточных вод образуется в молочной промышленности в результате очистки транспортных трубопроводов и оборудования между производственными циклами, очистки автоцистерн, потерь молока и молочных продуктов, а также по причине неполадок при работе оборудования или ошибок в управлении [1]. Количество сточных вод зависит от профиля производства, наличия оборотных систем водоснабжения и составляет от 1,0 до 6,0 дм³ на 1 дм³ переработанного молока. Концентрация примесей также зависит от вида выпускаемой продукции.

Сточные воды предприятий по переработке молока характеризуются высокой суточной неравномерностью их качественного состава, расхода и значений рН, что связано с режимом работы предприятия и видом используемых моющих реагентов. Значительные колебания расхода и уровня загрязненности в течении суток вызвано залповыми сбросами отходов производства, моющих веществ и цикличностью технологических процессов. При использовании моющих средств на основе органических кислот показатель рН сточных вод снижается до 2,0–3,0. Если применяются щелочные моющие средства, значение рН сточных вод может повышаться до 9,0–11,0 [2].

Резкие изменения рН, расхода сточных вод молочного производства, поступление с ними большого количества органических загрязнений нарушают нормальный режим работы очистных сооружений, значительно ухудшают эффективность биологической очистки. Это обуславливает необходимость усреднения состава и расхода сточных вод, а также применение их предварительной физико-химической обработки с высокими затратами на реагенты [1].

Таким образом, традиционная схема очистки сточных вод молочной промышленности включает усреднитель, решетки, песколовки (при производительности более 100 м³/сут), жироловки, биоблок (одноступенчатый или двухступенчатый аэротенк с необходимым числом отстойников) [2].

При биологической аэробной очистке сточных вод происходит высокий прирост биомассы и, как следствие, образуется большое количество избыточного активного ила, что является существенным не-

достатком, так как требует дополнительных расходов на его переработку и обезвреживание.

Применение гранулированного активного ила приведет к минимальному образованию избыточной биомассы, улучшению седиментационных свойств ила, повышению качества и сокращению времени очистки. Гранулированный активный ил обладает высокой устойчивостью к нагрузкам по загрязнениям и токсикантам, что при нестабильности сточных вод молочных производств является явным преимуществом.

Целью данной работы являлось изучение процесса очистки сточных вод молочного производства с использованием гранулированного и флокулированного активного ила.

Объектами исследования послужили сточные воды молочного производства, флокулированный и гранулированный активный ил.

С целью формирования гранул активного ила в аэробных условиях иловую смесь инкубировали в емкости с мешалкой объемом 2 дм³. Исходной иловой смесью заполняли емкость на 1/3 объема, доводили до рабочего объема сточными водами молочного производства и инкубировали в отъемно-доливном режиме с подпиткой 1 раз в 10 сут. Для этого иловую смесь переносили в мерный цилиндр, отстаивали в течение 7 мин, сливали 2/3 объема надосадочной жидкости, доводили до рабочего объема свежей порцией сточных вод. В процессе инкубирования концентрация кислорода поддерживалась в пределах 4–5 мг/дм³, значение рН составляло 6,8–8,5, температура около 25°С.

В ходе эксперимента получили гранулы активного ила (рисунок 1) размером от 1 до 3 мм.

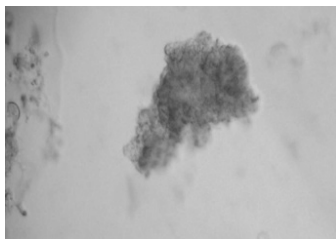
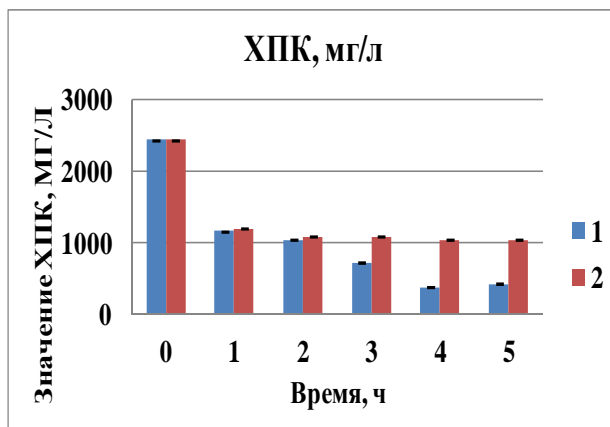


Рисунок 1 – Гранулы активного ила, сформированные на сточных водах молочного производства (x100)

Иловый индекс исходной смеси составлял 230 мл/г. Гранулированный ил обладал значительно лучшими седиментационными свойствами, значение илового индекса – 76,5 мл/г.

Для изучения динамики снятия загрязнений сточных вод (по показателю ХПК) готовили смеси гранулированного и флокулированного активного ила со сточными водами с равными дозами ила по сухому веществу. Полученные смеси инкубировали в приведенных выше

условиях, отбирая пробы для определения ХПК бихроматным методом (рисунок 2).



1 – гранулированный активный ил; 2 – флокулированный активный ил
Рисунок 2 – Динамика снятия загрязнений сточных вод молочного производства гранулированным и флокулированным активным илом

Как следует из диаграммы, начиная с 3-го часа очистки значения ХПК сточных вод, очищаемых гранулированным активным илом, снижаются значительно быстрее и достигается более высокий уровень очистки.

Таким образом, применение гранулированного активного ила для очистки сточных вод молочного производства в аэробных условиях имеет ряд существенных преимуществ: процесс очистки ускоряется и достигается более высокий уровень очистки; происходит минимальный прирост биомассы и снижаются затраты на обработку избыточного ила; гранулированный ил более устойчив к токсикантам и имеет хорошие седиментационные характеристики.

ЛИТЕРАТУРА

1 Процесс очистки сточных вод молочного предприятия [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.pergam.ru/articles/dairy_wastewater_treatment.htm. Дата доступа: 12.09.2016.

2 Ануфриев В.Н. Состав производственных сточных вод предприятий молочной промышленности // Экология на предприятии. 2014. № 5 (35). С. 83–86.

3 Акментина А.В. Исследование гранулированного активного ила для очистки коммунальных сточных вод // Водные ресурсы и водопользование. 2011. № 10. С. 35–38.

СВЧ ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД

Сырые осадки сточных вод (ОСВ) имеют высокую влажность и содержат большое количество микроорганизмов, вызывающих их порчу. Для предотвращения снижения качества ОСВ и повышения их безопасности они должны подвергаться обезвоживанию и переработке [1].

Для обезвоживания ОСВ применяются илоуплотнители, иловые площадки, способы механического обезвоживания под разряжением (вакуум-фильтры); под давлением (фильтр-прессы); в центробежном поле (шнековые, декантерные центрифуги).

Основным оборудованием для обезвоживания осадков являются осадительные шнековые центрифуги, обрабатывающие в среднем 30 м³ осадка/час с добавками органических флокулянтов для увеличения водоотдачи и производящие кек с влажностью 75 %.

На заключительной стадии обработки ОСВ применяется термическая сушка механически обезвоженных осадков, позволяющая снизить их влажность до 35–40% и повысить энергоемкость при сжигании, сократить расходы при транспортировке ОСВ к местам захоронения или получить удобрение из осадков в виде сыпучих материалов.

Существенное снижение затрат при обработке ОСВ может быть достигнуто за счет использования комплексных способов обработки осадков. Одним из таких способов является СВЧ обработка [2, 3], позволяющая обеспечить обеззараживание и обезвоживание ОСВ.

Цель работы – анализ обезвоживания ОСВ при СВЧ обработке.

В работе использовали ОСВ очистных сооружений г. Минска, отобранные согласно [4]. Влажность ОСВ определяли весовым методом [5]. Массу ОСВ измеряли на цифровых весах «Scout Pro» (США) с погрешностью 0,01 г. Температуру осадков после обработки регистрировали при помощи термометра 0–100°С.

СВЧ обезвоживание ОСВ проводили в лабораторных условиях в открытых ч. Петри в СВЧ-печи Samsung SE935GR при $f = 2450$ МГц, мощности 300–600 Вт, $t = 0 - 10$ мин, контролируя T и массу ОСВ после СВЧ обработки. Полученные данные обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Одним из основных показателей контроля эффективности обезвоживания и оценки качества ОСВ является показатель влажности (W). Известно, что данный показатель отражает агрегатное состояние ОСВ: при $W = 99-96\%$ они находятся в жидком состоянии, при 95–85% – в пастообразном, при 85–65% – в твердом сухом и при W менее

65% – в порошкообразном состоянии [1].

На рисунке 1 приведены результаты обезвоживания и изменения температуры ОСВ в зависимости от времени и мощности СВЧ обработки.

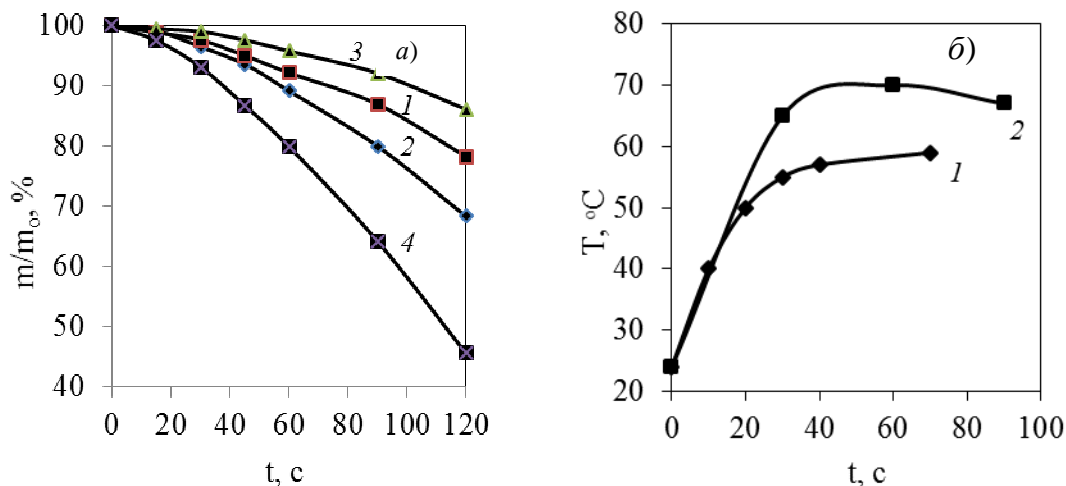


Рисунок 1 – Кинетика изменения относительной массы (а)

и температуры (б) ОСВ при СВЧ обработке:

а) 1 – P = 300 Вт (W = 97,4%); 2 – P = 300 Вт (W = 99,2%);

3 – P = 300 Вт (W = 96,6%); 4 – P = 600 Вт (W = 98,0%);

б) 1 – P = 300 Вт; 2 – P = 600 Вт (W = 97,4%)

Как видно из рисунке 1, при увеличении времени СВЧ-обработки наблюдается снижение относительной массы ОСВ и повышение их температуры. Увеличение мощности СВЧ излучения и повышение влажности ОСВ усиливает процессы их разогрева и испарения воды. По мере уменьшения влажности ОСВ температура их нагрева снижается.

Изменение относительной массы ОСВ при СВЧ обезвоживании носит нелинейный характер и свидетельствует о наличии нескольких форм связи воды в ОСВ. В соответствии с классификацией форм влаги в материалах, предложенной П. А. Ребиндером, выделяют 3 группы связанной влаги: химическую, физико-химическую и механическую [1].

Химически связанная вода прочно удерживается ионными и молекулярными связями, энергия которых находится в пределах 40–100 кДж/моль.

Физико-химически связанная вода подразделяется на адсорбционно связанную влагу, энергия которой зависит от количества слоев связанной влаги, и осмотически удерживаемую влагу, находящуюся в замкнутых порах. Их энергия связи составляет 10–40 кДж/моль.

Механически связанная вода, удерживаемая в открытых микро- и макро- (больше 10^{-5} см) капиллярах, имеет $E = 0–10$ кДж/моль.

Для определения энергии связи воды в ОСВ была построена за-

висимость изменения доли удаленной влаги (α) от температуры ОСВ (рисунок 2 а) и ее трансформация в координатах $-\lg \alpha$ от $1000/T$ (рисунок 2 б).

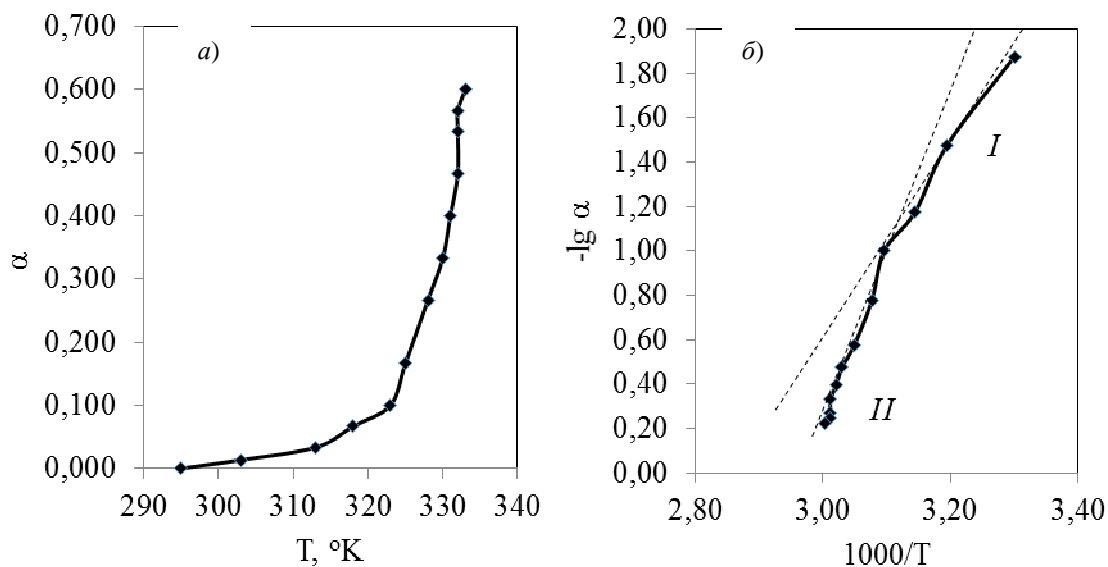


Рисунок 2 – Изменение доли удаленной воды в ОСВ в зависимости от температуры (а) и ее модификация в координатах $-\lg \alpha$ от $1000/T$ (б)

Долю удаленной влаги определяли, как отношение массы выделенной воды, к общей массе воды, содержащейся в ОСВ. Как видно из рис. 2 б, наблюдаются два линейных участка на экспериментальной зависимости с точкой перегиба при 323°K , которые могут свидетельствовать о наличии двух форм связанной воды в ОСВ.

На первой стадии обезвоживания ОСВ (участок I, рис. 2) происходит нагрев и удаление свободной воды, а также механически и осмотически связанной влаги, имеющих невысокую энергию связи с ОСВ. Вода, выделяющаяся на второй стадии обезвоживания (участок II, рис. 2), более прочно связана с ОСВ по сравнению с механически связанной влагой и относится к физико-химически связанной влаге.

Проведение обезвоживания до моноадсорбционно связанной влаги нецелесообразно, т.к. это удлиняет процесс обработки и увеличивает энергетические затраты, а также приводит к уменьшению температуры осадков и снижению эффективности использования СВЧ.

Достоинством СВЧ обезвоживания ОСВ перед другими методами термообработки является высокая скорость и равномерность нагрева ОСВ по всему объему, а также его более высокая энергетическая эффективность. Кроме того, СВЧ обработка позволяет одновременно проводить обезвоживание и обеззараживание ОСВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузнецов А. Е. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: в 2 т. / А. Е. Кузнецов [и др.]. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. – Т. 1. – 629 с.; – Т. 2. – 485 с.
2. Wojciechowska, E. Application of microwaves for sewage sludge conditioning // Water research, 2005. – № 39. – P. 4749–4754.
3. Yu Qiang, Hengyi Lei, Zhong Li et al. Physical and chemical properties of waste-activated sludge after microwave treatment // Water research, 2010. – № 44. – P. 2841–2849.
4. ГОСТ Р 56226-2014. Ресурсосбережение. Осадки сточных вод. Методы отбора и подготовки проб. – М.: Стандартинформ, 2015. – 8 с.
5. Исаева А.М. Очистка сточных вод: методич. указания к лабораторным работам. Ч.1 / А. М. Исаева, И. И. Шпилева, В. С. Тюриков. – Пенза: ПГУАС, 2013. – 48 с.

УДК 676.088

А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
М.С. Бессмертная, лаборант хим. анализа
(ОАО «Минский завод шестерен», г. Минск)

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИОКОМПОСТИРОВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД РУП «ЗАВОД ГАЗЕТНОЙ БУМАГИ»

Осадок сточных вод, который образуется на РУП «Завод газетной бумаги», представляет собой смесь избыточного активного ила, осадка из первичных отстойников и неорганического шлама от процесса подготовки технологической воды. Данный отход имеет 4 класс опасности и характеризуется следующими показателями: влажность 75%, зольность 35%. Проведенные ранее исследования показали, что органическое вещество включает в основном волокнистые материалы, биокomпостирование которых достаточно продолжительно.

Поэтому целью работы являлось исследование возможности интенсификации процесса биокomпостирования осадков сточных вод, с использованием в качестве биоактиватора биодеградированной древесины.

В работе использовали биодеградированную древесину следующих пород деревьев: березы, ольхи, липы, осины, сосны, ели.

Работа выполнялась в несколько этапов предусматривающих: измельчение биодеградированной древесины и разделение ее на различные фракции; отработку методики определения содержания микроорганизмов в пробах биодеградированной древесины различной породы и фракции; определение содержания дереворазрушающих гри-

бов в анализируемых пробах на агаре Чапека-Докса; компостирование осадков сточных вод с биodeградированной древесиной березы фракции 1-2 мм.

По результатам проведенных исследований было установлено, что наибольшим биоразнообразием дереворазрушающих грибов характеризуется проба биodeградированной древесины сосны, а наибольшее количество дереворазрушающих грибов обнаружено в пробах биodeградированной древесины березы.

В пробах биodeградированной древесины были идентифицированы следующие роды грибов: *Penicillium*, *Trichoderma*, *Chrysosporium*, *Phytophthora*, *Phoma*, *Rhizoctonia*, *Verticillium* и др.

Полученные данные использовали при проведении технологического моделирования процесса биокomпостирования осадков сточных вод РУП «Завод газетной бумаги».

По истечении четырех месяцев зольность готовых компостов не соответствовала требованиям, что свидетельствовало о незавершенности процесса и необходимости его продолжения до 5-6 месяцев.

Все полученные компосты соответствовали установленным требованиям по таким показателям как $pH_{\text{вод}}$, ХПК. Содержание в полученных компостах фосфора и азота ниже установленных требований, поэтому, в случае использования компостов как структурообразующей почвенной добавки, почвоулучшающей добавки или при получении составов для биологической рекультивации нарушенных земель, в них необходимо корректировать содержание азота и фосфора с помощью минеральных удобрений.

По результатам исследований биodeградированную древесину рекомендуется использовать при проведении процесса биокomпостирования как структурообразующую добавку.

В пробе с добавлением биodeградированной древесины в качестве структурообразующей добавки, процесс идет настолько быстро, что зольность данной компостируемой смеси такая же, как и в других пробах, где разложение происходит преимущественно только осадков сточных вод.

Применение на практике именно варианта с использованием биodeградированной древесины в качестве структурообразующей добавки позволит получить не только хорошего качества компост, но и позволит снизить затраты, необходимые на отделение структурообразующей добавки, с целью ее возврата на повторное компостирование.

На основании вышеизложенного была разработана принципиальная схема биокomпостирования (рисунок 1).

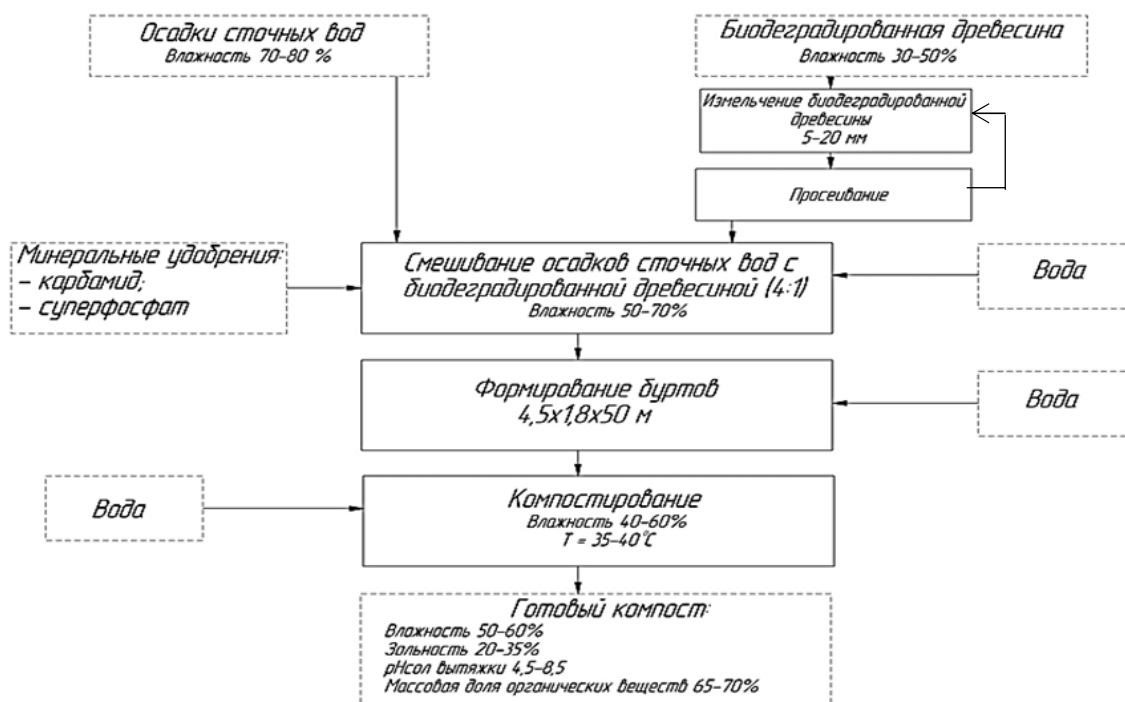


Рисунок 1 – Принципиальная схема биокомпостирования

Целлюлозосодержащие отходы (влажностью 70-80%) смешиваются с предварительно измельченной биодеградированной древесиной (до размеров 5-20 мм) на площадке для смешения отходов в соотношении 4:1. В данную смесь для ускорения процесса и повышения эффективности добавляются минеральные удобрения в количестве 1% карбамида и 0,25% суперфосфата.

Полученная смесь укладывается погрузчиками в бурты определенной формы для созревания компоста.

Раз в месяц бурты перемешиваются для обеспечения аэрации, и предотвращения загнивания. На протяжении всего периода компостирования необходимо поддерживать влажность компостируемой смеси 50-60%. При этом используется для увлажнения компоста вода из сборника поверхностного стока.

Вода необходима в процессе компостирования, так как питательные вещества для микроорганизмов должны растворяться в воде, перед тем как станут доступны для потребления. Процесс биокомпостирования длится от 3 до 7 месяцев. Данный процесс протекает с выделением тепла, и может достичь температуры 50-80°C. Высокая температура является причиной самопроизвольного возгорания отходов, поэтому приблизительно через месяц необходимо обеспечить аэрацию компостируемой массы путем перелопачивания с использованием специальной машины.

Процесс биокомпостирования реализуется на площадке для компостирования, которая предусматривает наличие следующих зон:

- зона компостирования, которая включает участок подготовки вспомогательных материалов (измельчение), участок увлажнения древесины и участок смешивания ее с осадком;
- сборник поверхностного стока, используемого для увлажнения компостируемой массы. Вода собирается в сборник, который расположен в самой низкой точке площадки имеющей необходимый уклон;
- участки хранения сырья и вспомогательных материалов;
- участок хранения готового компоста.

В результате биокомпостирования образуется темно-коричневый материал, влажностью 50-60% без неприятного запаха, который может использоваться в качестве удобрения, почвоулучшающей добавки и для улучшения структуры почв.

УДК 628.355

И. А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

А. А. Шкадун, техник-лаборант,

(ОАО «Пуховичский комбинат хлебопродуктов», г. Марьяна Горка)

ДООЧИСТКА АНАЭРОБНО ОБРАБОТАННОГО ФУГАТА ПОСЛЕСПИРТОВОЙ БАРДЫ В БИОРЕАКТОРЕ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

Одним из перспективных направлений переработки послеспиртовой барды является получение на ее основе кормового продукта и биогаза [1]. Технология включает стадию обработки фугата барды в анаэробных условиях в биореакторе с гранулированной биомассой активного ила (АИ). Образующийся при этом анаэробно обработанный фугат имеет высокий уровень загрязненности, и перед сбросом в городские канализационные сети требуется его дополнительная очистка.

Целью настоящей работы являлась установление параметров доочистки анаэробно обработанного фугата послеспиртовой барды в аэробных условиях.

Объектом исследования являлись анаэробно очищенные жидкие отходы спиртового завода, характеризующиеся следующими показателями: уровень загрязненности по ХПК – 1150–3500 мг/дм³, БПК₅ – 350–2100 мг/дм³, взвешенным веществам – не более 100 мг/дм³, азоту аммонийному – 500 мг/дм³, рН 6,5–7,8.

Эксперимент проводили с февраля по май 2016 г.

Аэробный процесс моделировали в лабораторном биореакторе вместимостью 1,1 дм³. Аппарат оснащали загрузкой из полиамидного волокна (насадка «ВИЯ»), расположенного вертикальными рядами на

полом цилиндрическом перфорированном каркасе. Плотность упаковки биореактора носителем составляла 12 г/дм^3 . Подачу воздуха осуществляли при помощи микрокомпрессора в центральную часть аппарата. При этом вокруг насадки создавался циркулирующий поток иловой смеси, что обеспечивало интенсивный массообмен в биореакторе. Уровень аэрации сточной жидкости составлял не менее $16 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$.

Качество фугата барды, сточных и биологически очищенных вод (БОВ) оценивали по показателям ХПК, БПК₅, рН [2]. Значение ХПК определяли при помощи автоматического измерителя, состоящего из блока подготовки проб HI 839800 CODREACTOR и анализатора Multiparameter Bench Photometer. Показатель рН измеряли с использованием прибора membrane pH meter HANNA instruments HI 8314. Для АИ устанавливали структуру и состав биоценоза [3], а также концентрацию биомассы, находящейся в биореакторе в свободном состоянии и иммобилизованной на волокнистом носителе.

Запуск аэробного биореактора производили следующим образом. Использовали подготовленный аппарат с предварительно частично сформированным биоценозом АИ. Часть жидкости заменяли разбавленным анаэробно обработанным фугатом барды. Для накопления биомассы ила и адаптации организмов к компонентам сточной жидкости проводили постоянную подпитку биореактора анаэробно обработанным фугатом барды в количестве 40 см^3 с периодичностью 1–2 суток в течение 34 суток

В начальный период запуска отмечено формирование мелких хлопков АИ, наличие в иловой смеси небольшого количества мелких жгутиконосцев, а также покоящихся форм простейших организмов (цист). Спустя 4 недели работы биореактора в биоценозе присутствовали нематоды, голые и раковинные амёбы, а также отдельные виды свободноплавающих инфузорий. Сформировались достаточно крупные хлопья с большим количеством локализованных на них организмов, в основном мелких раковинных амёб. В биоценозе появились беспанцирные коловратки, кругоресничные инфузории.

Через 5 недель работы при минимальном уровне подпитки концентрация свободной биомассы в биореакторе составила $0,83 \text{ г/дм}^3$, удерживающая способность волокнистого носителя – $0,13 \text{ г/г}$. Значение ХПК очищенных вод в период накопления АИ находилось на уровне $550\text{--}850 \text{ мг/дм}^3$, рН – $7,0\text{--}7,5$. Эффективность работы аппарата по ХПК составляла $5\text{--}50\%$. В течение 5 недель в биореакторе сформировался стабильный биоценоз АИ, в котором присутствовало около 10 видов простейших и многоклеточных организмов.

Далее производили ступенчатое увеличение объема подпитки

(60, 120, 240, 480 см³/сут.) с интервалом 7 суток. Пробы очищенных вод отбирали ежедневно. Одновременно с определением физико-химических показателей БОВ исследовали характеристики АИ.

Установлено, что при объеме подпитки биореактора 60, 120, 240 см³/сут. (время пребывания сточной жидкости 400, 200, 100 ч, скорость разбавления среды – 0,0025; 0,005; 0,01 ч⁻¹ соответственно) в аэробном биореакторе удалялось до 50% загрязнений по ХПК, при этом значение ХПК очищенных вод не превышало 500 мг/дм³ (рис. 1). Хлопки АИ оставались крупными, с четко очерченной границей, и обладали хорошей седиментационной способностью. Видимых изменений видового состава биоценоза не наблюдалось, условия процесса способствовали росту численности многоклеточных организмов (колловраток).

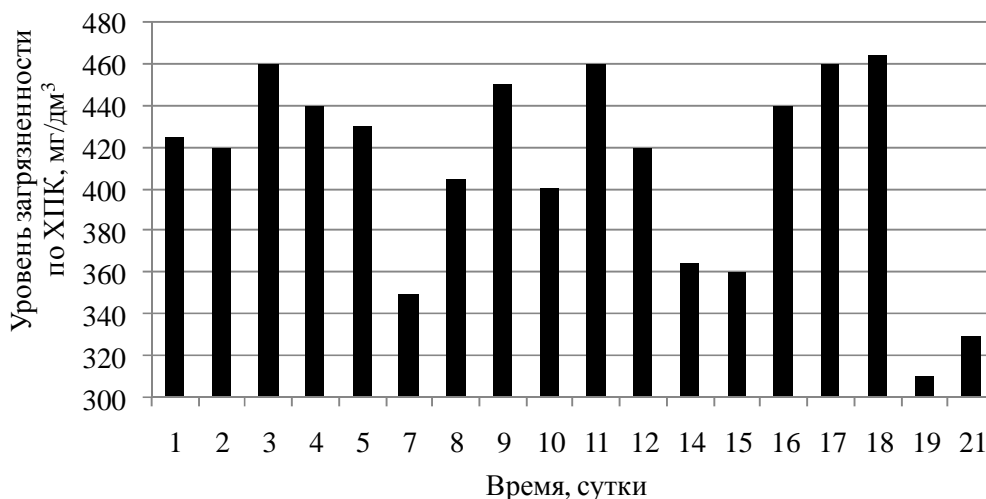


Рисунок 1 - Эффективность функционирования аэробного биореактора при скорости разбавления среды 0,0025 ч⁻¹ (1–7 сутки), 0,005 ч⁻¹ (8–14 сутки) и 0,01 ч⁻¹ (15–21 сутки)

Увеличение объема подпитки до 480 см³/сут. (время пребывания – 50 ч, скорость разбавления среды – 0,02 ч⁻¹) привело к тому, что на 5-е–9-е сутки функционирования в данном режиме значение ХПК повысилось до 650–740 мг/дм³ (рис. 2). В течение последующего периода прекращение внесения сточной жидкости на 1–2 суток приводило к снижению показателя ХПК до 410–460 мг/дм³, однако при восстановлении прежнего уровня подпитки значение ХПК БОВ снова возрастало до 550–850 мг/дм³. Кроме того, наблюдалось увеличение цветности БОВ.

Наблюдения показали, что при скорости разбавления среды 0,02 ч⁻¹ происходило постепенное измельчение хлопков АИ и деградация биоценоза с уменьшением количества многоклеточных организмов (нематод, колловраток). Это свидетельствует о несоответствии

высокой нагрузки по загрязнениям возможностям биоценоза, сформированного на этот момент времени.

Результаты проведенных исследований позволяют сделать следующие выводы.

Запуск аэробного биореактора с иммобилизованным на волокнистом носителе АИ для доочистки анаэробно обработанных жидких отходов спиртового производства может быть осуществлен в течение 1,5 месяцев при условии предварительной инокуляции АИ действующих очистных сооружений. За этот период в биореакторе формируется биоценоз, включающий около 10 видов простейших и многоклеточных организмов, адаптированный к составу сточной жидкости и способный функционировать в условиях ее повышенной загрязненности.

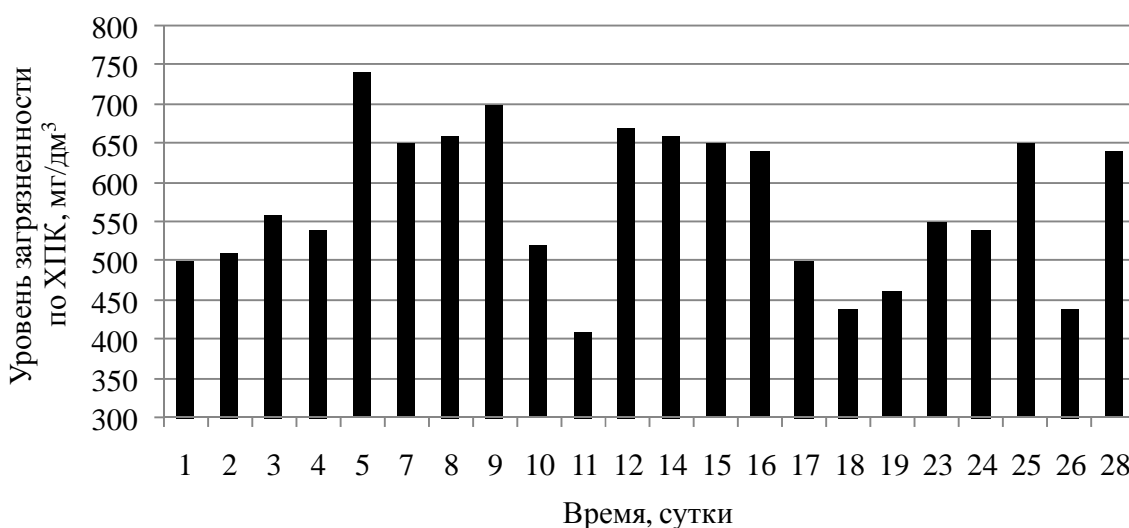


Рисунок 2 - Эффективность функционирования аэробного биореактора при скорости разбавления среды $0,02 \text{ ч}^{-1}$

Процесс очистки протекает стабильно при скорости разбавления от $0,0025 \text{ ч}^{-1}$ до $0,01 \text{ ч}^{-1}$, что соответствует времени пребывания от 400 до 100 ч. При этом эффективность очистки по ХПК составляет до 50%, уровень загрязненности БОВ не превышает 500 мг/дм^3 . При скорости разбавления $0,02 \text{ ч}^{-1}$ (время пребывания 50 ч) происходит рост значений ХПК, ухудшение состояния биоценоза и показателей хлопка ила.

Таким образом, при уровне загрязненности анаэробно обработанного фугата барды по ХПК до 1250 мг/дм^3 , БПК₅ – до 585 мг/дм^3 , взвешенным веществам – до 100 мг/дм^3 аэробную доочистку в биореакторе с иммобилизованным на волокнистой полиамидной насадке активным илом можно рекомендовать при скорости разбавления среды до $0,01 \text{ ч}^{-1}$ (время пребывания 100 ч). Расход воздуха при этом должен составлять не менее $16 \text{ м}^3/(\text{м}^3 \cdot \text{ч})$, рН 6,5–7,8.

Для достижения показателей, отвечающих условиям сброса в

городскую канализацию, требуются дополнительные стадии очистки, способствующие удалению труднодеградируемых соединений.

ЛИТЕРАТУРА

1 Кузнецов, И. Н. Комплексная микробиологическая переработка послеспиртовой барды с получением белоксодержащего кормового продукта / И. Н. Кузнецов, Н. С. Ручай // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 3. – С. 157–164.

2 Маркевич, Р. М. Экологическая биотехнология. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие / Р. М. Маркевич, И. А. Гребенчикова, М. В. Рымовская. – Минск : БГТУ, 2015. – 217 с.

3 Маркевич, Р. М. Методическое руководство по контролю процесса биологической очистки сточных вод: учеб.-метод. пособие для студентов специальности 1-57 01 03 «Биоэкология» / Р.М. Маркевич [и др.]. – Минск: БГТУ, 2009. – 161 с.

УДК 628.385

М. В. Рымовская, доц. (БГТУ, г. Минск);

Н. В. Чеченец, химик (ООО «Рубикон», г. Витебск)

rymovskaya_mv@belstu.by

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ДООЧИСТКИ АНАЭРОБНО ОБРАБОТАННЫХ ЖИДКИХ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА СПИРТА

За рубежом достигнут значительный прогресс в области разработки и практического применения анаэробных биореакторов второго поколения, которые обеспечивают очистку стоков в очень широком диапазоне концентраций загрязнений, с высокой скоростью и эффективностью. В Республике Беларусь анаэробные биореакторы с гранулированной биомассой только начинают использоваться, поэтому процедура пуска и контроль работы их к настоящему времени недостаточно изучены, как и состав жидкости, выходящей из анаэробных биореакторов, и ее доочистка.

В настоящее время на ОСП ГГЦ «Березинский спиртовой завод» РУП «Минск-Кристалл» производится вывод на стабильный режим работы анаэробного биореактора с гранулированным илом типа UASB для обработки жидкой фракции (фугата) крупнотоннажного отхода производства пищевого этанола – послеспиртовой барды; анаэробно обработанный фугат послеспиртовой барды и являлся объектом нашего исследования.

Целью исследования являлась изучение доочистки обработанных в анаэробном биореакторе жидких отходов производства спирта.

Традиционно для доочистки воды широко используются процессы адсорбции и ионного обмена, биологическая очистка с использованием закрепленных микроорганизмов, возможно использование малозагрязненных вод для полива сельскохозяйственных культур. Задачами исследования являлись изучение характеристик фугата послеспиртовой барды, сброженного в анаэробных биореакторах, эффективности доочистки анаэробно обработанного фугата послеспиртовой барды с использованием адсорбции, ионного обмена, коагуляции; изучение деструкции загрязнений окислением озоном, биологическим разрушением иммобилизованных на носителях клетками, окислением озоном с последующим биологическим разрушением, а также изучение прорастания и роста семян сельскохозяйственных культур при поливе сброженным фугатом.

Для решения первой задачи был отобран сброженный фугат из промышленного анаэробного биореактора в марте 2016 г на высоте 4 м. На этот момент непрерывная подпитка анаэробного биореактора фугатом послеспиртовой барды не проводилась в течение 3 месяцев, поэтому глубину его очистки можно считать наилучшей, а также запущен лабораторный анаэробный биореактор, подпитываемый фугатом послеспиртовой барды со скоростью менее $0,03 \text{ сут}^{-1}$.

Характеристики их приведены в таблице 1.

Для моделирования процессов доочистки воды использовали смесь 1:3 сброженных фугатов послеспиртовой барды из лабораторного (ХПК 820 мг О/дм^3) и промышленного (ХПК 1100 мг О/дм^3) биореакторов, ХПК такой смеси составляла в среднем 1000 мг О/дм^3 .

Таблица 1 – Характеристики фугата послеспиртовой барды, сброженного в анаэробных биореакторах

Фугата из анаэробного биореактора	рН	Щелочность по CaCO_3 , мг/дм^3	NH_4^+ , мг/дм^3	ХПК, мг О/дм^3
лабораторного	5,5–7,7	2700–4000	600-612	820-920
промышленного	6,9	3450	594	1100

Для решения второй задачи использовали для изучения адсорбции - активированный уголь марки АГ-5, ионного обмена – смесь катионита КУ-2–8 и анионита АВ-17–8 в соотношении 1:1 по массе, коагуляции – смесь отработанных измельченных ионитов тех же марок.

Результаты изучения процесса адсорбционной и ионообменной очистки сброженного фугата при размещении угля и ионитов в виде фиксированного слоя показали, что уровень загрязненности жидкости по ХПК остался практически тем же: при ХПК жидкости на входе в

колонок 950 мг/дм³ ХПК жидкости в стоке из колонок составило 1020 мг/дм³ и 890 мг/дм³ соответственно. Небольшое уменьшение ХПК в случае использования ионитов указало нам на перспективность применения адсорбентов либо коагулянтов с ионообменными свойствами для очистки этой воды. Концентрация аммонийного азота не изменилась (600 мг/дм³). В колонке с ионитом наблюдалось выделение газом. Плотная упаковка ионитов мешала выходу газов из объема колонки, поэтому оборудование такого типа в данном случае неприменимо.

Из результатов исследования обработки сброженного фугата отработанными измельченными ионитами при перемешивании в течение 30 мин и отстаиванием 10 мин видно, что с увеличением дозы ХПК жидкости через 1 час снижается, достигая приемлемого уровня 270 мг/дм³ при дозе 80 мг/дм³. Мелкодисперсные частицы агрегатов, не удаляемые центрифугированием из объема жидкости, приводят к увеличению ХПК на 120 мгО/дм³. Увеличение времени контакта отработанных ионитов со сброженным фугатом приводило к повышению ХПК, вероятно, из-за высвобождения ранее захваченных частиц загрязнений. Несмотря на заметное обесцвечивание обработанной жидкости оптическая плотность была большой (0,320–0,345). Внесение смеси ионитов с нормальной зернистостью и емкостью не привело к заметному снижению ХПК.

Далее для подготовки воды к химическому анализу пробы фильтровали, использовали отработанные иониты в меньшей дозе (0,5 и 5,0 г/дм³), однако также с неудовлетворительным результатом: заметного увеличения или уменьшения ХПК не происходит (1060–1110 мг О/дм³), а концентрация аммонийного азота даже становится больше – до 750 мг/дм³.

Изучение процесса окисления озоном с последующим биологическим разрушением иммобилизованных на носителях клетками показало, что с увеличением дозы озона до 500–1000 мг/дм³ ХПК сброженного фугата увеличивается на 7–30%. Это явление может быть связано с деструкцией озоном химически окисляемых полимеров с высвобождением низкомолекулярных соединений. Снижение ХПК до значений, на 2–12% ниже исходного при дальнейшем увеличении дозы озона от 1000 до 2000 мг/дм³ скорее всего связано с доокислением этих образовавшихся мономеров до простых соединений. Повышение дозы озона вплоть до 12000 мг/дм³ приводит к медленному увеличению ХПК, что может свидетельствовать о деструкции трудноокисляемых полимеров до более простых соединений. Такая обработка не может быть реализована из-за непомерных энергетических затрат на процесс.

Моделирование процесса аэробной биологической очистки в периодическом режиме в системах с активированным углем и волокнистым носителем как материалом для иммобилизации показало, что вклад адсорбции на поверхности носителя и биомассы значительный – 7–58% и 25–60% для неозонированного и озонированного сброженного фугата соответственно. В последующие 7 суток ХПК оставалось в среднем на том же уровне, поэтому о протекании биологического окисления загрязнений утверждать нельзя. рН в колбах на 5 сут эксперимента был щелочным – от 8,5 до 9,5 – из-за присутствия ионов аммония в системе, которые высвобождаются при утилизации микроорганизмами органических кислот. Повышение рН – сдерживающий фактор для активного метаболизма большинства микроорганизмов, поэтому далее снабжение микроорганизмов кислородом воздуха происходило путем продувки воздухом с использованием микрокомпрессора через объем жидкости для вытеснения свободного аммиака.

Продувка сброженного фугата воздухом привела к снижению концентрации ионов аммония за 2 сут на 64–68%, предварительное озонирование практически не влияет на удаление аммиака, однако снижает цветность воды.

Моделирование процесса биологической очистки в полунепрерывном режиме при скорости потока менее $0,5 \text{сут}^{-1}$ продемонстрировало, что ХПК жидкости из биореактора оставалось на уровне ХПК вносимого в систему сброженного фугата, а дальнейшего снижения концентрации аммонийного азота не происходило: она оставалась на уровне 150–220 мг/дм³. Вероятно, для стабильного функционирования такой системы требуется увеличить время пребывания, однако это будет слишком дорого.

Полив почвы с внесенными семенами репы, кресс-салата и льна-долгунца сброженным фугатом привел к увеличению времени прорастания семян на 2 сут (с 4 сут до 6 сут), снижению поэтому массы растений на 19–26 %, однако содержание сухих веществ на единицу массы растений выросло с 9–11 % до 14–15 %.

На основании проведенных исследований можно выделить особенности состава и очистки сброженного фугата: загрязнения представлены стабильными к биологическому окислению органическими соединениями, большая концентрация ионов аммония; загрязнения практически не удаляются ионным обменом и адсорбцией, обработка отработанными измельченными ионитами эффективна только при большой дозе; озонирование обесцвечивает сброженный фугат, однако практически не разрушает органические загрязнения и не повышает биодоступность их для микроорганизмов; продувка воздухом

приводит к удалению аммонийного азота на 60%; биологическая очистка закрепленными на носителях микроорганизмами даже при малой скорости протока и отдувке аммонийного азота неэффективна; полив сельскохозяйственных растений сброженным фугатом замедляет прорастание семян и увеличивает содержание сухих веществ в биомассе растений.

УДК 628.3 + 658.567.1

Василенко Т.А., доц., канд. техн. наук;
Ламакина М.П., магистрант; Колтун А.А., магистрант
(БГТУ им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Российская Федерация)

КОМПЛЕКСНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ И ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

В научной литературе имеются публикации по использованию отходов производства (щелочные красные шламы, отходов апатит-нефелиновой флотации, отработанных травильных растворов и др.) в качестве реагентов при очистке производственных сточных вод [1–3]. Исследован способ очистки фильтрационных вод полигона твердых бытовых отходов г. Белгорода с использованием модифицированного техногенного сырья (шлак АО «ОМК-Сталь», г. Выкса). Железосиликатный флокулянт получали путем разложения железосиликатного сырья соляной кислотой. Данный электросталеплавильный шлак также был использован в качестве добавки в сырьевую массу в количестве от 1 до 10 % в производстве керамзита. Установлена оптимальная температура обжига, которая составляет 1170 °С с добавкой шлака 3 %, удовлетворяющая потребности строительной индустрии: марка по прочности П50; марка по насыпной плотности М 350, М 400. Образцы керамзита, полученные из данного электросталеплавильного шлака при температуре обжига 1170 °С с добавкой шлака от 3 до 6% относятся к средне вспучивающимся с коэффициентом вспучивания от 2,5 до 4,5 [4].

Минералогический состав высокоосновного сталеплавильного шлака представлен ортосиликатами с изолированными кремнекислородными тетраэдрами, к которым относятся: силикат кальция; ферромагнийевый силикат – оливин; алюминатный диопсид; фаялит. После проведения обработки шлака соляной кислотой производят отделение фильтрацией полученного раствора от шихтофа. Твердый остаточный шлам, представляющий собой шихтоф, может быть использован для изготовления строительных материалов. При проведении эксперимента к шлаку приливали соляную кислоту с нормальностями: 0,5; 1,0; 1,5

и 2 н при соотношении фаз Т : Ж = 1 : 10, далее определяли концентрацию активной кремниевой кислоты (по Si), ионов железа и pH.

Были исследованы условия получения растворов железокремниевых флокулянтов-коагулянтов при вскрытии соляной кислотой. Установлено, что необходимое содержание железа и кремния в продукционном растворе достигается при вскрытии шлака, обработанного в течение 60 минут при 40 °С, 1,5 н HCl, что соответствует pH суспензии, равной 0,65. Полученным коагулянт-флокулянт осветляли фильтрационные воды полигона ТБО совместно с сульфатом алюминия (дозы по Al₂O₃ = 20; 30 и 40 мг/л). При этом дозы в коагулянт-флокулянте по Si = 1,0–5,0 мг/л, по Fe = 30–150 мг/л (рис. 1). Оптимальная доза коагулянта – 40 мг/л (по Al₂O₃), флокулянта – 4,0 мг/л (по Si), при которой цветность снижается с 30,2 ° до 2,0°, а эффективность очистки по ХПК исходного фильтрата составляет до 85%.

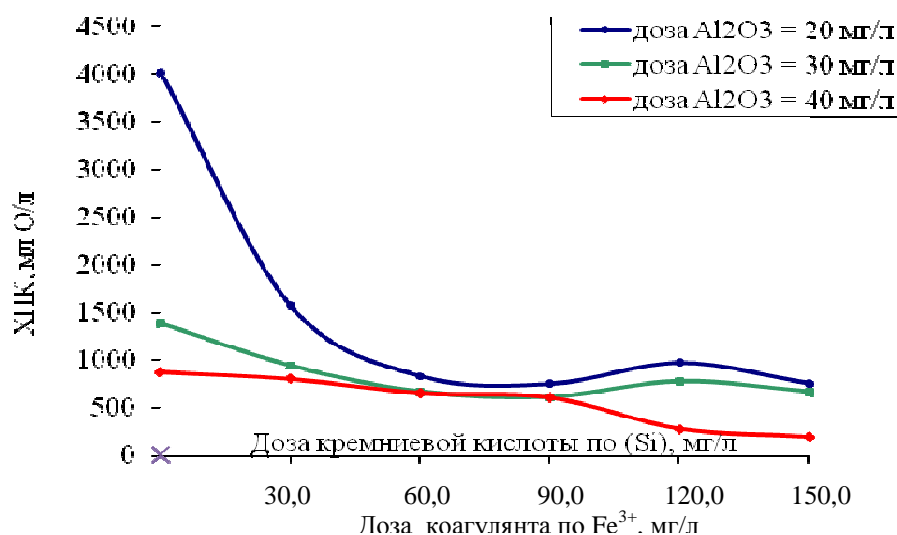


Рисунок 1 - Зависимость изменений значений ХПК (мг О/дм³) фильтрационных вод полигона твердых бытовых отходов от дозы вводимых коагулянтов и флокулянта

Также получен реагент на основе золы от сжигания растительного сырья после ее обработки кислотой для очистки сточных вод от тяжелых металлов. Обезвреживание промышленных сточных вод требует большого расхода реагентов (к которым относится серная кислота, гидроксид натрия, негашеная известь (оксид кальция), коагулянты и флокулянты). Целесообразно использование для этого отходов производства, которые в своем составе содержат ценные компоненты. Зола растительного происхождения, образующаяся в производстве пищевой продукции содержит CaO в количестве от 12 до 20%; MgO – от 10 до 18%; K₂O – от 19 до 36%, которые при определенных условиях могут быть максимально выщелочены и применены для осаждения

тяжелых металлов из растворов.

Вытяжки из золы получены путем ее выщелачивания подкисленной дистиллированной водой с исходной $\text{pH} = 0,5$. При этом концентрация золы в выщелачиваемой воде составила 10,0; 20,0 и 30,0 %. В дальнейшем сифтоф отделяли, а полученные экстракты выщелачивания (вытяжки) использовали для очистки модельного раствора, содержащего ионы никеля. На рисунке 2 приведены диаграмма с кривыми снижения концентрации ионов никеля в модельных растворах после введения в них экстрактов выщелачивания из золы. Как видно из диаграммы, увеличение объема вводимой вытяжки из золы от 1,5 до 7,5 мл на $0,1 \text{ дм}^3$ модельного раствора не значительно приводит к снижению концентрации ионов Ni^{2+} . После осаждения 10,0-ти и 20,0-ти процентной вытяжкой из золы в модельных растворах конечные концентрации ионов Ni^{2+} имеют приблизительно одинаковые значения (концентрация ионов Ni^{2+} при количестве вводимого фильтрата 7,5 мл/ $0,1 \text{ дм}^3$ составляет 2,18 и 2,34 мг/л). Замеры pH модельных растворов после проведения осаждения ионов Ni^{2+} 20-ти и 30-ти процентными вытяжками из золы показали, что реакция среды находится в интервале: 7,76–7,9 (при введении 1,5 мл/ $0,1 \text{ дм}^3$) до 7,9–9,0 (при введении вытяжки из золы 7,5 мл/ $0,1 \text{ дм}^3$). Согласно справочным данным начало осаждения $\text{Ni}(\text{OH})_2$ начинается в слабощелочной среде при $\text{pH} \sim 7,5$. Величина pH начала осаждения гидроксида никеля (II) с уменьшением концентрации ионов металла в растворе возрастает. Процесс осаждения заканчивается при $\text{pH} \sim 9,5$, и данная величина не зависит от концентрации раствора.

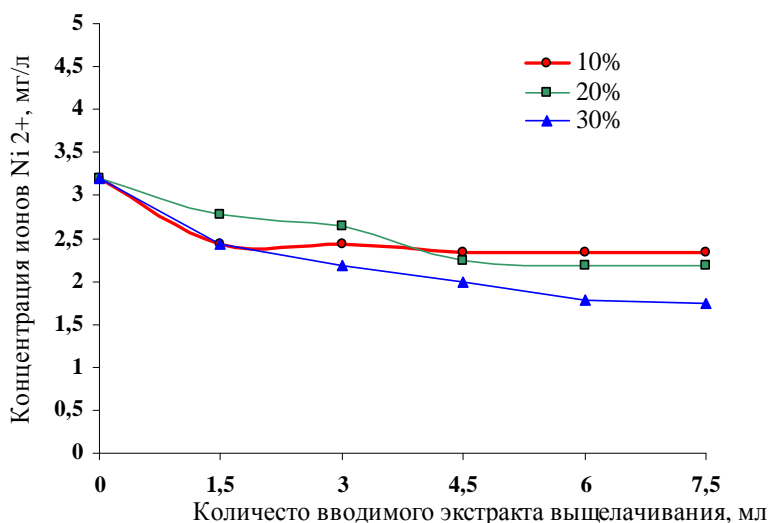


Рисунок 2 - Зависимость снижения концентрации ионов Ni^{2+} в модельных растворах при добавлении вытяжки из золы, полученной при выщелачивании с исходной $\text{pH} = 0,5$

В данной работе показано комплексное использование отходов металлургической и пищевой промышленности для очистки сточных вод (электросталеплавильный шлак и зола растительного происхождения). Проведена очистки фильтрационных вод полигона твердых бытовых отходов г. Белгорода с использованием техногенного сырья (шлак АО «ОМК-Сталь», г. Выкса) для получения железосиликатного коагулянта-флокулянта путем разложения железосиликатного сырья соляной кислотой. Полученным коагулянт-флокулянт осветляли фильтрационные воды полигона ТБО сульфатом алюминия (дозы по $Al_2O_3 = 20; 30$ и 40 мг/л) совместно с добавкой активной кремниевой кислоты (дозы по $Si = 1,0-5,0$ мг/л).

Экстрактами выщелачивания из золы растительного происхождения очищали модельные никельсодержащие растворы. Установлено, что объем вводимой вытяжки из золы от $1,5$ до $7,5$ мл на $0,1$ дм³ модельного раствора не значительно приводит к снижению концентрации ионов Ni^{2+} . В дальнейшем будут разработаны механизмы повышения эффективности осаждения ионов тяжелых металлов, в т.ч. будет проведено их осаждение из реальных многокомпонентных сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пасечник, Л.А. Влияние способа обработки красных шламов на сорбцию ионов меди (II) / Л.А. Пасечник, И.Н. Пягай, И.С. Медякина, В.М. Скачков, С.П. – Яценко, Н.А. Сабирзянов // Экология и промышленность России (ЭКиП). – 2016. – Т. 20. – № 5. – С. 27–33.

2. Винникова, О.С. Определение оптимальных условий получения железосодержащих коагулянтов окислением отработанных травильных растворов гипохлоритом натрия / О.С. Винникова, С.В. Лукашов // Экология и промышленность России (ЭКиП). – 2015. – Т. 19. – № 5. – С. 34–36.

3. Кручинина, Н.Е. Получение отверженных форм алюмокремниевых флокулянт-коагулянт и их применение в процессах водочистки и водоподготовки / Н.Е. Кручинина, Е.Н. Кузин // Вестник Казанского технического университета. – 2015. – Т. 18. – в. 6, С. 78–82.

4. Василенко, Т.А. Физико-механические свойства керамзитового гравия, полученного с использованием электросталеплавильного шлака / Т.А. Василенко, М.П. Ламакина // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова, 2016. – № 6. – С.187–196.

ЭКОНОМИЧЕСКОЕ РЕГУЛИРОВАНИЕ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ В СФЕРЕ ОБРАЩЕНИЯ ОТХОДОВ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Введение. Основной задачей ресурсосбережения является экономия материальных ресурсов. Чем больше используются вторичные материальные ресурсы, тем меньше расходуется сырьё для выработки определённого количества продукции, тем самым создаётся возможность увеличить объём производства промышленной продукции [1].

Основная часть. Между природной средой и экономикой существует тесная органическая связь. Природное вещество, добытое с целью получения конкретного продукта для удовлетворения разнообразных потребностей, в сфере общественного производства трансформируется в материальный ресурс. Экономия последнего, т.е. его эффективное использование экономически обеспечивает постоянное продуцирование и воспроизводство экосистем (экологический эффект) [2].

Важным фактором развития промышленности Республики Беларусь является расширение использования вторичного сырья. Во многих странах стеклобой из-за его экологичности и дешевизны составляет основу производства продукции стекольной промышленности. В общем объёме коммунальных отходов в Республике Беларусь, который составляет не менее 3,7 млн.тонн в год, образуется не менее 180 тыс.тонн отходов стекла, при этом в настоящее время 2/3 этих отходов попадает на полигоны для захоронения и не вовлекается во вторичный оборот.

В 2009-2015 гг. в основном обеспечено решение задач, поставленных Государственной программой сбора (заготовки) и переработки вторичного сырья в Республике Беларусь, утвержденной Указом Президента Республики Беларусь от 22 июня 2009 г. № 327 (далее - Государственная программа).

Уровень извлечения основных вторичных материальных ресурсов (без учета строительных отходов) из объема образования твердых бытовых коммунальных отходов увеличился более, чем в 2 раза - с 7,5% в 2008 году до 15,6% в 2015 году. Значительно возросли объёмы сбора (заготовки) вторичного сырья, в том числе: отходов бумаги и картона - с 174,9 тыс.тонн в 2008 году до 323 тыс.тонн в 2015 году (в 1,85 раза), отходов стекла - с 28 тыс.тонн до 164,3 тыс.тонн (в 5,9 раза), изношенных шин с 13,1 тыс.тонн до 43,2 тыс.тонн (в 3,3 раза), отходов пластмасс с 17,1 тыс.тонн до 52,1 тыс.тонн (в 3 раза) .

В результате реализации Государственной программы в 2015 году заготовлено 164,3 тыс.тонн отходов стекла (113,3 процента от установленного задания и 133,7 процента к уровню 2014 года). Импорт отходов стекла снизился в 13 раз (с 24,7 тыс.тонн в 2011 году до 1,9 тыс.тонн в 2015 году).

Концепция Программы развития промышленного комплекса Республики Беларусь на период до 2020 года направлена на обеспечение оптимального развития промышленного комплекса страны, одним из приоритетов развития которого является ресурсосбережение - рациональное использование имеющихся в республике сырьевых ресурсов и углубление переработки сырья. Например, расплав, из которого вырабатывают стеклянные изделия, получают из смеси природных или искусственных сырьевых материалов (шихты), а добавление боя при стекловарении дает определенные преимущества, так как при применении высококачественного стеклобоя достигается увеличение срока службы варочных печей; снижается уровень загрязнения атмосферы, происходит экономия сырьевых и энергоресурсов в процессе варки и снижается стоимость конечного продукта [3].

В Республике Беларусь проводится целенаправленная работа по увеличению объемов сбора (заготовки) и переработки вторичных материальных ресурсов (далее – ВМР), а также реализации сортированного тарного стеклобоя.

Заключение. Проблема отходов – это не только вопросы культуры, экологии, но и роста нашего благосостояния [4].

В Республике Беларусь необходимо продолжить работу по поэтапному закрытию мусоропроводов в многоквартирных домах, а на придомовых территориях – по размещению контейнеров для раздельного сбора ВМР, в том числе и стеклянных отходов, для чего утверждаются поэтапные графики с конкретными исполнителями и сроками исполнения, а также необходимо обеспечить более жесткий контроль за недопущением захоронения отходов на полигонах.

При проектировании многоэтажных жилых домов предусматривается исключение мусоропроводов из проектно-сметной документации. В случае выявления фактов нарушения законодательства об обращении с отходами необходимо применять к виновным штрафные санкции, установленные законодательством.

В целях заинтересованности населения в заготовке стеклоотходов необходимо увеличить цены на закупочное сырье.

При сортировке смешанного стеклобоя на сортировочном предприятии (г.Минск) ежедневно образовывается большое количество стеклобоя мелкой фракции (до 5 мм), который в

настоящее время в народном хозяйстве не используется в полном объеме, необходимо принимать действенные меры по вовлечению его в хозяйственный оборот.

В целях недопущения захоронения субъектами хозяйствования ВМР для собственников твердых коммунальных отходов и владельцев полигонов установлены повышающие коэффициенты к тарифу на захоронение твердых коммунальных отходов при обнаружении вторичных материальных ресурсов в их составе (с 01.04.2016 - в 2 раза, с 01.07.2016 - в 4 раза, с 01.09.2016 - в 5 раз, с 01.01.2017 - в 10 раз).

Ход выполнения установленных заданий по сбору (заготовке) ВМР и государственного заказа на поставку (заготовку, сдачу) отходов бумаги, картона и стекла рассматривается заинтересованными министерствами и ведомствами с принятием необходимых мер по их выполнению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Генгут, И.Б. Экономическое регулирование ресурсосбережения в сфере обращения отходов производства и потребления: автореф. дис. ...канд. экон. наук: 08.00.05./ ГФБОУ "Российский экономический университет им. Г.В.Плеханова" - 2012.

2. Трич, Ю.А. Эколого-экономическая оценка природопользования. / Ю.А. Трич – Экономика природопользования: учебно-методическое пособие / А.В. Неверов [и др.] под общей редакцией А.В. Неверова. - Минск: Колорград, 2016. –144 с.

3. Трич, Ю.А. Ресурсосбережение как фактор конкурентоспособности стекольной отрасли Республики Беларусь. / Ю.А. Трич – Труды БГТУ. Экономика и Управление №7, 2014 – 230-233 с.

4. Сотник, И. Н. Формирование эколого-экономического механизма управления ресурсосбережением...[Электронный ресурс]. Режим доступа: [avtoreferati.ru / formirovanie ekoloco-ekonomicheskogo-mechanizma-upr](http://avtoreferati.ru/formirovanie-ekologo-ekonomicheskogo-mechanizma-upr) - Дата доступа: 12.08.2016.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОСАДКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА СОЛОДА В КАЧЕСТВЕ УДОБРЕНИЯ

Осадки являются могут быть использованы в производстве строительных материалов или в качестве органического удобрения. При использовании их в качестве органо-минерального удобрения должен осуществляется контроль на не превышение содержания тяжелых металлов, патогенной микрофлоры и яиц гельминтов. С этой целью разрабатываются методы, основанные на биовыщелачивании тяжелых металлов, детоксикации кальцийсодержащими препаратами и гуминсодержащими реагентами.

В настоящее время в мире образуется $20 \cdot 10^9$ т/год осадков сточных вод [1]. При этом в России образуется до 100 млн. т/год осадков сточных вод с влажностью 98%, то есть по сухому веществу образуется до 2 млн. т/год [2]. Осадок биологической очистки предприятия по производству солода содержит в своем составе необходимые компоненты, которые позволяют улучшить плодородие почв, при этом в осадке не обнаружено превышения содержания тяжелых металлов и общих колиформных бактерий (ОКБ), выполняется условие отсутствия жизнеспособных яиц и личинок гельминтов. Таким образом, его можно использовать в мелиоративных целях. Ежегодное количество осадка биологической очистки может достигать до 1000 т/год при влажности 81,2%. До настоящего времени осадок вывозиться на полигон ТБО. Однако, в мировой и отечественной практике, один из возможных способов утилизации ОСВ является его использование в качестве органоминерального удобрения. Содержание основных химических элементов в осадке биологической очистки, % масс.: железа оксид – 0,39; алюминия оксид – 0,003; сульфаты – 0,417; органическое вещество – 16,98; нитраты – 0,003; кальция оксид – 0,69; магния оксид – 0,021; фосфаты – 0,15; хлориды – 0,005; никель – 0,005; кадмий – 0,0001; свинец – 0,001; зола (остаток по SiO_2) – 0,1349. Согласно ГОСТ Р 17.4.3.07-2001 осадок биологической очистки отнесен к первой категории, и таким образом, его можно использовать под все виды сельскохозяйственных культур, кроме овощных, грибов, зелени и земляники [3].

Так же в работе использовался отход производства мела – шлам карбоната кальция пятого класса опасности. Фактическое содержание влаги у шлама при поступлении в хвостохранилище составляет 60–

70%, он образуется в количестве до 17000 т/год. Проведен эксперимент по использованию осадка биологической очистки в различных пропорциях совместно с шламом карбоната кальция в количестве 1 %. Содержание осадка биологической очистки составило, % к массе смеси: 10,0; 20,0; 30,0; 40,0; 50 и 100 %. В используемой почве содержание тяжелых металлов не превышало допустимую норму.

В качестве тест-объекта был выбран лук репчатый (*Allium cepa*). Для этого были сделаны вытяжки из приготовленных почвенных смесей. Эксперимент проводился в трехкратной повторности в пробирках, предварительно наполненных вытяжками, куда помещались луковички и велись наблюдения. На рис. 1 представлена зависимость длины корневой системы *Allium cepa* от содержания в почвенной вытяжке осадка биологической очистки. В качестве контроля взята водопроводная вода.

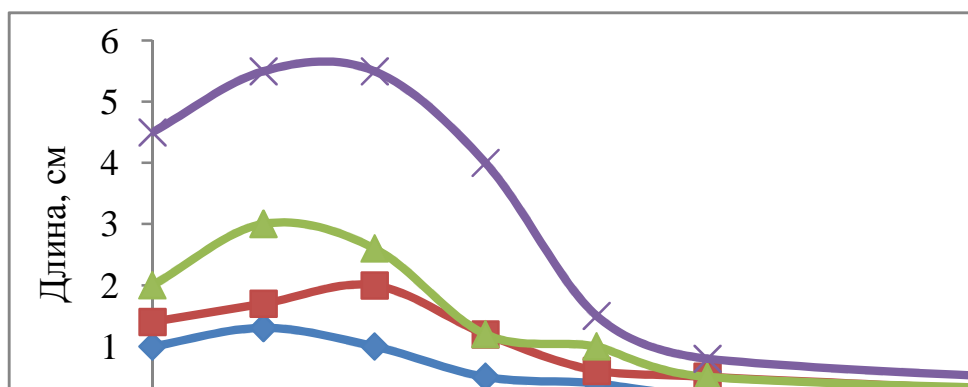


Рисунок 1 - Зависимость длины корневой системы *Allium cepa* при экспонировании в вытяжках из приготовленных почвенных смесей

Как следует из результатов, при содержании до 20% осадка биологической очистки в составе почвенной смеси наблюдается стимулирование роста корневой системы, в дальнейшем отмечается угнетение роста – от 30%. Таким образом, *Allium cepa* является чувствительным тест-объектом, на котором выявлено фитотоксическое действие.

Одной из международной тест-культурой являются семена ячменя (*Hordéum vulgáre*). В емкости высаживали по 100 отсортированных семян, повторность опыта трехкратная. Показатели всхожести культуры представлены на рис. 2, из которых 2 видно, что при содержании осадка биологической очистки в количестве 10–30% в почве возрастает процент всхожести семян.

На 18 день эксперимента при 20%-ном содержании осадка биологической очистки всхожесть семян достигает практически 100%; после 30% всхожесть начинает снижаться и при 40 и 50%-ном содержании осадка она значительно падает. На рис. 3 представлена зависимость длины проростков семян *Hordéum vulgáre* от содержания осадка

в почвенных смесях.

Из диаграммы, изображенного на рис. 3 можно сделать вывод о том, что при содержании 10 и 20% осадка к почвенной смеси длина проростков увеличивается по сравнению с контролем.

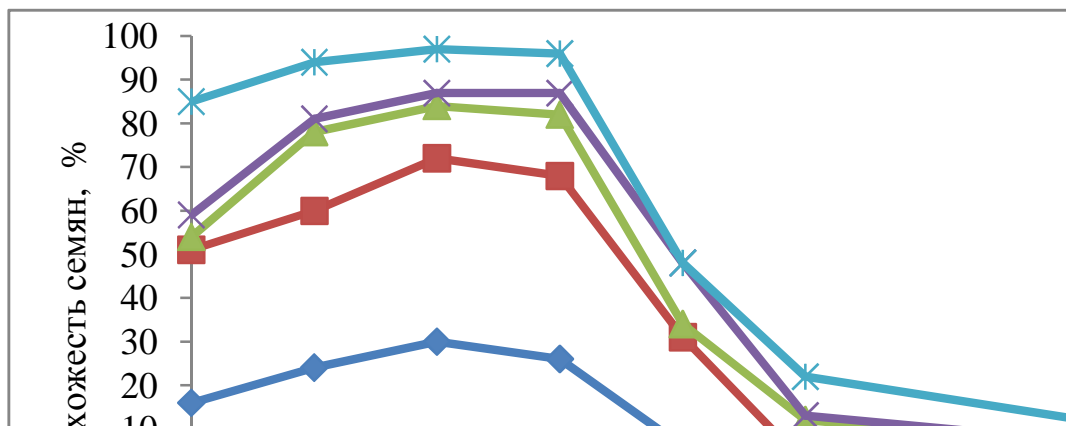


Рисунок 2 -Зависимость всхожести семян *Hordéum vulgare* от содержания осадка биологической очистки в почвенных смесях

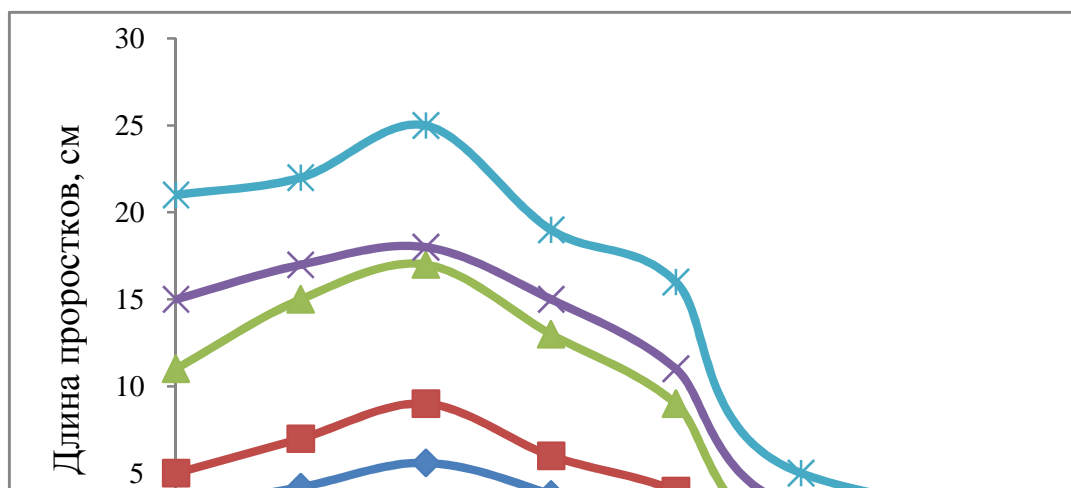


Рисунок 3 - Зависимость длины проростков *Hordéum vulgare* от содержание осадка биологически очистки в почвенных смесях

При наличии в почвенной смеси 30% осадка идет угнетение роста проростков. При 40% рост угнетается, а именно уменьшается на 3–5 см по сравнению с почвенными ростками. При 50% практически отсутствует рост ячменя. Это говорит о фитотоксическом действии осадка. В тоже время, он отнесен к первой категории. Возможным фактором негативного влияния осадка биологической очистки является то, что он является отходом и разработанные нормативы по содержанию металлов в осадке ориентированы на санитарно-гигиеническое нормирование для человека, но не учитывают фитотоксическое действие на растения. Исследования будут продолжены.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сергиенко, Л.И. Экологически безопасная технология для утилизации осадков природных и сточных вод г. Волжского / Л. И. Сергиенко, Д.А. Семенова // Экологические системы и приборы. – 2013. – № 3. – С. 3–7.
2. Гальченко, С.В. Обоснование использования осадка сточных вод городских очистных сооружений в качестве удобрения / С.В. Гальченко, А.С. Чердакова // Экологический вестник России. – 2012. – № 3. – С. 30–34.
3. ГОСТ Р 17.4.3.07-2001. Охрана природы. Почвы. Требования к свойствам осадков сточных вод при использовании их в качестве удобрений. – М.: Стандартинформ. – 2008. – 5 с.

УДК 621.357

А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
В.Д. Мусская, инженер-химик (ОАО «МЗОР», г. Минск)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МАТЕРИАЛАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ ОТХОДОВ

Одним из критериев выбора способа очистки сточных вод (СВ) является наличие и доступность материалов, необходимых для эффективной очистки. На практике применяются разные по составу и свойствам материалы природного происхождения и специально синтезированные. Данная работа посвящена поиску альтернативных источников получения коагулянтов и сорбентов для очистки сточных вод. Поэтому объектом исследования являлись отработанные растворы травления черных металлов, образующиеся на ОАО «Сморгонский завод оптического станкостроения».

При получении коагулянта к отработанному травильному раствору (ОТР) добавляли эквивалентное количество концентрата гипохлорита натрия, необходимое для полного окисления Fe^{2+} в Fe^{3+} , и перемешивали.

Содержание Fe^{3+} в полученном коагулянте составило 9,7 г/л, а железа общего – 12,6 г/л.

Для определения эффективности очистки сточных вод полученным коагулянтом проводили исследования, в которых использовали:

– коагулянт, полученный из отработанного травильного раствора;

– полученный коагулянт, но нейтрализованный до $pH=2$.

Для сравнения результатов очистки сточных вод также проводили исследования, в которых в качестве коагулянта использовались

ОТР (без какой-либо предварительной обработки). Так как нет возможности коагулянт нейтрализовать до рН выше 2, то исследования проводили на модельной сточной воде и на той же воде, но нейтрализованной до рН=7.

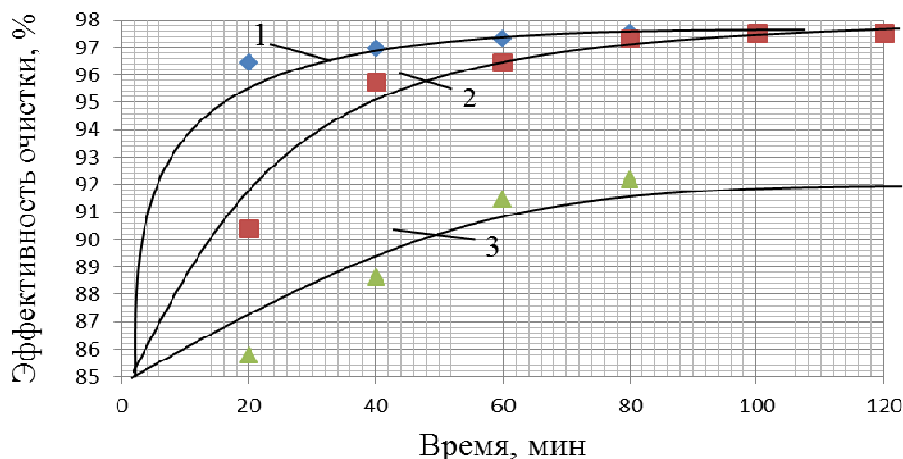
Исследования проводились на модельной сточной воде, содержащей взвешенные вещества в количестве 10 г/л.

В результате исследований было определено, что наибольшая эффективность очистки сточных вод достигалась коагулянт (нейтрализованным до рН= 2), полученным из ОТР.

Проведение дополнительных исследований позволило установить, что наилучшей эффективностью очистки сточных вод обладает коагулянт, полученный из ОТР (нейтрализованный до рН= 2), выдержанный 1 сутки, оптимальная его доза составляет 0,23-0,29 г Fe^{3+} /л.

Для сравнения для очистки сточных вод использовали коагулянт $FeCl_3$ и коагулянт, полученный из ОТР. Было установлено, что оптимальная доза коагулянта $FeCl_3$ составляет 0,32 г/л в пересчете на Fe^{3+} .

На рисунке 1 представлены графики зависимости эффективности очистки от времени для оптимальных доз коагулянта $FeCl_3$ и коагулянта, полученного из ОТР.



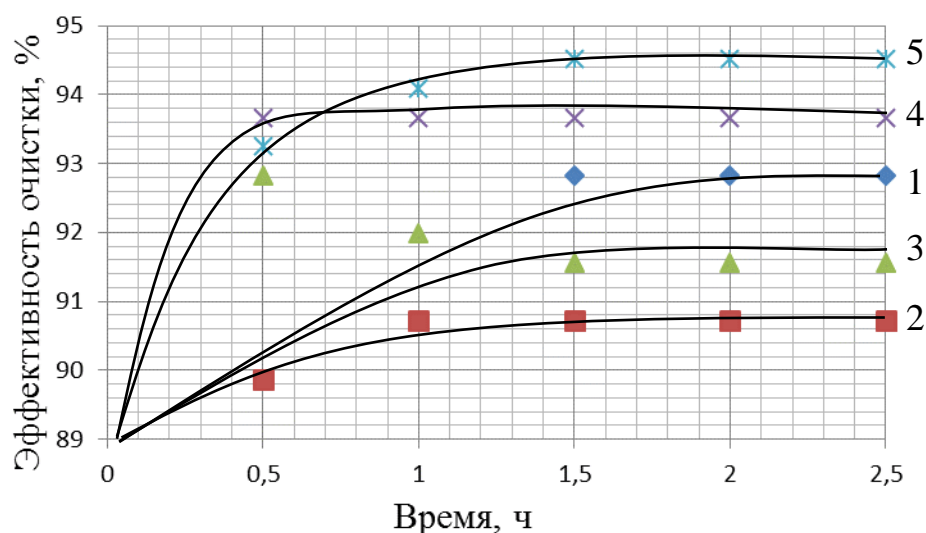
1 – коагулянт $FeCl_3$ доза 0,32 г/л в пересчете на Fe^{3+} ; 2 – коагулянт, полученный из ОТР, доза 0,23 г/л в пересчете на Fe^{3+} ; 3 – коагулянт $FeCl_3$ доза 0,23 г/л в пересчете на Fe^{3+} .

Рисунок 1 – Графики зависимости эффективности очистки сточных вод от времени отстаивания для коагулянта $FeCl_3$ и коагулянта, полученного из ОТР

Из графиков видно, что при равных дозах коагулянта, коагулянт, полученный из ОТР позволяет достигать более высокой степени очистки сточной воды, однако если использовать оптимальную дозу $FeCl_3$, то наилучшая степень очистки достигается быстрее. Исходя из этого можно сделать вывод, что выбор коагулянта зависит от эконо-

мической целесообразности, затрат на аппаратное оформление и др.

Далее были проведены исследования очистки сточной воды ОАО «Керамин», отобранной до отстойника и после, с использованием полученного коагулянта. На рисунке 2 представлены графики зависимости эффективности очистки полученным коагулянтот сточных вод ОАО «Керамин», отобранных до отстойника, а на рисунке 3 сточных вод, отобранных после отстойника, от времени отстаивания.



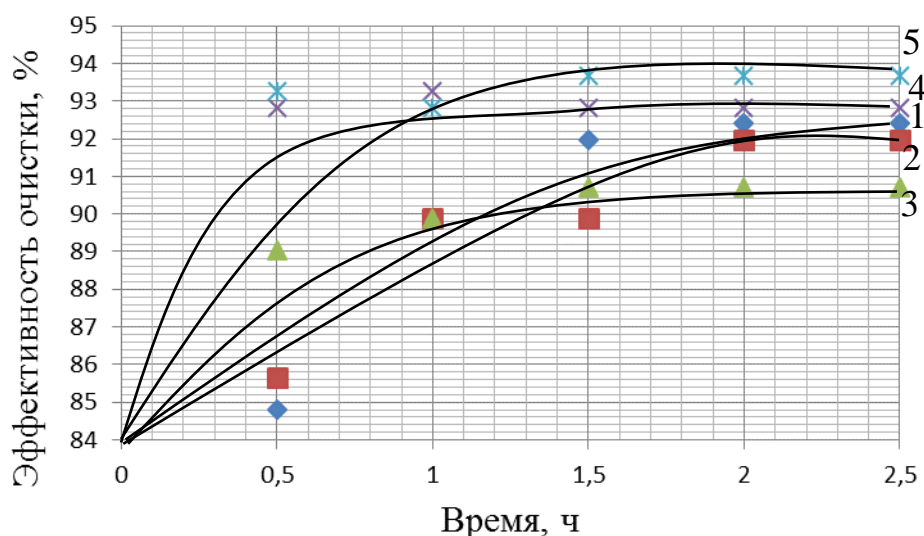
Доза коагулянта г/л в пересчете на Fe^{3+} : 1 – 0,03;
2 – 0,1; 3 – 0,16; 4 – 0,23; 5 – 0,32.

Рисунок 2– Графики зависимости эффективности очистки СВ ОАО «Керамин», отобранных до отстойника, от времени отстаивания

Из графиков видно, что оптимальная доза, полученного коагулянта, требуемая для очистки СВ ОАО «Керамин», выше, чем было установлено на модельной СВ. Это свидетельствует о том, что оптимальную дозу коагулянта необходимо подбирать индивидуально для конкретной сточной воды.

Таким образом, коагулянт, полученный из ОТР может использоваться для очистки сточных вод предприятий по производству строительных материалов.

Методика получения сорбента заключалась в следующем: осаждение сорбента на основе гидроксида железа проводили путем смешивания отработанного раствора травления печатных плат, отработанного раствора травления металлоизделий, отработанного раствора химического никелирования. К смеси прибавляли раствор щелочи до pH 4,5-5,0 при комнатной температуре. Образовавшийся осадок отмывали водой до нейтральной реакции и сушили при 70-100°C в сушильном шкафу до постоянной массы. Полученный сорбент содержит 70% гидроксида железа, 20% гидроксида меди, 10% гидроксида никеля.



Доза коагулянта г/л в пересчете на Fe^{3+} : 1 – 0,03;
 2 – 0,1; 3 – 0,16; 4 – 0,23; 5 – 0,32.

Рисунок 3– Графики зависимости эффективности очистки СВ ОАО «Керамин», отобранных после отстаивания, от времени отстаивания

Исследование свойств полученного сорбента было проведено на модельной воде, которая близка по составу к промывной сточной воде, образующейся на предприятиях, имеющих в своих производственных циклах гальваническое производство.

В ходе исследований было установлено, что данный сорбент можно рекомендовать при очистке сточных вод, содержащих ионы меди в концентрациях до 1 г/л. При этом расход сорбента составляет 4 г/л, а продолжительность взаимодействия 48 ч при интенсивном перемешивании. Также было установлено, что полученный сорбент кроме ионов меди сорбирует анионы, присутствующие в воде.

На рисунке 4 приведена сравнительная гистограмма СОЕ сорбента, полученного из ОТР, с существующими сорбентами.

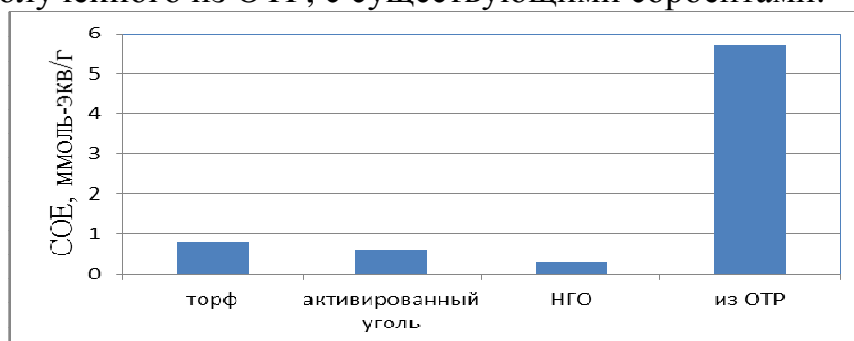


Рисунок 4 – Сравнение СОЕ разных сорбентов

Из графика видно, что СОЕ сорбента полученного из ОТР почти в 10 раз больше СОЕ активированного угля и др. сорбентов, поэтому его можно рекомендовать для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

СТРУКТУРА ОБРАЩЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ КОММУНАЛЬНЫМИ ОТХОДАМИ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ И ЕВРОПЕЙСКИХ СТРАНАХ

В соответствии с [1], к коммунальным отходам в Республике Беларусь относят отходы потребления и отходы производства, включенные в утверждаемый Министерством жилищно-коммунального хозяйства Республики Беларусь перечень отходов, удаление которых организуют местные исполнительные и распорядительные органы. В 2015 г. в Беларуси собрано около 5 млн.т коммунальных отходов, в том числе 3,8 млн.т отходов потребления. Удельное количество ТКО при этом составляет 1,5 кг на человека в день. В странах ЕС количество ТКО достигает 3 млрд.т в год, и изменяется для различных стран в пределах 0,85–1,7 кг на человека в день.

Система обращения с твердыми коммунальными отходами (ТКО) в Республике Беларусь и странах ЕС имеет иерархическую структуру (рисунок 1).

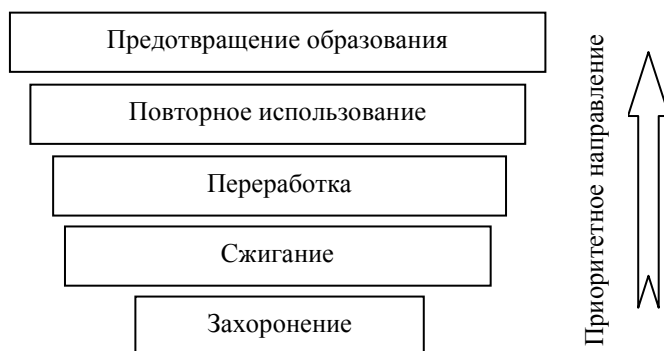


Рисунок 1 – Иерархическая структура обращения с ТКО

Рассмотрим более детально все элементы представленной структуры, проведем сравнение между нашей страной и ЕС.

В Стратегии в области охраны окружающей среды Республики Беларусь на период до 2025 г. одной из основных задач в области обращения с отходами (в том числе и ТКО) является обеспечение уменьшения объемов образования отходов. Предотвращение образования отходов включает уменьшение на стадии производства количества упаковки, по возможности повторное использование тары и др. Все способы предотвращения образования отходов и их повторного использования требуют вовлечения общественности, повышения уровня осведомленности и экологического образования. В Беларуси пропагандой предотвращения образования отходов являются пре-

имущественно общественные организации, объединенные в «Зеленую сеть». В странах ЕС в рамках Рамочной Директивы по отходам (EU Waste Framework Directive (2008/98/EC)) предусмотрено разработка и реализация программ по предотвращению образования отходов и их повторного использования.

Переработка ТКО включает три стадии – сбор и сортировка перерабатываемых отходов, непосредственно переработку с получением новых продуктов. В Беларуси насчитывается 88 мусороперерабатывающих предприятий, которые функционируют практически во всех крупных и средних городах республики, где перерабатывается 15 % от общего объема ТКО, 8,8 % – используются в качестве вторичных материальных ресурсов (бумага и картон, стекло, текстильные отходы, изношенные шины, полимерные отходы). Лидером по использованию ТКО в ЕС является Германия – 63,8 %, но это не только повторное использование отходов упаковки, шин, текстиля в качестве вторсырья, но и компостирование органических (пищевых и растительных) бытовых отходов.

Захоронение ТКО на полигонах связано со значительным воздействием на окружающую среду. Основные факторы риска от сконцентрированных на полигонах ТКО масс отходов связаны с попаданием в подземные и поверхностные воды, на почвенный покров жидкого фильтрата, а также выбросом загрязняющих веществ (свалочный газ). Как отмечено в [2], особенностями фильтрационных вод являются сложный химический состав, высокое содержание токсичных компонентов и биорезистентных примесей, присутствие различных групп микроорганизмов. Выбросы от полигонов ТКО содержат токсичные соединения (аммиак, сероводород, угарный газ, оксиды азота, твердые частицы), а также метан и углекислый газ, которые являются парниковыми газами. В Республике Беларусь эмиссия метана от захоронения ТКО на полигонах составляет порядка 130 тыс.т / год.

В настоящее время в Беларуси насчитывается 164 полигона и 3710 мини-полигонов ТКО, на которых захораниваются 76,2 % от собранного количества отходов. Суммарная площадь земельных полигонов ТКО составляет около 900 га, мини-полигонов – 3 тыс.га. Объекты захоронения ТКО проектируются и эксплуатируются в соответствии с ТКП 17.11-02-2009(02120/02030).

В ЕС в среднем захоранивается 56,5 %. Количество отходов и доля в них захораниваемых отходов в европейских странах существенно отличается. Например, по данным отчета Европейского агентства охраны окружающей среды [3], в Болгарии захоранивается более 97 % ТКО, Хорватии – 95 %, Литве и Латвии – около 90 %. Европейские

страны реализуют интегрированную систему обращения с ТКО, что позволяет сместить приоритеты от захоронения отходов к предотвращению их образования.

В настоящее время в Республике Беларусь совместно с ЕС разрабатывается Национальная стратегия по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами на период до 2035 года.

В соответствии с принятой подпрограммой «Обращение с коммунальными отходами и использование вторичных материальных ресурсов» Государственной программы «Комфортное жилье и благоприятная среда» на 2016–2020 гг. поставлена задача минимизация объема захоронения ТКО с обеспечением в 2020 г. доли их повторного использования не менее 25 % от объема образования. В качестве приоритетных направлений увеличения уровня использования ТКО, сокращения объемов их захоронения, рассматриваются:

- развитие и совершенствование системы отдельного сбора ТКО, механической сортировки отдельно-собранных и смешанных отходов на сортировочных линиях;

- расширение перечня вторичных материальных ресурсов, которые можно извлечь из состава отходов для использования их в качестве вторичного сырья;

- внедрение депозитной (залоговой) системы обращения потребительской тары в Республике Беларусь;

- производство альтернативного топлива (RDF) из калорийных фракций отходов и его применение в котельном хозяйстве страны и в цементном производстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закон Республики Беларусь от 20.07.2007 №271-З «Об обращении с отходами»

2. Ерошина, Д.М. Экологические аспекты захоронения твердых коммунальных отходов на полигонах / Д.М. Ерошина, В.В. Ходин, В.С. Зубрицкий, А.Л. Демидов. – Минск: «Бел НИЦ «Экология», 2010. – 152 с.

3. Managing municipal solid waste – a review of achievements in 32 European countries // European Environmental Agency Report. – Copenhagen, 2013. – 40 p.

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА ПРЕДПРИЯТИЙ ПРИБОРОСТРОЕНИЯ И МАШИНОСТРОЕНИЯ

Предприятия машиностроения, как правило, помимо гальванических производств имеют и покрасочное производство. Крайне опасными загрязнителями сточных вод промышленных предприятий являются разнообразные органические вещества окрасочных производств. Эти вещества характеризуются сложным и переменным составом, высокой токсичностью, преимущественным содержанием растворенных, а не взвешенных веществ. Поэтому их выделение представляет задачу чрезвычайной сложности. Известные методы очистки такого вида сточных вод (ультрафильтрация, сжигание, ионный обмен и др.), связаны с очень большими энергетическими затратами, высокой стоимостью технологического оборудования, дефицитностью реагентов и потребностью в значительных производственных площадях.

На стадиях подготовки изделий под покраску (обезжиривание, фосфатирование, травление и т.п.) образуются сточные воды, загрязненные веществами минерального происхождения и соединениями тяжелых металлов (цинк, хром, титан и.п.).

Обследование систем водопотребления и водоотведения покрасочного производства, выявило два основных источника сброса сточных вод:

- линия подготовки поверхности перед покраской (где производится обезжиривание и фосфатирование поверхностей изделий перед покраской и соответственно после каждой из операций производится отмывка);

- гидрофильтры покрасочных камер (они предназначены для предотвращения выброса токсичных веществ содержащихся в воздухе проходящего через двойную завесу воды, где происходит освобождение его от лакокрасочных материалов и влаги. Очищенный воздух выводится в атмосферу [1]).

Окраска изделий связанная со сбросом сточных вод, в основном, осуществляется методом пневматического распыления, используя лишь от 45 до 75% краски. Причем при контакте краски с водой происходит частичное растворение химикатов входящих в ее состав. В воде, сбрасываемой из гидрофильтров, могут содержаться различные химикаты, в т. ч. тяжелые металлы. Это так называемый мокрый способ очистки воздуха.

Загрязненная вода поступает в ванну расположенную в нижней части гидрофильтра. После достижения в воде максимально допусти-

мых концентраций загрязнителей она должна сливаться, донные отложения краски удалятся, а затем заливаться свежая вода. В случае нарушения сроков замены воды в гидрофилтрах они прекращают выполнять свою функцию [2].

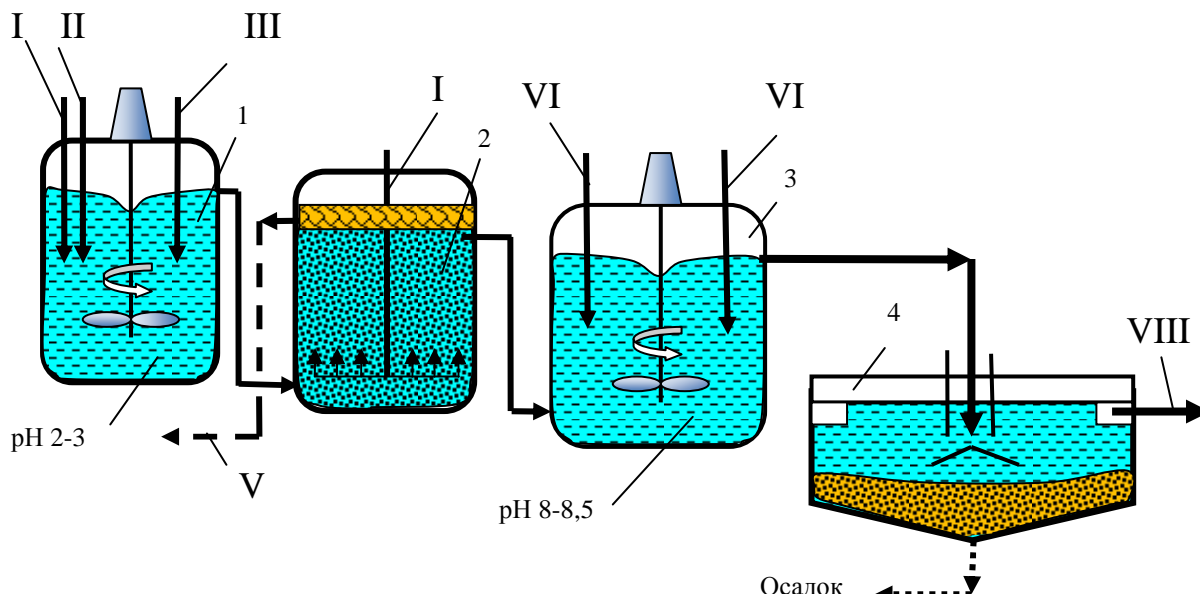
Разработана технология обезвреживания сточных вод содержащих лакокрасочные материалы (ЛКМ), достигаемая реализацией метода в рамках традиционных очистных сооружений стоков гальванического производства. Эта «попутная» технология позволяет использовать технологические свойства промывных хромсодержащих стоков и отработанных технологических растворов (ОТР) покрасочного производства. При этом отпадает необходимость в дополнительных энерго- и материалоёмких технологических линиях, требующих значительных производственных площадей для их размещения, приобретения новых дорогостоящих реагентов. При этом снижение содержания органических веществ в 10÷15 раз, оценивавшееся по ХПК, позволяет считать глубину обработки достаточной для условий сброса стоков в хозяйственно-канализацию.

Положительный эффект реализованной технологии по очистке сточных вод, содержащих ЛКМ, достигнут тем, что эти сточные воды, обрабатываются совместно с хромсодержащими стоками. Такой подход позволил осуществить деструкцию части органических соединений бихроматами при низкой величине рН=2-3. Дальнейшая «продувка» смеси воздухом обеспечила окисление легкоокисляемых органических соединений кислородом воздуха, выделение пенного продукта с последующим использованием сорбционной способности оксигидратных коллекторов образующихся в процессах нейтрализации всех видов стоков и осаждения в осветлителе.

Техническое решение по «попутной» обработке сточных вод содержащих ЛКМ, приведено на рисунке 1.

Сточная жидкость, содержащая ЛКМ (I), подаётся в реактор обработки хромсодержащих стоков и перемешивается механической мешалкой совместно с хромсодержащими сточными водами (II). Поддержание рН=2-3 осуществляется кислыми отработанными технологическими растворами (ОТР) травления черных металлов, содержащими ионы железа (II и III). При этом происходит деструкция органических загрязнений бихроматами. Затем обработанный сток направляется в емкость 2, где осуществляется продувка смеси сжатым воздухом (IV). При этом происходит окисление легкоокисляемых органических примесей и выделение из воды пенного продукта (V), удаляемого на обезвреживание. Далее обработанная смесь направляется на совместную нейтрализацию с другими видами сточных вод в реактор – нейтрализатор всех видов стоков 3. В реакторе с помощью нейтрализую-

щих растворов (VI) поддерживается pH=8,0-8,5. При этом происходит сорбция органических загрязнений на образующемся оксигидратном коллекторе. Дальнейшее снижение концентрации лакокрасочных соединений происходит в осветлителе 4, за счёт эффекта соосаждения взвесей.



1 – реактор обработки хромсодержащих сточных вод; 2 – ёмкость для продувки сжатым воздухом; 3 – реактор-нейтрализатор всех видов сточных вод; 4 – осветлитель I – сточные воды содержащие ЛКМ; II– хросодержащие сточные воды; III – ОТР, содержащие железо (II и III); IV – сжатый воздух; V – пенный продукт; VI – нейтрализующие растворы; VII - кислотно-щелочные сточные воды; VIII – осветлённые сточные воды

Рисунок 1 - «Попутная» технология обработки сточных вод содержащих ЛКМ

Внедрение «попутной» технологии обработки сточных вод содержащих ЛКМ осуществлено на очистных сооружениях ОАО «Брестский электромеханический завод» на базе двух реакторов из числа высвобожденного оборудования после реконструкций технологических линий обработки стоков гальванического производства. Эксплуатация узла обезвреживания сточных вод содержащих ЛКМ показала, что глубина очистки по ХПК повышается ощутимо. При исходном ХПК до 2500 мг/л, на выходе очистных сооружений эта величина не превышает значения 10-12 мг/л.

ЛИТЕРАТУРА

1. Урецкий, Е.А. Ресурсосберегающие технологии в водном хозяйстве промышленных предприятий : Монография / Е.А. Урецкий; под ред. С. Е. Березина. – Брест : БрГТУ, 2008.
2. Гогина, Е.С. Ресурсосберегающие технологии промышленного водоснабжения и водоотведения/ Е.С. Гогина, А.Д. Гуринович, Е.А Урецкий: Справоч. пособие.– М.: Изд. Ассоциации строит. ВУЗов, 2012.

УДК 628.335.2

И. Э. Головнев, инж. (УП «Витебскводоканал»);

В. Н. Марцунь, доц., канд. техн. наук;

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

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ В ТЕХНОЛОГИИ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ультразвуковая обработка является эффективным способом воздействия на жидкие среды различного состава с целью интенсификации процессов диспергирования, фазового разделения, химических превращений. В технологии очистки сточных вод ультразвук используется для обеззараживания сточных вод и осадков, уменьшения количества осадков и подготовки их к анаэробному сбраживанию, выделения отдельных компонентов из осадков. Ультразвуковая обработка суспензии активного ила, как одна из стадий биологической очистки, должна проводиться таким образом, чтобы максимально повысить активность сообщества микроорганизмов при минимизации дополнительной нагрузки на очистные сооружения.

При ультразвуковой обработке избыточного активного ила, как правило, стремятся достичь максимальной дезинтеграции биомассы для облегчения ее последующей переработки. В сравнении с другими методами обработки иловых суспензий с целью интенсификации биологической очистки ультразвуковая обработка характеризуется удобством и сравнительной простотой практической реализации, возможностью регулирования интенсивности воздействия в широких пределах.

Объектом исследования в большинстве работ по применению ультразвуковой обработки в технологии биологической очистки сточных вод является суспензия активного ила. Ультразвуковая обработка суспензии активного ила очистных сооружений канализации используется для обеззараживания, дезинтеграции биомассы с целью повышения доступности органического вещества для последующего использования или переработки, удаления с поверхностного слоя клеток внеклеточных биополимеров, которые обладают флокулирующими свойствами

Установление закономерностей изменения состава и свойств фаз суспензии активного ила при ультразвуковой обработке и выбор условий, обеспечивающих получение заданного эффекта (удаление тяжелых металлов из твердой фазы, повышение флокулирующих свойств и др.).

Объектом исследования была суспензия активного ила концентрацией от 6,0 до 25,9 г/дм³. В качестве основных факторов, оказывающих влияние на эффективность ультразвуковой обработки рассматривали продолжительность обработки, мощность излучателя и амплитуда его колебаний, тип излучателя и др.)

Установлено, что при энергозатратах до 15 кДж/г наблюдается максимальный переход в водную фазу внеклеточных биополимеров, что способствует флокуляции частиц дисперсной фазы и обеспечивает формирование более плотной структуры осадка (кека) при центрифугировании. Содержание дисперсных частиц в фугате уменьшается по сравнению с необработанной суспензией. Для улучшения флокулирующих свойств может использоваться ультразвуковая обработка с применением гидродинамического и пьезоэлектрического излучателей. Расход обработанной ультразвуком иловой суспензии, обеспечивающей интенсификацию осаждения взвешенных веществ составляет 1-5% об. В зависимости от концентрации иловой суспензии, подвергаемой ультразвуковой обработке, для интенсификации осаждения взвешенных веществ могут использоваться обработанная иловая суспензия, фугат или кек.

Наилучшие результаты получены при использовании обработанной ультразвуком иловой суспензии для очистки от взвешенных веществ во взвешенном слое осадка (степень очистки увеличивалась не менее, чем на 30%).

В жидкой фазе иловой суспензии, обработанной ультразвуком, растет содержание общего азота и фосфора, однако при этом отношение C/N увеличивается с 4,04 до 5,26 в основном за счет перехода в раствор легкоокисляющихся органических веществ, в том числе углеводов. Количество углеводов, переходящих в жидкую фазу увеличивается с увеличением концентрации иловой суспензии и может составлять до 0,36% от массы твердых веществ иловой суспензии.

Ультразвуковая обработка позволяет уменьшить содержание в твердой фазе иловой суспензии цинка, свинца, меди и других металлов. В наибольшем количестве переходят в жидкую фазу металлы, связанные с внеклеточными биополимерами. Извлечение металлов из жидкой фазы иловой суспензии обеспечивается катионитами при условии снижения значения рН до определенной величины.

Значение ХПК жидкой фазы иловой суспензии практически линейно зависит от энергозатрат на ультразвуковую обработку. При этом увеличивается отношение БПК/ХПК за счет роста содержания легкоокисляемых органических веществ. После ультразвуковой об-

работки существенно увеличивается ферментативная активность оцениваемая по дегидрогеназной активности.

Таким образом, в работе установлено, что при ультразвуковой обработке наблюдается значительное изменение состава фаз суспензии активного ила, которое зависит от удельного расхода энергии. Основными процессами, которые могут представлять интерес для практического использования, являются переход из твердой в жидкую фазу тяжелых металлов и фосфатов. В жидкой фазе суспензии активного ила увеличивается содержание биополимеров, которые обладают флокулирующими свойствами. Увеличение содержания легкоокисляемых веществ в жидкой фазе иловой суспензии создает условия для денитрификации. Увеличение ферментативной активности иловой суспензии после ультразвуковой обработки может быть использовано для повышения окислительной мощности очистных сооружений.

Секция
НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТЕХНОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Председатель – профессор кафедры технологии нефтехимического
синтеза и переработки полимерных материалов, д-р хим. наук

Эльвира Тихоновна Крутько

Секретарь – мл. научн. сотр. кафедры технологии
нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов

Мария Викторовна Журавлева

А.Г. Харитонович, ст. преп.;
Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук (МГУП, г. Могилев);
Устинов К.Ю., инж.; Бондаренко В.А., инж.
(завод «Полимир» ОАО «Нафтан»)

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН

Производство химических волокон, как искусственных, так и синтетических, сопряжено с образованием достаточно большого количества полимерных отходов. При этом виды отходов весьма разнообразны и зависят от места их образования в технологической цепочке. Например, на стадии синтеза полимеров основным видом отходов являются полимерные слитки. В процессе формования волокнистых материалов, помимо вышеназванных отходов, накапливается фильтрующая рвань, вытянутое или невытянутое жгутовое волокно.

Образование волокнистых отходов в основном связано не с техническими проблемами ведения процесса, а обусловлено качеством исходного сырья, перестройкой технологических режимов при переходе на новое сырьё или ассортиментом готовой продукции. Также иногда существенную роль может играть человеческий фактор. Во всяком случае, отходы производства, по крайней мере, на современном этапе развития промышленного производства неизбежны.

В частности, при производстве химических волокон имеют место достаточно значительные нормы образования отходов. Это серьёзно сказывается на себестоимости готовой продукции, а также оказывает весомый прессинг на экологию.

Не является исключением и производство полиакрилонитрильных волокон, организованное в г. Новополоцк (Республика Беларусь) по диметилформамидному методу. По этому способу предусмотрено получение тройного сополимера на основе акрилонитрила (АН), метилакрилата (МА) и 2-акриламид-2-метилпропансульфо кислоты (АМПС). В качестве инициатора применяется азо-бис-изобутиронитрил. А проблема уменьшения норм отходов является весьма актуальным и для этого предприятия.

Значимая часть волокнистых отходов на данном производстве образуется на стадии нитеобразования. Они представляют собой главным образом мокрое и не подверженное нанесению авиважных препаратов волокно. С целью снижения себестоимости готовой продукции предлагается возвращать волокнистые отходы в технологическую цепочку путем растворения в применяемом растворителе – диметилформамиде. Полученные растворы поли [АН-со-МА-со-АМПС] пред-

лагается вводить в реактор на стадии синтеза. Ранее было установлено, что введение малых количеств полимера (до 3,25 % масс.) в исходную реакционную смесь приводит к интенсификации синтеза волокнообразующего полимера [1, 2].

С целью оценки возможности использования добавок полимера в исходной реакционной смеси в условиях реального технологического процесса было оценено влияние добавок полимера на молекулярно-массовые характеристики образующегося в результате синтеза волокнообразующего полимера. Наши исследования показали, что введение в исходную реакционную смесь добавок полимера, активирующего процесс полимеризации, не приводит к снижению молекулярной массы, а наоборот, незначительно ее повышает. Так, в условиях технологических испытаний синтезируемого в диметилформамиде поли[АН–со–МА–со–АМПС] характеристическая вязкость полимера возрастает с 1,0 до 1,2 уд. ед. Этот факт был объяснен с позиций теории снижения доли квадратичного обрыва кинетической цепи при повышении вязкости реакционной среды.

На основании полученных результатов предложено вводить в исходную реакционную смесь до 3,25 % (масс.) отходов полимера, что позволит сократить индукционный период стадии синтеза и уменьшить производственные затраты на получение волокнообразующего полимера без снижения его молекулярной массы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Щербина, Л.А. О влиянии малых добавок «мертвых» макромолекул на эффект ускорения гомофазного синтеза полярных полимеров / Л.А. Щербина, Б.Э. Геллер, А.Г. Харитонович, В.С. Халейко // «Доклады Академии наук». – 2008. – Т. 422. – № 1. – С. 63-66.

2 Щербина, Л.А. Координационно-радикальный механизм инициирования свободно-радикальных процессов гомофазного синтеза волокнообразующих терсополимеров акрилонитрила / Л.А. Щербина, Б.Э. Геллер, А.Г. Харитонович, В.С. Халейко // «Доклады Национальной академии наук Беларуси». – 2008. – Т.52. – № 5. – С.64-67.

УДК 678.024

Е.З. Хрол, ст. преп., канд. техн. наук;
А.Ф. Петрушеня, ст. преп., канд. техн. наук;
М.М. Ревяко, проф., д-р техн. наук;
(БГТУ, г. Минск)

УТИЛИЗАЦИЯ СМЕШАННЫХ ПОЛИМЕРСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Вопросам утилизации отходов производства и потребления с каждым годом уделяется все большее и большее внимание. Это связано с тем, что выпускаемая продукция всегда имеет ограниченный срок эксплуатации, и после завершения этого срока должна утилизироваться. С другой стороны, объемы производства продукции с каждым годом постоянно увеличиваются, а следовательно и количество отходов, которые необходимо утилизировать, также растет. Особенно актуальна эта проблема для сферы переработки пластмасс, так как отсутствие системы утилизации полимерных отходов приводит к нанесению значительного ущерба окружающей среде – в естественных условиях пластиковый мусор разлагается в течение очень долгого времени (десятки и сотни лет).

Прогрессивные схемы рециклинга полимерных отходов предполагают раздельный сбор такого мусора и использование его в качестве вторичного сырья при производстве новой продукции. Однако во многих случаях пластиковый мусор утилизируется вместе с отходами других типов путем захоронения на специализированных полигонах. Намного более эффективно было бы применять такие использованные изделия для целей производства новой продукции, т.е. организовывать систему рециклинга отходов.

Наиболее существенной проблемой, с которой сталкиваются при рециклинге полимерных отходов, является наличие в них различных посторонних компонентов. Процессы переработки смесевых отходов существенно затрудняются.

Другой немаловажной проблемой является протекание необратимых химических реакций, изменение молекулярной структуры и ухудшение свойств полимерных материалов, протекающих из-за воздействия различных факторов – тепла, света, проникающей радиации, кислорода, влаги, агрессивных химических агентов, механических нагрузок, в процессе эксплуатации изделия и при хранении и переработке полимерных материалов. С целью сохранения и регулирования свойств в полимерные материалы, подвергаемые вторичной переработке, вводят различные технологические добавки [1].

Одним из типов отходов, которые перерабатываются не очень эффективно, являются смешанные полимерсодержащие отходы, получаемые в результате дробления аккумуляторных батарей на ОАО «Белцветмет». До недавнего времени такие материалы вторично перерабатывались лишь частично. Значительная часть этого материала утилизировалась на полигонах. Ранее в рамках проведения исследова-

ний был тщательно изучен состав подобных материалов и оценена возможность использования их для производства новой продукции [2, 3]. Отходы, получаемые в результате дробления аккумуляторных батарей, можно разделить на два типа: жесткие отходы, полученные при измельчении корпусов батарей (КАБ); гибкие отходы, полученные при измельчении внутренних пластмассовых компонентов батарей (ПОАБ). До недавнего времени на предприятии вторично использовались для производства новой продукции только КАБ, в то время как ПОАБ (примерно 20% от общей массы полимерсодержащих отходов) подвергались утилизации путем захоронения на полигонах.

Такая схема является неэффективной как с экологической, так и с экономической точки зрения. В результате исследований, направленных на изучение физико-механических и технологических характеристик композиционных материалов, получаемых на основе отходов указанного типа, было выявлено, что материалы на основе КАБ, в которых ПОАБ используется в качестве наполнителя, обладают высокими эксплуатационными свойствами [4]. Такие композиты вполне могут использоваться для производства ответственных изделий технического назначения. Методом литья под давлением подобные изделия могут изготавливаться из композиций на основе КАБ, содержащих до 20 мас.% ПОАБ. Такие смеси обладают достаточно высокой текучестью (высокое значение ПТР) и приемлемыми механическими характеристиками. При увеличении содержания в композиции ПОАБ свойства материалов снижаются в большей степени, что не позволяет использовать их для получения качественных литьевых изделий.

В результате проведения исследований был также предложен оптимальный режим переработки подобных композиционных материалов методом литья под давлением. Некоторые из наиболее важных параметров переработки материалов представлены в таблице 1 [5].

В работе предложены модифицирующие добавки для регулирования свойств разрабатываемых композиций. В качестве модифицирующей добавки применялся суперконцентрат меловой добавки марки EFPP 1001, производства ОДО «Поликонта», который часто выступает в полимерных композициях в качестве наполнителя, однако при введении его в количестве до 3% по массе в композицию КАБ, наполненную 5% ПОАБ, эта добавка повышает технологичность и облегчает переработку материала. Для устранения негативного влияния повторной переработки в композиции вводилась добавка суперконцентрата стабилизатора марки ПО АО-11 в количестве 1 % [5].

Таблица 1 – Оптимальные параметры переработки композиций на основе КАБ и ПОАБ методом литья под давлением

Параметр процесса литья под давлением	Значение параметра
Температура литья, °С	220–240
Температура формы, °С	40–60
Давление литья, не менее, МПа	120
Время охлаждения (в зависимости от толщины изделия), с	30–60
Время выдержки под давлением (в зависимости от толщины изделия), с	4–12

В работе также были предложены варианты конструкций изделий, которые потенциально могут получаться из предложенных композиций методом литья под давлением. Так, в частности, материалы могут применяться для производства широкой номенклатуры изделий технического и строительного назначения, к которым не предъявляется особо жестких требований. Из композиционных материалов могут, например, получаться формы для плитки тротуарной, лотки для водостока, каналы для сточных вод, дренажные желоба, поддоны, контейнеры, ящики и другие изделия (рисунок 1).



Рисунок 1 – Примеры изделий, которые потенциально могут получаться из композиций на основе КАБ и ПОАБ: лоток водоотводной (а), канал для сточных вод (б), контейнер (в), форма для тротуарной плитки (г)

Таким образом, в работе предложен эффективный способ использования смешанных полимерсодержащих отходов, получаемых в результате измельчения аккумуляторных батарей и состав композиций на их основе. С помощью предложенного способа можно полностью использовать такие отходы для целей производства новой продукции, в частности изделий технического назначения, к которым не предъявляется особо жестких требований. Это позволяет предприятию получать дополнительную экономическую выгоду, и при этом не затрачивать средств для утилизации отходов на специализированных полигонах. В результате этого можно также достигать положительного экологического эффекта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липик В. Т. Рециклинг и утилизация полимерных отходов: монография / В. Т. Липик, Н. Р. Прокопчук. – Минск: БГТУ, 2008. – 290 с.

2. Перспективы использования смешанных полимерных отходов аккумуляторных батарей для формования изделий / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2012. – № 151. – С. 3–6.

3. Состав и структура полимерсодержащих отходов ОАО «Белцветмет» / О. И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2015. – № 177. – С. 74–77.

4. Физико-механические свойства композиционных материалов на основе полимерсодержащих отходов, образующихся в ОАО «Белцветмет» / О.И. Карпович [и др.] // Труды БГТУ. Серия IV. Химия, технология органических в-в и биотехнология. – 2015. – № 177. – С. 78–82.

5. Пучинская, Е.П. Вторичная переработка полимерсодержащих отходов / Е.П. Пучинская, Е.З. Хрол, А.Ф. Петрушеня // Сборник материалов шестьдесят девятой всероссийской научно-технической конференции студентов, магистрантов и аспирантов высших учебных заведений с международным участием – Ярославль, 20 апреля 2016 г. / Министерство образования и науки РФ [и др.]; редкол.: И.Г. Абрамов [и др.]. – Ярославль : Изд-во ЯГТУ, 2016. – Электронное издание – С. 929–933.

УДК 541.6.678

Э.Т. Крутько, проф., д-р техн. наук;
Т.А. Жарская, доц., канд. техн. наук;
М.В. Журавлева мл. научн. сотр.
(БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОТХОДОВ ФОРПОЛИМЕРОВ ПОЛИИМИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

Полиимиды это относительно новый класс термостойких полимеров. Благодаря комплексу уникальных свойств – высоким деформационно-прочностным характеристикам, термостойкости, диэлектрическим свойствам, сохраняющимся в широком температурном интервале от – 200°С до + 500°С и выше, ароматические полиимиды нашли широкое применение во многих отраслях новой техники и технологии.

На их основе получают пленки, волокна, композиционные материалы, покрытия различного функционального назначения, адгезивы, компаунды, клеи, термостойкие мембраны и многие другие.

Так, их применяют в технологии микроэлектроники для изготовления защитных, пассивирующих и планаризирующих покрытий, изолирующих слоев, фоторезистивных материалов, заливочных компаундов, термостойких клеев, а также в качестве основы для гибких печатных плат. Основными недостатками ароматических полиимидов в ряде применений их в микроэлектронике являются:

- нерастворимость в органических растворителях;
- недостаточная адгезионная прочность к полупроводниковым субстратам, к вакуум-напыляемым и формируемым из растворов металлическим слоям;
- практическая бесцветность в тонких слоях;
- недостаточная планаризирующая способность;
- значительная усадка при термической твердофазной циклодегидратации и другие.

Среди известных способов получения этих полимеров одним из наиболее изученных и применяемых на практике, является двухстадийный синтез. Первая стадия синтеза заключается в низкотемпературной поликонденсации диаминов с диангидами тетракарбоновых кислот различного химического строения в полярных апротонных растворителях – диметилформамиде, диметилацетамиде, N-метилпирролидоне, диметилсульфоксиде или их смесях при температуре 10-20 °С. В результате получают форполимеры – полиамидокислоты (ПАК). Из растворов ПАК отливают пленки, формируют волокна, формируют покрытия различного функционального назначения. После удаления растворителя из материала в вакууме или инертной среде, его подвергают термообработке путем нагревания с постепенным подъемом температуры от 20 до 300-350 °С и выше в зависимости от химического строения полиамидокислоты также в вакууме или инертной среде со скоростью подъема температуры 10-15 °С/мин. до достижения требуемой степени имидизации.

В связи с вышеуказанными недостатками полидифенилоксидпиромеллитимида при применении его в технологии микроэлектроники нами были проведены фундаментальные исследования по установлению возможности целенаправленного регулирования эксплуатационных характеристик полидифенилоксидпиромеллитимида (ПМ) путем модифицирования исходного форполимера реакционноспособными полифункциональными компонентами различного типа, а также по разработке пленко- и волокнообразующих материалов

на основе полиимидов линейного и сетчатого строения, содержащих циклоалифатические и ароматические фрагменты в цепях полиимидных макромолекул с целью создания на этой основе новых технологических методов и приемов получения композиционных пленкообразующих материалов для современной техники и технологии, с повышенной надежностью в эксплуатации, а также расширения пределов практического использования материалов на основе полиимидов.

Структурирование линейных ароматических полиимидов принципиально возможно с помощью полифункциональных соединений, способных при высоких температурах термической твердофазной циклизации вступать во взаимодействие с макромолекулами форполимера. Нами исследован процесс модификации ПМ бис-, тетра и олигоимидами ненасыщенных дикарбоновых кислот, различающихся химическим строением остатка дикарбоновой кислоты и полиамина. Модификацию осуществляли введение в 13% раствор ПАК в ДМФА расчетного количества модификатора. Оказалось, что большое влияние на свойства изотропных пленок оказывает также и молекулярная масса ПАК, оцениваемая по величине удельной вязкости 0,5%-ных растворов ПАК. Очевидно, наблюдаемые экспериментально изменения свойств пленок ПМ, модифицированных имидосодержащими реагентами можно объяснить тем, что в процессе термической твердофазной циклодегидратации наиболее вероятны реакции нуклеофильного присоединения по двойным связям бис-малеинимидов концевых аминогрупп ПАК, а также амидных групп макромолекул ПАК, приводящие как к возрастанию молекулярной массы полимера, так и к образованию полимера пространственного строения.

Необходимо отметить, что в настоящее время металлосодержащие полимеры рассматриваются как новое поколение полимерных материалов, которые перспективны для получения сверхпроводников, ультравысокопрочных материалов, жидкокристаллических структур для создания материалов электронной техники, их используют в качестве пленочных материалов в солнечных батареях.

В данной работе для модифицирования полиимида ПМ использованы ацетилацетонаты (АА) меди, железа, алюминия, кобальта, гексафторфосфатакобальтоциния и ферроциния.

Оценка температур деструкции основной цепи полимера и результаты кинетических исследований термоокислительной деструкции ПМ, модифицированного АА меди, железа, алюминия свидетельствуют о том, что введение в полиимид ПМ оптимальных количеств соответствующего модификатора обеспечивает повышение термостойкости материалов.

Термохимическим методом установлено, что ацетилацетонаты металлов взаимодействуют с ПАК с образованием полимерного координационного комплекса, строение и устойчивость которого зависят от комплексообразующей способности иона металла. Методом ЭПР показано, что ионы металлов в температурном интервале 150- 300°С катализируют процессы образования и рекомбинации свободных радикалов в полимерной системе, что приводит к структурированию полимера и увеличению прочности полиимидных пленок, модифицированных металлосодержащими компонентами.

Таким образом, при введении хелатных соединений металлов в растворы ПАК образуются полимерные комплексы, приводящие к структурированию в системе форполимера, затрудняющему формирование пленок и покрытий. Регулирование этого процесса путем оптимизации рецептур композиций позволяет получать пленки и покрытия с улучшенными термическими, механическими, адгезионными характеристиками к вакуум напыляемому слою металла, к металлическим покрытиям, формируемым из растворов, к полупроводниковым подложкам.

Использование в качестве модификаторов фосфорного, борного ангидридов, меламина позволило формировать менее дефектную структуру полимера, а также снизить горючесть материала.

Покрытия, формируемые из полиимидных композиций, модифицированные бис-имидами и олигоимидами с концевыми малеинимидными и бициклогептенимидными группами на стеклотекстолите также обладают хорошей адгезией к субстрату, а при дополнительном введении в полиимидную композицию ацетилацетонатов металлов переменной валентности возможно формирование защитного покрытия для металлических рисунков, формирующихся из растворов, на полиимидной пленке с улучшенной адгезией к полиимидной подложке и к слою металла (электрохимически высаженной меди) рисунка. Этот принцип модификации также успешно использован при разработке пленочного материала для изготовления отражателей и концентраторов солнечной энергии, используемых в технологии создания солнечных батарей.

Совместно с НПО «Интеграл» на основе принципа модифицирования полиимидов бис-имидами, олигоимидами, металлосодержащими органическими соединениями создана серия композиционных материалов и технологий формирования на их основе изолирующих, пассивирующих, защитных, фоторезистивных покрытий, заливочных компаундов, используемых в серийном производстве для защиты кристаллов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем.

Регулирование свойств полиимидов возможно также путем полной или частичной замены исходных мономеров при синтезе. С этой целью нами синтезированы диангидриды циклогексан- и бициклоктентетракарбоновых кислот, которые использованы вместо пиромеллитового ангидрида в синтезе.

Фрагментированные растворимые в ДМФА полиимиды иного типа были получены совмещением полиамидокислоты ПАК ПМ и олигоамидокислоты на основе диаминодифенилоксида и диангидрида пространственной структуры бициклооктентетракарбоновой кислоты.

Реализация предложенного нами принципа модифицирования ароматических полиимидов использованием в качестве аминной компоненты олигоаминов или частичной замены ароматических диаминов позволила разработать пленкообразующие сетчатые материалы, устойчивые к воздействию агрессивных сред, обладающие повышенной термической стабильностью и устойчивой интенсивной окраской от темно-зеленого до черного цвета, которые применимы при экстремальных условиях эксплуатации микроэлектронных устройств изготовленных с применением полиимидных материалов.

На основе принципа модифицирования нами разработана серия термостойких заливочных компаундов с пониженной усадкой. Использование этих материалов для капсулирования БИС и СБИС позволило увеличить выход годных приборов при контроле статических параметров и обеспечить надежность их эксплуатации в экстремальных условиях повышенной влажности, температуры и радиационного воздействия.

Необходимо отметить, что при применении полиамидокислотных композиций в технологии формирования тонких покрытий различного функционального назначения в технологических процессах микроэлектроники имеются большие количества отходов дорогостоящих пленкообразующих составов, особенно при формировании покрытий скоростным центрифугированием. Эти отходы мы пытаемся утилизировать при модификации промышленно-производимых пленкообразующих олигомеров – эпоксидных, алкидных, меламиналкидных смол.

Обнаружено, что их использование в качестве модифицирующих реагентов вышеуказанных олигомеров, позволяет повысить антикоррозионную защиту поверхностей низкосортных сталей. Например, в эпоксидиановых смолах активными группами являются – гидроксильные и эпоксидные, которые могут взаимодействовать при вы-

соких температурах с функциональными группами компонентов полиамидокислотных композиций с образованием дополнительных сшивок в олигомерных системах, оказывая существенное влияние на эксплуатационные характеристики формируемых покрытий.

Проведенные электрохимические исследования коррозионной стойкости эпоксидиановых покрытий, содержащих в качестве модификатора форполимера олигогидроксималеимидофенилен, показали повышение защитной способности разработанных эпоксидных композиций по сравнению с немодифицированными образцами.

Результаты модифицирования меламиналкидной смолы имидо-содержащими олигомерами также свидетельствуют об улучшении эксплуатационных характеристик соответствующих защитных покрытий на поверхности изделий из низкосортной стали.

УДК 66-93/-96+665.7/.9+628.5:504.054

Н.Р. Прокопчук, д-р хим. наук, проф., член-корр. (БГТУ, г. Минск);

В.П. Прокопович, канд. хим. наук, вед. науч. сотр.;

И.А. Климовцова, ст. науч. сотр.

(НИИ физико-химических проблем Белгосуниверситета, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РЕЖИМОВ ВЫДЕЛЕНИЯ НАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН И ИНДУСТРИАЛЬНОГО МАСЛА ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ОАО «БЕЛШИНА»

Отходы производства шинных резин на ОАО «Белшина» образуются из лабиринтных уплотнений резиносмесителей подготовительных цехов. Эти уплотнения непрерывно под давлением смазываются индустриальным маслом типа И-30, И-40. В процессе работы резиносмесителей зазоры в лабиринтных уплотнителях увеличиваются. Уплотнения начинают пропускать технический углерод, а также резиновую смесь и другие технологические добавки (пигменты, мягчители, стабилизаторы и т. д.) из камеры резиносмесителя. В результате продукт превращается в среде индустриального масла в тестообразную массу.

Таким образом, в состав отходов из лабиринтных уплотнений подготовительных цехов входят: активные или полуактивные марки технического углерода, резиновые смеси на каучуках общего назначения, индустриальное масло и незначительное количество ингредиентов в виде противостарителей, технологических добавок. Содержание индустриального масла и не вулканизированной резиновой смеси в отходе составляет примерно 60-65 % и 35-40 % соответственно.

В настоящее время на ОАО «Белшина» скопилось около 800 тонн данного отхода. Его утилизация традиционными методами, такими как сжигание и захоронение, сопряжено не только с безвозвратной потерей ценных компонентов, но и с сильнейшим загрязнением окружающей среды при сжигании, а также к выводу из оборота площадей для захоронения отходов, затратами по их содержанию и обслуживанию.

Целью настоящей работы является разработка технологии комплексного разделения каучуков, технологических добавок и индустриального масла из отходов лабиринтных уплотнителей резиносмесителей подготовительных цехов ОАО «Белшина».

Хорошо известно, что очень простым, эффективным и экономичным способом разделения и выделения всевозможных классов органических веществ практически любой молекулярной массы является экстракция. При этом важно, чтобы образующая при растворении система быстро и легко разделялась на компоненты, а сам растворитель был мало токсичен и доступен.

В данной работе проведено комплексное исследование растворимости смеси индустриального масла и наполненных резин, образующихся в лабиринтных уплотнениях резиносмесителей, с целью выбора оптимального растворителя или смесей растворителей, а также условий проведения процесса, таких как температура и массовое соотношение растворитель – сырье.

В качестве селективных растворителей были использованы как полярные, так и неполярные соединения. Установлено, что при применении в качестве экстрагентов неполярных растворителей (петролейный эфир, толуол и т. д.) при обычных условиях не наблюдается разделения слоев каучук – индустриальное масло. Слои могут разделяться только при применении высокоскоростных центрифуг или сепараторов, что потребует дополнительных финансовых затрат и усложнения технологической схемы процесса.

Наиболее технологичными из полярных растворителей оказались алифатические спирты: этанол, изопропанол, бутанол-1 и бутанол-2. Ценным свойством органических спиртов помимо небольших затрат на их регенерацию является их относительная инертность по отношению к каучукам. Они практически не растворяют каучуки, но при нагревании хорошо растворяют и экстрагируют индустриальные масла.

Найдено, что наиболее оптимальным из алифатических спиртов является использование изопропанола. Процесс извлечения индустриального масла из резиновой смеси проводят при нагревании до темпе-

ратуры его кипения. Для полноты экстракции операцию необходимо повторять несколько раз при соотношении компонентов отход производства – изопропанол равном ($1 \div 1,5 - 2,0$). Общий расход изопропанола на один кг отхода не должен превышать пяти литров. Выделение масла из спиртового раствора после многократной экстракции при $60 - 70^\circ\text{C}$ проводят либо отгонкой изопропанола из спиртовомасляной смеси, либо путем отстаивания реакционной смеси при длительном ее охлаждении. Разделение слоев в данном варианте основано на разнице в плотностях индустриального масла и изопропанола $0,9$ и $0,785 \text{ г/см}^3$ соответственно. При этом после отстаивания при комнатной или пониженной температуре ($15 - 18^\circ\text{C}$), особенно в зимнее время, изопропанол будет находиться вверху разделителя, а индустриальное масло – внизу. С точки зрения технологичности и экономических затрат второй вариант выделения масла является более предпочтительным.

Следует отметить, что в результате экстракции органическими спиртами получается индустриальное масло темно-коричневого цвета, по-видимому, из-за присутствия в нем технологических добавок (красители, смягчители, антиоксиданты, антиозонанты, противостарители, модификаторы и т. д.). В связи с этим для придания индустриальному маслу товарного вида и получения продукта, соответствующего требованиям ГОСТ 20799, разработана методика его очистки.

Известно, что для очистки масел применяются разнообразные технологические операции, основанные на физических, физико-химических и химических процессах: выпаривание, вакуумная перегонка, коагуляция, адсорбция, кислотная и щелочная очистки, окисление кислородом, гидрогенизация, а также очистка с помощью окислов, карбидов и гидридов металлов [1-2].

В данной работе исследованы такие методы очистки как фракционированная высокотемпературная вакуумная перегонка и адсорбция с применением полярных адсорбентов: Fe_2O_3 , оксид алюминия, кизельгур, углеводы (крахмал, сахар, целлюлоза).

Поскольку индустриальное масло не является индивидуальным веществом, а представляет собой смесь сложных эфиров глицерина и высших органических кислот, отгонка происходит в вакууме ($10 - 15 \text{ мм. рт. ст.}$) в широком температурном интервале: $270 - 350^\circ\text{C}$. Полученный продукт представляет собой светло-желтую вязкую жидкость, которая со временем (через $30-40$ дней) приобретает светло-коричневую окраску. Это можно объяснить тем, что окрашивающие масло технологические добавки частично перегоняются при $270-350^\circ\text{C}$ (15 мм. рт. ст.) вместе с индустриальным маслом.

Установлено, что для получения качественного индустриального масла наиболее предпочтительным и менее энергозатратным является метод адсорбции с использованием полярных адсорбентов, таких как осветляющая глина Cloisite 30 В, мочевины, оксид алюминия и гашеная известь. Недостатком данной очистки является необходимость утилизации большого количества адсорбента, загрязняющего окружающую среду.

В качестве альтернативы очистки масла с помощью вакуумной перегонки и адсорбции разработан экстракционный процесс с использованием растворителя – ацетона. Смесь перемешивают в течение 0,5 ч и разделяют на фракции: нижняя фракция – масло с техническим углеродом, который присутствовал в отходах, верхняя – раствор ацетона со стабилизирующими добавками, которые также находились в отходах. Масло отделяют от технического углерода на центрифуге, раствор ацетона со стабилизирующими добавками регенерируют и повторно используют в производственном цикле.

В рамках задания ГНТП «Химические технологии и производства» подпрограммы «Малотоннажная химия» наработаны экспериментальные и опытные партии индустриального масла и резиновой крошки. Проведены испытания выделенного масла и резиновой смеси.

Для проведения физико-механических испытаний опытной партии резиновой крошки, выделенной из отходов лабиринтных уплотнений резиносмесителей, приготовлена резиновая смесь следующего состава: резиновая крошка – 100 масс. ч.; мел (каолин) – 5 масс. ч.; Сантокур CBS – 1,5 масс. ч.; сера техническая – 2 масс. ч. Образцы резиновой смеси отлиты в виде лопаток. Механические испытания выполнены на современной разрывной машине T2020DC10SH (Alpha Technologies, США).

Установлено, что характеристики резиновой смеси, полученной на основе резиновой крошки, выделенной из отходов (условная прочность при растяжении, относительное удлинение при разрыве), соответствуют показателям ряда резинотехнических изделий, что подтверждает возможное использование данной крошки в производстве резиновых ковриков, дорожек и других резинотехнических изделий.

Найдено, что показатели индустриального масла (кинематическая вязкость, температура вспышки, зольность, кислотное число, температура застывания и др.) соответствуют показателям ГОСТ 20799, что позволяет отнести образцы индустриального масла, выделенные селективной экстракцией из отхода производства ОАО «Белшина», к марке И-30 А.

Таким образом, в ходе исследований отработаны технологические режимы выделения резиновой крошки и индустриального масла из отходов лабиринтных уплотнений резиносмесителей подготовительных цехов ОАО «Белшина».

ЛИТЕРАТУРА

1. Томина, Н.Н. Методы очистки топлив и масел [Текст] / Н. Н. Томина, А. А. Пимерзин, И. А. Агафонов.- Самара: РИО Самарск. гос. тех. ун-та. 2005. - 178 с.

2. Пат. 2271384 Российская Федерация, МПК С 10 М 175/02. Способ регенерации отработанного индустриального масла [Текст] / Варламова С. И. (UA); патентообладатели Варламова Светлана Ивановна (UA), Щелкунов Виктор Павлович (RU). – № 20041342/04; заявл. 24. 11.2004; опубл. 10.03.2006.

УДК 678.5:677.08:676.034.81:674.8

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

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

А.Н. Калинка, инж.; В.В. Боброва, студ. (БГТУ, г. Минск)

ТВЕРДЫЕ ИЗМЕЛЬЧЕННЫЕ ОТХОДЫ КАК НАПОЛНИТЕЛЬ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ИЗДЕЛИЙ ИЗ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Направленное изменение свойств полимеров в процессе переработки является одним из возможных путей удовлетворения потребностей народного хозяйства в новых полимерных композиционных материалах (КМ). Для повышения экономичности и производительности процессов переработки наиболее целесообразно применение наполненных термопластов, которые удовлетворяют требованиям для создания современных изделий технического назначения.

В результате промышленной деятельности предприятий и коммунальных хозяйств образуется большое количество твердых отходов, которые можно разделить на группы по их виду и области возможного применения. Одним из возможных направлений рециклинга таких отходов является их использование в качестве основы для производства вторичной продукции технического назначения в виде наполнителей для композиционных материалов с определенным набором эксплуатационных характеристик. Для оценки эффективности использования твердых отходов изучены их состав, структура и вид, а также степень их влияния как на физико-механические, так и на технологические свойства композиций на их основе.

С учетом анализа объемов твердых отходов, образующихся на предприятиях Республики Беларусь можно выделить следующие группы: твердые бытовые отходы на основе текстиля, отходы переработки агротехнических культур, отходы стеклопластиков на основе терморезактивных смол, отходы целлюлозно-бумажного производства, продукты сжигания твердого топлива.

Согласно мировой статистике от 5 до 10% массы ТБО составляют изделия из **текстиля**: отходы производства отраслей легкой промышленности; отходы производства химических волокон; отходы потребления производственно-технического назначения; отходы бытового потребления. По виду сырья волокнистые отходы подразделяют на три группы: из натурального сырья, из химического сырья и из смешанного сырья. В связи с увеличивающимся использованием различных видов искусственных и синтетических волокон ассортимент вторичного сырья усложняется и расширяется. Кроме того, тканые отходы содержат влагу, красители, поверхностно-активные вещества, антистатики и антипирены, которые способны в существенной мере повлиять на условия переработки, а также вызвать необходимость специальных мероприятий по охране труда и окружающей среды, а в конечном счете повлиять на экономическую эффективность процессов переработки.

Использование волокнистых отходов переработки **агротехнических культур** в качестве наполнителей привлекательно по экономическим и экологическим соображениям. Отходы деревообрабатывающих предприятий представляют собой тонкоизмельченную и высушенную древесину волокнистой структуры. Основным сырьем служат сыпучие отходы деревообрабатывающих и лесопильных заводов. Размеры частиц варьируются в широких пределах: от десятых долей миллиметра до нескольких сантиметров в зависимости от вида сырья и технологии.

В Республике Беларусь в значительном количестве имеются отходы переработки льна – **костра**, которая составляет 65–70 мас. долей лубяного стебля и в основном состоит из целлюлозы, лигнина и пентазанов и не является однородным материалом за счет засоренностью пылью, корнями льна и коротким волокном. Частицы имеют пористую структуру и следующие размеры: длина 10–30 мм, ширина 2–3 мм, толщина 0,1–0,3 мм [1].

При современном производстве крупногабаритных изделий из **стеклопластиков** на терморезактивных смолах на 1 т перерабатываемого материала образуется до 20 % технологических отходов. Эта цифра увеличивается, если учесть изделия, отслужившие свой срок

эксплуатации. Новым направлением в технологии переработки отходов стеклопластикового производства является измельчение без существенного разрушения волокнистой составляющей. В результате последовательных операций измельчения и дробления получают стекловолокнистый материал в виде смеси волокон различной длины в диапазоне от 10 до 40 мм и мелкодисперсной фракции с размерами от 0,1 до 5 мм с содержанием 65–70 масс.% [2], состоящей из кусочков терморезактивного связующего и наполнителя. Для отделения мелкодисперсной фракции применяют классификацию измельченного материала, что позволяет получить волокнистый материал со средней длиной волокна 15–20 мм и содержанием терморезактивного материала менее 25% масс.

При производстве бумаги и картона на фильтрах водоочистных сооружений целлюлозно-бумажных комбинатов оседает и накапливается так называемый «скоп» – масса, состоящая из целлюлозных волокон, глины, различных органических и неорганических примесей. Минеральная часть скопа (каолин) составляет свыше 50% и содержит до 90% каолина. Органические включения представлены в основном целлюлозными волокнами. Скоп является неудобным отходом из-за его высокой влажности, которая может достигать 80%.

Отходы переработки макулатуры – материал, состоящий из отходов упаковки типа Tetra Pak содержит полимер, чаще полиэтилен, отделенный от основной бумаги мокрым способом. Содержание бумаги (целлюлозы) затрудняет переработку материала и оказывает влияние на получаемые свойства.

В результате сжигания твердого топлива образуется **зола уноса**. Данный материал относится к минеральным дисперсным наполнителям, имеет серый или светло-серый цвет, близкий к цвету цемента, и постоянный химический и фазовый состав. В основном ее химический состав представлен оксидами кремний, алюминия, железа и кальция, а также примесями в виде оксидов магния, серы, натрия и калия. Частицы золы имеют в основном сферическую форму и размеры от одного до 150 мкм (средний размер частицы меньше 20 мкм).

Перечисленные выше материалы могут быть использованы как наполнители для термопластичных материалов с эффективным содержанием от 30 до 70 % мас. Наибольший эффект можно получить при использовании отходов термопластичных полимеров, в том числе и их смесей. Установлено, что наиболее эффективной технологией переработки вторичных материалов является прессование изделий из предварительно пластицированной композиции в охлаждаемой оснастке, называемой пласт-формованием [3]. Данная технология позволя-

ет минимизировать влияние существенной неоднородности сырья по структуре и составу.

Процесс относится к высокопроизводительным со временем цикла до 2 мин в зависимости от габаритов изделия, низкими энергозатратами, до 1 кВт / кг изделия, позволяет обеспечить сложную форму в изделии, а также нанесение декоративного и защитного покрытия на стадии формообразования. Полученные композиции характеризуются физико-механическими свойствами (таблица), позволяющими определить область использования изделий из этих материалов.

На основании представленных в таблице данных можно судить о возможных областях применения получаемых изделий. В транспортных средствах: кожаные, крышки, сиденья, панели кабины, ящики для запчастей и инструмента, защитные экраны. В товарах народного потребления: ящики, емкости, разносы поддоны под рассаду, вазоны, промышленная и сельскохозяйственная технологическая тара. В станкостроении: корпуса, крышки, ящики для инструмента. В электротехнике: корпуса, крышки. В строительстве: декоративные панели, плитка половая, решетки. В мебельной промышленности: ящики, перегородки, стенки, полки. Спортивный инвентарь: скейтборд, сноуборд, детские санки. В дорожном строительстве при сооружении земляного полотна, для устройства укрепленных оснований, при обустройстве дворовых территорий.

Таблица - Физико-механические свойства материалов на основе твердых измельченных отходов (степень наполнения – 20–40% мас.)

Материал	Плотность, г/см ³	Предел прочности при растяжении, МПа	Модуль упругости при растяжении, ГПа
Первичные термопласты	0,91–1,05	7,0–40,0	0,15–3,00
КМ на основе текстиля	0,97–1,16	12,0–26,0	1,7–2,6
КМ на основе отходов агротехнических культур	0,90–1,10	12,0–42,0	1,5–3,1
КМ на основе стекловолоконистых отходов	1,30–1,50	14,0–37,0	2,0–3,5
КМ на основе отходов целлюлозно-бумажного производства	1,10–1,20	10,0–15,0	0,15–0,3
КМ на основе золы уноса	1,30–1,40	18,0–20,0	2,5–3,0

Описанные виды отходов на предприятиях Республики Беларусь практически не перерабатываются и подлежат захоронению на специальных полигонах за счет средств предприятий. Использование их в качестве наполнителя позволит существенно снизить стоимость килограмма композиции в изделии за счет экономии на исходном сырье.

Стоимость материала в изделии из первичного материала формирует 40–70 % от себестоимости продукции. Использование компонентов в виде отходов со стоимостью в десятки раз ниже используемых первичных материалов позволит снизить стоимость продукции на 30–60 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калинка, А. Н. Льнокостра как наполнитель вторичных полиолефинов / А. Н. Калинка, А. В. Спиглазов, В. П. Ставров, А. И. Свириденко // *Материалы, технологии, инструменты*. Т. 10, № 4. – 2005. – С. 18–22.

2. Спиглазов, А.В. Рециклинг отходов стеклопластиков на основе терморезактивного связующего / А. В. Спиглазов, Е. И. Кордикова, Д. И. Чиркун // *Молодежный инновационный форум «ИНТРИ» – 2010: материалы секционных заседаний*, Минск, 29–30 нояб. 2010 г. – Минск: ГУ «БелИСА», 2010. – С. 37–40.

3. Ставров, В. П. Двустадийная технология совмещения волокнистых отходов стеклопластика и смешанных отходов термопластов для формования изделий / В. П. Ставров, А. Н. Калинка, О. И. Карпович, А. В. Спиглазов // *Труды БГТУ: Сер. IV Химия, технология органич. веществ и биотехнология*. – 2010. – Вып. № XVIII. – С. 99–103.

УДК 678.073.02

М.В. Альховик, магистрант;

О.М. Касперович, доц., канд. техн. наук;

А.Ф. Петрушеня, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ТЕРМОПЛАСТИЧНАЯ КОМПОЗИЦИЯ

С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА

Сложная экологическая обстановка в стране в значительной мере является следствием постоянного увеличения количества промышленных и бытовых полимерных отходов и неудовлетворительной их переработки [1].

В процессе производства полимерных материалов образуется отходы, объемы которых растут с каждым годом, а процент их использования до сих пор мал. Полимеры в естественных условиях разлагаются сотни лет. При их разложении выделяются вредные вещества, попадающие в атмосферу и грунтовые воды. Захоронение их на полигонах занимает большие земельные площади и требует больших материальных затрат.

Использование полимерных отходов позволяет сократить материальные затраты на производство, а также сэкономить первичное

сырьё (прежде всего нефть) и электроэнергию.

При изготовлении термопластичной композиции (ТПК) использовался первичный полиуретан (ПУ) на основе сложного полиэфира в который вводился вторичный полиуретан на основе простого полиэфира.

При переработке данной композиции методом литья под давлением образуются дефекты, в виде внутренних пузырей и коробления, вследствие несовместимости компонентов.

Для улучшения совместимости, как технологической, так и эксплуатационной, в полимерные композиции вводят компатибилизаторы.

В качестве компатибилизатора для изготавливаемой композиции использовался этиленвинилацетат (ЭВА)[2]. Который позволил добиться совместимости между компонентами композиции.

Добавление вторичного материала, а также использование ЭВА может повлиять на потребительские свойства конечного изделия. Для того чтобы оценить степень этого влияния, образцы, полученные из ТПК методом литья под давлением подвергаются механическим испытаниям для установления их физико-механических характеристик.

ЭВА вводился в композиции содержащие 10%, 20%, 30% вторичного ПУ, для того, чтобы определить ТПК с оптимальным содержанием вторички, но в тоже время с достаточно хорошими физико-механическими характеристиками.

Были исследованы такие физико-механические показатели, как прочность при разрыве, относительное удлинение, твердость и абразивный износ. Результаты испытаний сведены в таблицу 1.

Таблица 1 – Физико-механические характеристики образцов содержащих ЭВА

Образец	Прочность при разрыве, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
10% вторички, 3% ЭВА	20,26	778,66
20% вторички, 3% ЭВА	23,25	641,15
30% вторички, 3% ЭВА	21,94	919,05
10% вторички, 5% ЭВА	23,18	764,67
20% вторички, 5% ЭВА	26,68	497,27
30% вторички, 5% ЭВА	24,92	720,58
10% вторички, 10% ЭВА	15,68	887,32
20% вторички, 10% ЭВА	18,13	736,97
30% вторички, 10% ЭВА	16,58	1064,66

На рисунке 1 и 2 представлены графические зависимости прочности при разрыве и относительного удлинения в зависимости от содержания концентрации ЭВА и вторичного полиуретана.

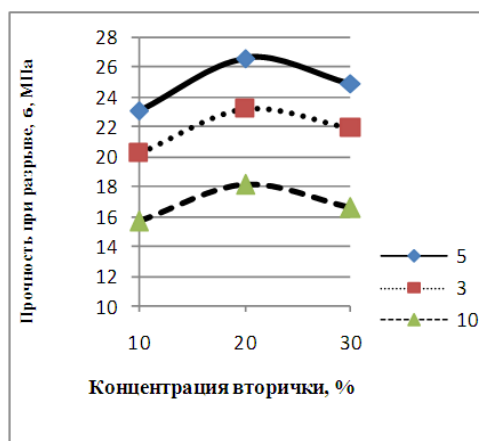


Рисунок 1—Зависимость прочности при разрыве от содержания ЭВА

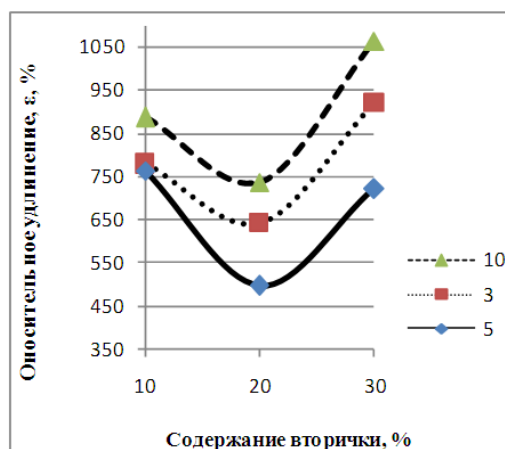


Рисунок 2 —Относительное удлинение

С увеличением концентрации ЭВА закономерно увеличивается эластичность, и вследствие этого снижается износостойкость композиции. Поэтому введение компатибилизатора в количествах более 5% мы считаем нецелесообразным. Полученные образы были однородными по цвету, что свидетельствует об отсутствии фазового разделения.

Для определения оптимального содержания вторичного ПУ были проведены испытания на абразивный износ, и твердость для композиций содержащих 10% вторички и 5% ЭВА, 20% вторички и 5% ЭВА, 30% вторички и 5% ЭВА. Так как из разрабатываемой ТПК будет изготовлена подошва и набойки, то твердость и абразивный износ являются главными характеристиками. Значения твердости и абразивного износа представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2 – Твердость ТПК

Образец	Значение
10% вторички, 5% ЭВА	80,50
20% вторички, 5% ЭВА	87,50
30% вторички, 5% ЭВА	81,90

Таблица 3 – Абразивный износ

Образец	Процент истирания, %
10% вторички, 5% ЭВА	57,80
20% вторички, 5% ЭВА	55,80
30% вторички, 5% ЭВА	57,87

Из диаграммы представленной на рисунке 3 видно, что максимальной твердостью обладает ТПК содержащий 20% вторичного полиуретана и 5% ЭВА. По-видимому добавление ЭВА способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия, однако при введении

достаточно большого количества вторичного полиуретана эффект снижения прочности вследствие дефектности структуры ТПК преобладает над эффектом получаемом при введении ЭВА, приводит к неравномерному его распределению в композиции, что и снижает твердость.

На рисунке 4 представлена сравнительная диаграмма на абразивный износ. Полученные результаты согласуются с данными по прочностным показателям композиции. Композиция 20% вторички и 5% ЭВА обладает наилучшей износостойкостью, так как данная композиция имеет большую твердость по сравнению с остальными (рисунок 3).

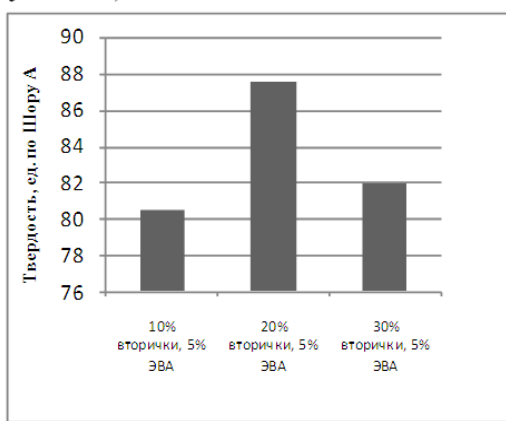


Рисунок 3 – Твердость ТПК

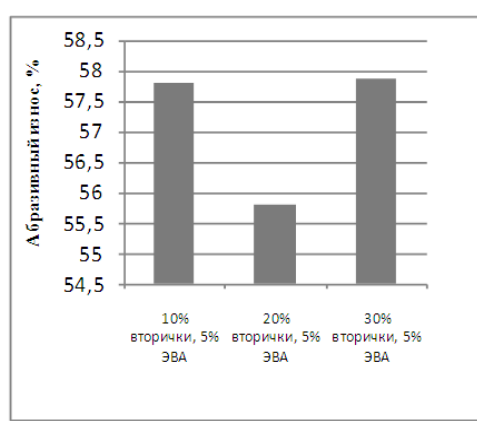


Рисунок 4 – Абразивный износ

Проведенные исследования показали, что введение вторичного ПУ приводит к снижению физико-механических свойств композиции, вследствие неравномерного распределения компонентов и получения дефектной структуры. Но при добавлении компатибилизатора (ЭВА) можно добиться совместимости ТПК с использованием вторичного полиуретана. В ходе исследований установлены оптимальные концентрации вторичного полиуретана в количестве 20 мас. % и компатибилизатора ЭВА 5 мас. % в композиции, при которых достигаются необходимые для конечного изделия физико-механические характеристики. Возможность использования вторичного ПУ снизит нагрузку на окружающую среду и позволит получить требуемые характеристики ТПК для изделий конкретного промышленного применения.

ЛИТЕРАТУРА

1 Нистомлинова, Е.А. Переработка и утилизация отходов производства и потребления: библиог. указ. / сост. Е.А. Нистомлинова; библиотека ННГАСУ.–Н. Новгород, 2008. – 50 с.

2 Бьюист, Дж.М. Композиционные материалы на основе полиуретанов. /Под ред. Дж. М. Бьюиста. –М.: Химия, 1982 –241 с.

Д.С. Шапранко, студ.;
С.Д. Евменов, проф., канд. техн. наук;
О.В. Касьянова, доц., канд. техн. наук
(КузГТУ, г. Кемерово)

ПРОМЫШЛЕННАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВЫШЕДШИХ ИЗ УПОТРЕБЛЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ В КУЗБАССЕ

Одним из наиболее осязаемых результатов антропогенной деятельности является образование отходов, среди которых вышедшие из употребления резинотехнические изделия (РТИ) – автомобильные шины, транспортные ленты, шланги занимают особое место ввиду специфических свойств. РТИ относятся к классу эластомеров, имеющих прочную трехмерную структуру с поперечными связями, поэтому в естественных условиях разлагаются с очень малой скоростью и не подвергаются гниению. Эти изделия огнеопасны и в случае возгорания выделяют в окружающую среду такие токсичные вещества, как полициклические ароматические углеводороды, полихлорированные дибензофураны и дибензодиоксины. Поэтому их утилизация является актуальной экологической проблемой.

Следует отметить, что утилизация и переработка вышедших из употребления РТИ приобретает не только экологическую, но и экономическую значимость, так как они являются ценным источником вторичного сырья: резины (65–70%), технического углерода (15–25%), металлического корда (10–15%).

Основную часть вышедших из употребления РТИ составляют отработанные автомобильные шины (85–87 %). Например, в России ежегодно выходит из эксплуатации около 1 млн. тонн шин, а в Кузбассе ежегодно образуется более 45 тыс. тонн и уже накоплено более 180 тыс. тонн. По прогнозам к 2025 г. эти цифры увеличатся на 5–7 % [1, 2].

Кузбасс является ведущим угледобывающим регионом России, в котором добыча угля осуществляется как открытым (на разрезах), так и подземным (на шахтах) способами. При открытой добыче вывоз добываемого сырья, в основном, осуществляется автомобильным транспортом. Для этого используются большегрузные самосвалы (преимущественно марки «БЕЛАЗ»), на которых установлены крупногабаритные шины, причём ежегодно в Кемеровской области около 15 тыс. тонн таких шин выходит из употребления. При добыче полезных ископаемых подземным способом в больших объёмах используются

транспортные ленты, срок службы которых составляет 24–46 месяцев с последующим их переходом в категорию отходов.

Поэтому в Кузбассе большое внимание уделяется промышленным методам утилизации вышедших из употребления РТИ механическими и химическими способами.

Механический способ (измельчение) реализуется на предприятиях ООО «Эко Шина» (г. Новокузнецк), ООО «СибЭкоПром-Н» (г. Ленинск-Кузнецкий), ООО «КузбассПромРесурс» и ООО «Строймаш» (г. Кемерово). Основным получаемым продуктом является резиновая крошка, которую применяют для производства тротуарной плитки, бордюров, ковриков, восстановления покрышек, используют при нанесении дорожных покрытий [2]. Однако при переработке РТИ в резиновую крошку имеются ряд трудностей связанных с эластичностью материала и сложным составом изделий, которые содержат кроме резины металлический корд и полимерные нити [3–5].

Более перспективным способом утилизации РТИ с получением ценных видов химического сырья является пиролиз [4].

В Кузбассе методом пиролиза утилизируют РТИ на предприятии ООО «Кузнецкэкология плюс» (г. Калтан) с использованием установки «Пиротекс». Технологическая схема производства включает следующие стадии: транспортировка сырья, складирование, подготовка сырья (в частности, измельчение крупногабаритных шин на специальной установке «Челюсти-М» в «чипсы» размером до 270×500 мм), измельчение углеродистого твердого остатка и удаление из него металлических включений. Технология пиролиза и комплект оборудования организованы так, чтобы свести технологические выбросы до минимума, поэтому данная установка имеет повышенную степень экологичности. За критерий оптимальности ведения процесса на данном предприятии принят максимальный выход жидкой фракции и вывод пиролизной сажи. Температурная область ведения процесса составляет $350\text{--}450^\circ\text{C}$, оптимальная температура, соответствующая максимальному выходу жидкой фракции, равна 436°C . Мощность установки составляет до 5 тонн в сутки, для круглосуточной работы без остановок с полным дожиганием пиролизного газа в производственном процессе на предприятии используется две установки.

Для создания новых материалов наибольший интерес из продуктов пиролиза РТИ вызывает технический углерод (сажа). Однако получаемая пиролизная сажа характеризуется высокой зольностью, содержанием серы, а также большим количеством включений (например, металлических). По этим причинам возникают трудности дальнейшего ее применения, что, естественно, сказывается и на ее реали-

зации. Для решения этой проблемы при эксплуатации данной технологии предусмотрены дополнительные технологические операции – измельчение, просев (для удаление мелких металлических включений), сушка и упаковка. Процесс измельчения осуществляется в два этапа: первый – на молотковой дробилке, после которой размер получаемых частиц составляет не более 250 мкм; второй – на мельнице, оснащённой ножами, скорость вращения которых достигает 10 тыс. об/мин. После каждой стадии измельчения частицы углеродистого твердого остатка подвергаются рассеву. Частицы, не прошедшие через ячейки сит заданного диаметра, возвращаются на повторное измельчение. Полученный технический углерод имеет высокую степень дисперсности (10 – 40 мкм), от которой зависят такие эксплуатационные характеристики, как глубина цвета, маслосмолкость, что важно для использования его в качестве пигмента.

Известно, что за счет высокой удельной поверхности частицы технического углерода реагируют с кислородом воздуха, образуя сложные соединения. Адсорбированный кислород на поверхности частиц ухудшает качество получаемого технического углерода и может послужить причиной самовоспламенения. Для устранения этого недостатка перед упаковкой введена операция сушки, которая осуществляется на шнековой сушилке при температуре $105 \pm 3^\circ\text{C}$.

В Кузбасском государственном техническом университете определены физико-химические характеристики технического углерода, получаемого по данной технологии. Результаты представлены в табл.

Таблица - Физико-химические характеристики технического углерода, получаемого методом пиролиза

Физико-химические свойства	Значения
рН водной суспензии	5–7
Аналитическая влага (W^a), %	$0,4 \pm 0,03$
Зольность, %	$0,3 \pm 0,1$
Насыпная плотность, кг/м^3	$318 \pm 0,2$
Дисперсность мкм, не более	10–40
Абсорбция дибутилфтолата, $\text{см}^3/100$	65 ± 6
Массовая доля серы, %	$2,4 \pm 0,2$

Приведённые в таблице характеристики практически не отличаются от аналогичных характеристик технического углерода ряда марок, производимого из традиционного сырья (газ, уголь, нефть) по известным технологиям (печным и др. способами). Поэтому технический углерод, полученный методом пиролиза, можно использовать как пигмент в лакокрасочной промышленности и в строительстве.

Промышленное использование полученного продукта осуществляется в настоящее время на лакокрасочных заводах г.г. Новосибирска, Тюмени, Урала, а также со шпалопропиточным заводом г. Томска.

ЛИТЕРАТУРА

1. http://www.cleandex.ru/opinion/2010/06/17/etl_recycling_in_the_world
2. <http://www.ecoshina-nk.ru/index.php?page=26>
3. Ла Мантия, Ф. Вторичная переработка пластмасс [Текст] / Ф. Ла Мантия, пер. с англ. под ред. Г. Е. Заикова.– СПб: Профессия, 2007. – 400с.
4. Папин, А. В. Пути утилизации отработанных автошин и анализ возможности использования технического углерода пиролиза отработанных автошин / А. В. Папин, А. Ю. Игнатова, Е. А. Макаревич // Вестник КузГТУ. – 2015. – №2. – С. 96–100.
5. Федосеев, И.В. Технологии утилизации отработанных резино-технических изделий / И. В.Федосеев [и др.] // Химия и химическая технология. – 2013. –том 56. – С. 117–120.

УДК 541.64

И.А. Будкуте, доц., канд. техн. наук;
Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук; М.Д. Герасимова, студ.
(МГУП, г. Могилев)

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ПРОЦЕССА ТЕРМОЛИЗА ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКНИСТЫХ ОТХОДОВ

В связи с постоянно возрастающими объемами производства полимерной продукции все острее становится проблема обращения с соответствующими отходами. В настоящее время утилизация полимерных отходов осуществляется, во-первых, путем их сжигания, во-вторых, посредством использования в качестве вторичного полимерного сырья. Однако первый способ и с экологической, и с экономической точек зрения мало приемлем и не очень эффективен. Так, теплотворная способность 2 т отходов полимерных упаковочных материалов эквивалентна теплотворной способности 1 т нефти [1].

В Республике Беларусь, занимающей одно из ведущих мест в мире по количеству выпускаемой полимерной продукции на душу населения, проблема утилизации отходов является очень актуальной. Так, по данным отчета «Об объемах сбора и использования вторичных

материальных ресурсов, размерах и направлениях расходования средств, полученных от производителей и поставщиков» в 2015 году в стране было собрано 52,1 тыс. т полимерных отходов и 10,5 тыс. т текстильных отходов.

Решать технические, экономические, организационные, законодательные вопросы, связанные с обращением с отходами, необходимо на любой стадии «жизненного» цикла продукции: от ее разработки и производства до утилизации.

Так, при производстве полиакрилонитрильного (ПАН) волокна (на заводе «Полимир» ОАО «Нафтан») образуются жгутовые отходы, которые в настоящее время реализуются тем или иным заинтересованным потребителем. В данной работе рассматривается термический способ переработки ПАН волокнистых отходов в технически ценный продукт, предназначенный для производства композиционных материалов различного назначения, спецодежды, противопожарных мембран и т.д. Целесообразность такого варианта утилизации обусловлена тем, что в результате термоокислительной стабилизации ПАН волокнистых материалов может быть получен продукт, характеризующийся такими ценными свойствами как пониженная горючесть, термо- и хемостойкость. Поиск оптимальных технологических условий для получения подобных материалов с необходимыми физико-механическими и физико-химическими показателями является важной задачей, поскольку подобные технологические решения, разработанные зарубежными фирмами-производителями, являются предметом их экономической безопасности и не распространяются.

В ходе выполнения работы была проведена серия экспериментов, заключающихся в термообработке ПАН жгута в определенных температурно-временных условиях (температура, t , указана в таблице; продолжительность каждой стадии составляла 85 мин.). При этом оценивались следующие характеристики термоокисленного волокна (таблица):

- линейная плотность волокна, T ;
- удельная разрывная нагрузка, σ ;
- удлинение при разрыве, I_p ;
- кислородный индекс, КИ;
- плотность волокна, ρ .

Сравнительный анализ представленных в таблице результатов показывает, что реализация первого варианта термолиза (так называемый «быстрый» режим) приводит к получению некачественного продукта с повышенной хрупкостью, что делает его непригодным к дальнейшей переработке и применению.

Таблица – Влияние условий термолиза на свойства термоокисленного ПАН волокнистого материала

Стадия	T, текс	σ , сН/ текс	I_p , %	КИ, %	ρ , г/см ³
<i>Исходное волокно</i>					
–	0,15	38,9	12,7	21,0	1,14
<i>Первый режим термолиза (общая продолжительность – 170 мин.)</i>					
I (t = 175-215 °С)	0,16	28,1	15,5	–	–
II (t = 208-240 °С)	хрупкий жгут				
<i>Второй режим термолиза (общая продолжительность – 340 мин.)</i>					
I (t = 175-206 °С)	0,16	31,7	14,8	–	1,14
II (t = 203-226 °С)	0,17	21,3	10,2	–	1,18
III (t = 220-242 °С)	0,18	16,3	16,0	–	1,29
IV (t = 240-250 °С)	0,17	9,5	7,6	39,2	1,40
<i>Третий режим термолиза (общая продолжительность – 425 мин.)</i>					
I (t = 170-205 °С)	0,13	37,0	12,8	–	1,16
II (t = 203-225 °С)	0,14	30,7	14,2	–	1,17
III (t = 222-241 °С)	0,12	27,7	12,9	–	1,24
IV (t = 240-253 °С)	0,16	23,7	9,9	–	1,27
V (t = 240-252 °С)	0,13	19,3	7,1	36,0	1,36

Второй вариант термолиза, характеризующийся более плавным повышением температуры, позволяет получить термоокисленное ПАН волокно с более приемлемыми физико-механическими и физико-химическими свойствами. При этом, по мере увеличения глубины термолиза, наблюдается снижение удельной разрывной нагрузки, удлинения при разрыве полученного материала, а также повышение плотности и кислородного индекса волокнистого материала. Причем, по последним двум показателям полученный продукт приближаются к мировым коммерческим аналогам (типа PANOX) [2]. Однако термоокисленное ПАН волокно имеет настолько низкую прочность (9,5 сН/текс), что, по-видимому, его использование в промышленности (в частности, в качестве наполнителя композиционных материалов) практически невозможно.

Третий режим термолиза почти идентичен второму по температурному диапазону, но является более продолжительным (425 мин.). В данном варианте временной фактор играет, вероятно, решающую роль в плане получения продукта с наилучшими в этой серии экспериментов физико-механическими и физико-химическими свойствами. Так, сравнительный анализ характеристик термоокисленного ПАН волокна с зарубежными аналогами показал, что прочность и плотность экспериментального образца соответствуют показателям аналогичной продукции мировых фирм-производителей. Однако по удлинению при разрыве и кислородному индексу полученный продукт несколько ус-

тупает промышленным образцам, которые имеют I_p , равное 20-22 %, и КИ, равный 44-48 %. По-видимому, увеличение продолжительности термолиза ПАН волокна может обеспечить температурно-временную экспозицию (в условиях рассмотренного температурного режима), необходимую для оптимального протекания термохимических превращений в полимерном субстрате, определяющих в итоге необходимый комплекс эксплуатационных характеристик продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1 Проблема утилизации отходов полиэтилентерефталата. / А.Л. Черных / – [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.recyclers.ru/uploads/library/pet_waste.pdf. Дата доступа: 03.09.2016.

2 Проспект фирмы SGL Group / – [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.sglgroup.com/cms/_common/downloads/.pdf. Дата доступа: 01.07.2016.

УДК 677.4

И.С. Городнякова, ассист.; П.В. Чвилов, ст. преп.;
Л.А. Щербина, доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛЬНЫХ ВОЛОКОН ПО ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДНОМУ МЕТОДУ

В настоящее время в Республике Беларусь полиакрилонитрильные (ПАН) волокна производятся только по диметилформамидному методу, который достаточно хорошо отлажен на практике. Однако диметилформамид (ДМФ) токсичен и легко разлагается при высоких температурах во время дистилляции. Перспективным растворителем для производства ПАН волокон является диметилсульфоксид (ДМСО). Данный растворитель менее токсичен и в нем могут быть получены высококонцентрированные прядильные растворы. Кроме того, наши исследования показали, что использование ДМСО позволяет получать волокна, обладающие высокой однородностью, что дает возможность рекомендовать такой метод для получения высококачественных ПАН прекурсоров для производства углеродных волокон.

По аппаратурному оформлению технологический процесс получения ПАН волокон по диметилсульфоксидному методу подобен диметилформамидному. Одним из видов отходов производства волокна Нитрон-Д являются мокрые отходы, образующиеся на стадиях фор-

мования, вытягивания и промывки, которые представляют собой ПАН гель-волокно с инклюдированной в нем смесью растворителя (ДМФ) и осадителя (воды).

Производственный опыт, а также имеющиеся в литературе сведения показывают, что введение в прядильный раствор небольшого количества воды при формировании по диметилформамидному методу не только не ухудшает качество получаемого волокна, но даже приводит к его улучшению. В связи с этим, волокнистые отходы с указанных стадий, содержащие некоторую долю воды, можно использовать повторно при приготовлении прядильных растворов, что позволяет уменьшить общее количество отходов производства волокна нитрон.

Сведения о влиянии добавок воды в прядильном растворе при формировании по диметилсульфоксидному методу в литературе отсутствуют. В связи с этим было рассмотрено влияние этого фактора на процесс формирования ПАН волокна (по таким показателям как прядо-мость и максимальная кратность пластификационной вытяжки), а также на физико-механические свойства волокна (рисунки 1 и 2). В качестве модельного выступал прядильный раствор с содержанием воды 2 % (масс.). Волокно формовали из прядильного раствора, содержащего 17% (масс.) полимера в осадительную ванну, содержащую 70% (масс.) растворителя.

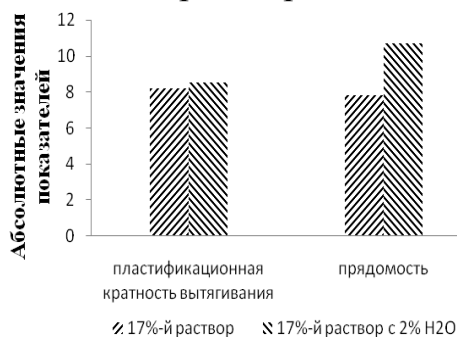


Рисунок 1 – Влияние наличия воды в прядильном растворе на прядо-мость и максимальную кратность пластификационного вытягивания

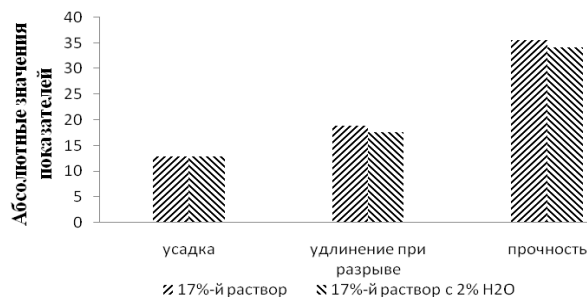


Рисунок 2 – Влияние наличия воды в прядильном растворе на усадку, %, удлинение при разрыве, %, проч-ность, сН/текс, волокна

На основе информации, представленной на рисунках 1 и 2, можно заключить, что с введением в 17% прядильный раствор на основе диметилсульфоксида до 2% воды рассматриваемые потребительские показатели волокна существенно не изменяются. Это позволяет сделать вывод о том, что при реализации процесса формирования по диметилсульфоксидному методу мокрые отходы гелеволокна, образующиеся в технологическом процессе, можно использовать в качестве добавки в прядильный раствор.

Ю. С. Гайдук, асп.;
В. А. Ломоносов, заведующий НИЛ физической химии
конденсированных сред, канд. хим. наук
(БГУ, г. Минск)

ПРОИЗВОДСТВО ГИДРОИЗОЛЯЦИОННОЙ МАСТИКИ ИЗ БИТУМНОГО ПОРОШКА

В последние годы в Республике Беларусь получает распространение производство вяжущего порошка из кровельных битумных отходов. Исследования в области переработки кровельных битумных отходов были начаты в 1985 году специалистами Брестского инженерно-строительного института (БИСИ, БрПИ, ныне БрГТУ) и Осиповичского картонно-рубероидного завода (Беларусь). Разработка и производство данного материала связаны с нерентабельностью выплавки битума из отходов рубероида (стоимость одной тонны выплавленного битума оказалась почти вдвое выше стоимости аналогичного объема кондиционного битума).

Среди возможных применений битумного порошка, предлагаемых производителями – ямочный ремонт асфальтобетонного покрытия, обработка поверхности нижнего слоя (основания) дорог при устройстве и ремонте дорожных покрытий, использование в качестве компонента асфальтобетонной смеси, производство мастик, праймера, рубероида, противофильтрационных экранов на полигонах ТБО и захоронения токсичных тяжелых металлов. Вместе с тем производители не располагают конкретными рекомендациями по применению битумного порошка для производства битумных мастик и праймеров [1].

Битумный порошок ПОВ-6 состоит из нефтяного битума (до 65 %), минеральных примесей различной дисперсности (от 10 % и более) и примесей органического характера (измельченный картон, пропитанный битумом или дегтем, пергамин, гидроизол, толь и т. д.), содержание которых достигает 25 %. Поскольку минеральные наполнители являются обычным компонентом гидроизоляционных битумных мастик, наличие их в битумном порошке допускается. Неудобство составляют лишь наличие крупных частиц песка, комков цемента и т.д. Удаление этих крупных частиц, а также (и в особенности) органических примесей представляет существенные трудности, и именно их наличие в основном сдерживает применение битумного порошка для выработки качественных битумных гидроизоляционных материалов. Вторая важная причина – пониженное и непостоянное качество самого вторичного битума, в значительной степени подвергшегося дест-

рукции под воздействием солнечной радиации (по крайней мере, верхние листы кровли). Тем не менее, разработка технологии производства мастик на основе вторичного битума представляет определённый интерес, поскольку стоимость битумного порошка вдвое и более раз низкая, чем стоимость кондиционного битума.

Битумные мастики – материалы на основе битума, используемые для гидроизоляции фундаментов и несущих конструкций зданий и сооружений, а также для устройства кровель. Битумные мастики разделяются по способу применения на горячие и холодные, а по назначению – на кровельные и гидроизоляционные. К разным категориям мастик применяются различные требования по качеству. В частности, кровельные мастики должны обладать повышенной эластичностью и растяжимостью. К сожалению, в связи с присутствием в битумном порошке значительной примесей минеральных частиц и ухудшенным качеством самого битума (частично окисленное состояние), производство кровельных мастик из битумного порошка не представляется целесообразным. В то же время данный материал может быть использован в качестве основного сырья для выработки гидроизоляционных мастик обоих типов, холодной и горячей.

Горячие мастики дешевле, но более трудоемки в использовании. Они разогреваются перед применением до температуры 160 – 180 °С и в горячем виде наносятся на предварительно огрунтованное основание. При остывании они образуют прочное эластичное покрытие. Холодные мастики полностью готовы к применению и не требуют предварительного разогрева. Битумные мастики холодного применения производят с применением органических растворителей. Такие мастики состоят из битума, минерального наполнителя (одного или нескольких видов, обычно не более 20 %), растворителя (одного или смеси, обычно не менее 15 %). Для корректировки качественных показателей могут дополнительно вводиться специфические сухие добавки (например асбест до 1 % для придания твёрдости) или мазут или минеральные масла (1 – 4 %) для снижения температуры размягчения. Горячие мастики не содержат растворитель.

Наиболее дешёвым и повсеместно распространённым растворителем для качественных битумных гидроизоляционных мастик является уайт-спирит. Уайт-спирит хорошо растворяет кондиционный битум, но в случае растворения битумного порошка использование данного растворителя нерационально – не менее 40 % битума в раствор не переходят, а оседают вместе с твёрдыми примесями в виде кашеобразной набухшей массы на дне ёмкости. Значительно лучшие результаты достигаются при использовании толуола или ксилола, приме-

няемых в качестве оптимальных по цене растворителей для битумно-полимерных мастик. В этом случае через 3 – 5 часов в осадке остаются практически в чистом виде крупные минеральные частицы и отходы картона, стеклоизола и проч. После фильтрации через крупную сетку такой концентрированный раствор можно использовать для получения мастики путём смешения с требуемым количеством кондиционного битума и (при необходимости) дополнительным количеством наполнителя (обычно мела), или в качестве праймера без введения дополнительных компонентов. Однако толуол и ксилол дороже уайт-спирита, а поскольку даже уайт-спирит обычно в 2 – 2,5 раза дороже битума, использование указанных растворителей может свести к минимуму экономический эффект от применения битумного порошка. В качестве варианта решения данной проблемы предлагается использование вторичных технологических растворителей – абсорбент осветлённый КОРП, растворитель КОРБ, абсорбент осветлённый стабилизированный, абсорбент А2 (пр-во ОАО «Синтез–Каучук», г. Стерлитамак, РФ) и т.п.

Данные растворители доступны на рынке практически постоянно, их стоимость существенно ниже стоимости уайт-спирита (цена абсорбента А2 ниже в несколько раз). Основной недостаток данного варианта решения – наличие заметного запаха раздражающего характера, несвойственного уайт-спириту, хотя растворяющая способность битума у них даже выше, чем у толуола, и, тем более, уайт-спирита. Однако, как показало специально проведенное исследование, ряд российских производителей мастик использует подобные растворители в своей практике.

Во втором варианте, если снижение органолептических показателей битумной мастики нежелательно, предлагается вариант смешения с уайт-спиритом битумного порошка в расплавленном состоянии с последующей фильтрацией расплава через сетку с размером ячеек 5 мм. Такой вариант допустим, если партия битумного порошка не содержит частиц песка, способных пройти через сетку, либо если присутствие в мастике отдельных включений твёрдых частиц размером ~ 1 мм допускается нормативными требованиями.

С использованием разогреваемой дизельным топливом стальной ёмкости (рабочая ёмкость машины для нанесения дорожного покрытия) в процессе опытной выработки было переработано 10 т битумного порошка. Затраты сырья и энергоносителей на производство холодной гидроизоляционной мастики из битумного порошка и адсорбентов оказались в 2,5 раз ниже, чем при использовании традиционной технологии, основанной на смешении с растворителями горячего

кондиционного битума. В случае использования битумного порошка и толуола (сольвента), предусматривающей плавление и фильтрацию горячей битумомосодержащей смеси, экономия составила 30 % (без учёта затрат на утилизацию нового отхода – фильтрата, образованного твёрдыми примесями битумного порошка). Мастики удовлетворяли основным показателям качества, предъявляемым к ближайшему аналогу, производимому из кондиционного битума, включая условную вязкость (22 с), температуру размягчения 76 °С, гибкость на брусе с радиусом закругления 5,0 мм при температуре 5 °С. Выше нормативного оказалось лишь водопоглощение обоих видов мастик (< 0,2 % за 24 ч). Вероятно, это связано с неполным осаждением и удалением волокон картона в процессе фильтрации расплава битумного порошка, разбавленного растворителем. В случае существенного превышения данного показателя требуется разбавление мастики, приготовленной из традиционного битума.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеленковский, В. Перспективы применения переработанных кровельных битумных отходов в строительном производстве / В. Зеленковский, В. Солдатов, П. Юхневский // Строительная наука и техника. – 2011. – № 4. – С.

УДК 691

Н.К. Манакова, канд. техн. наук; О.В. Суворова, канд. техн. наук
(ИХТРЭМС, г. Апатиты)

ПЕНОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ГОРНОПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ КОЛЬСКОГО ПОЛУОСТРОВА

Горнопромышленный комплекс уже много лет является одним из крупнейших факторов неблагоприятного воздействия на природу. Наиболее трудно устранимы последствия влияния на окружающую среду твердых горнопромышленных отходов. Утилизация данных техногенных образований с получением современных строительных материалов, например теплоизоляционных, является актуальной задачей нашего времени[1].

Пеностекло - один из наиболее эффективных теплоизоляционных материалов, имеющих уникальный набор свойств и широкую область применения. В настоящее время глубоко изучаются технологии пеносиликатных материалов - аналогов пеностекла. Такие материалы обладают рядом преимуществ - экологичны, негорючи, с относительно низкой себестоимостью. Для их получения используются различ-

ные виды кремнеземсодержащего сырья как природного, так и техногенного происхождения [2,3].

Известно, что аморфный кремнезем может использоваться для создания пеносиликатов за счет образования вязущих композиций со щелочами. Согласно литературным данным введение в жидкостекольную композицию водостойких и прочных добавок, улучшает технические свойства готового продукта за счет возможного проникновения и распределения добавок в пустотах кристаллической структуры и микроструктуры [4,5].

В связи с вышеизложенным, представляло интерес изучение возможности изготовления блочных пеносиликатов для получения теплоизоляционных материалов из кремнеземсодержащих продуктов с добавками.

В качестве исходного сырья использовались:

- 1) проба кремнеземсодержащего продукта кислотной переработки эвдиалитовых руд в виде тонкодисперсного порошка серо-белого цвета с удельной поверхностью $279 \text{ м}^2/\text{г}$, насыпной плотностью - $523 \text{ кг}/\text{м}^3$, с содержанием SiO_2 69.90 мас.%;
- 2) отходы обогащения апатито-нефелиновых руд АО "Апатит", основным компонентом которых является нефелин (55-65 мас.%)
- 3) диопсид Ковдорского флогопитового месторождения;
- 4) Раствор гидроксида натрия NaOH (концентрация 45%).

Состав смеси, мас. %: кремнеземсодержащий продукт 68, гидроксид натрия (в пересчете на Na_2O) 17, апатито-нефелиновые отходы 15, диопсид фракции -0.05 мм 10-30 (сверх 100%). Пеносиликатные материалы получали путем приготовления жидкостекольной композиции с последующим вспучиванием при 650°C . Для стабилизации пены осуществляли резкое снижение температуры на $100-150^\circ\text{C}$ с дальнейшим медленным охлаждением до температуры окружающей среды.

Исследования влияния диопсида на технические свойства пеносиликатов показали, что его введение приводит к увеличению прочностных характеристик в среднем в 2 раза при некотором увеличении плотности ($0.55 \text{ г}/\text{см}^3$) пеносиликатов. При введении диопсида в количестве 30% (сверх 100%) достигается увеличение прочности материала до 4.2 МПа (рис.). Вместе с тем выявлено, что добавление измельченного диопсида способствует снижению водопоглощения готового материала в 2-3 раза. При оптимальных условиях получены пеносиликаты с достаточно низкой плотностью $0.3-0.55 \text{ г}/\text{см}^3$, высокой прочностью до 4.2 МПа, теплопроводностью $0.09-0.107 \text{ Вт}/\text{м}\cdot\text{К}$ и относительно низким водопоглощением.

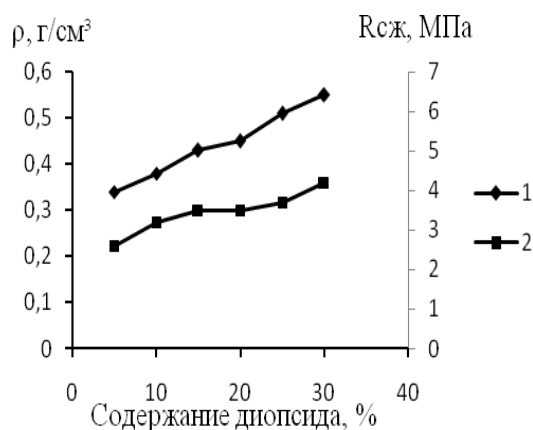


Рисунок 1 - Зависимость плотности (1) и прочности (2) пеносиликатов от количества диоксида



Рисунок 2 - Пеносиликат для изготовления теплоизоляционных материалов (температура вспучивания 650°С, время выдержки 30 мин)

Полученные блочные материалы легко поддаются механической обработке и могут быть рекомендованы для использования в строительстве для тепловой изоляции стен, кровли, чердачных перекрытий, полов зданий и сооружений.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Макаров В.Н. Экологические проблемы хранения и утилизации горнопромышленных отходов. – Апатиты, 1998. – 125 С.
- 2 Верещагин В.И. Гранулированный пеностеклокристаллический теплоизоляционный материал из цеолитсодержащих пород // Строительные материалы. 2007. №3. С. 66-67.
- 3 Казанцева Л.К., Стороженко Г.И., Никитин А.И., Киселев Г.А. Теплоизоляционный материал на основе опокового сырья // Строительные материалы. 2013. №4. С.1-4.
- 4 Альперович И.А. Керамические стеновые и теплоизоляционные материалы в современном строительстве // Строительные материалы. 1998. № 2. С. 22-23.
- 5 Верещагин В.И., Борило Л.П., Козик А.В. Пористые композиционные материалы на основе жидкого стекла и природных силикатов // Стекло и керамика. 2002. №9. С. 26-28.

О.М. Баранов, доц., канд. хим. наук;
С.В. Петрова-Куминская, доц., канд. хим. наук;
К.А. Визгунов, студ.; Н.А. Касьян, студ.
(МГУП, г. Могилев)

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА НА ОБРАЗОВАНИЕ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ ИЗ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

В условиях синтеза полиэтилентерефталата (ПЭТ) образуются побочные продукты, ухудшающие качество полимера и создающие трудности при очистке отгоняемого этиленгликоля (ЭГ). Регенерируемый ЭГ для возврата в производство должен содержать минимум примесей. Одним из источников образования побочных веществ является дегидратация самого ЭГ под воздействием высоких температур, диоксида титана, катализаторов и стабилизаторов синтеза ПЭТ. Этиленгликоль может превращаться в диэтиленгликоль (ДЭГ), ацетальдегид (АА), диоксан (ДО), метилдиоксолан (МДО) и другие продукты. В работе ставилась задача изучить влияние каждого отдельного фактора. Для оценки состава ЭГ и идентификации имеющихся в нем примесей подобраны условия хроматографического анализа на приборе «Хромос ГХ 1000» (таблица 1).

Таблица 1 - Условия газохроматографического анализа ЭГ

Показатель	Значение
Материал колонки	кварц
Длина колонки, м	60
Внутренний диаметр колонки, м·10 ⁻³	0,63
Неподвижная жидкая фаза	Carbowax-40М (ПЭГ-40 000)
Объем пробы, мм ³	0,5
Температурная программа термостата колонок, °С	
1-й изотермический участок, °С	60
время, мин	10
Подъем температуры, °С/мин	10
время, мин	14
2-й изотермический участок, °С	200
время, мин	6
Температура испарителя, °С	250
Температура детектора, °С	200
Давление газа-носителя (аргон) на входе в колонку, кПа	1,0

Нами было изучено влияние на этиленгликоль 4-х марок диоксида титана разных производителей и с различным содержанием примесей и катализаторов поликонденсации – оксида, ацетата и гликолята сурьмы при температурах 250-280 °С. Нагрев ЭГ с реагентами прово-

дился в запаянных ампулах в течение 1 и 2-х часов. Воздействие повышенных температур в течение 1; 3 и 5 часов не привело к существенным изменениям состава ЭГ, что подтверждает данные о его высокой термической стабильности. После нагрева в присутствии TiO_2 в ЭГ появились примеси МДО и ДЭГ, но в количествах не более 0,3%. Не обнаружено различий в действии четырех марок TiO_2 . Следовательно, диоксид титана незначительно влияет на устойчивость ЭГ. Результаты изучения процесса нагрева ЭГ с соединениями сурьмы приведены в таблице 2 (содержание реагентов в масс.% от ЭГ; ЭОН – этанол).

Таблица 2 – Состав этиленгликоля

Температура, °С	Содержание компонента, %					
	Sb_2O_3 0,024%, 1 час	$Sb(CH_3COO)_3$ 0,049%, 1 час	$Sb_2(C_2H_4O_2)_3$, 0,035%		$Sb_2(C_2H_4O_2)_3$, 0,070%	
			1 час	2 часа	1 час	2 часа
250	0,13-АА 0,32-ЭОН 0,37-ДО 5,54-МДО 93,57-ЭГ 0,07-ДЭГ	0,05-АА 0,21-ЭОН 0,27-ДО 4,40-МДО 94,99-ЭГ 0,08-ДЭГ	0,35-АА 0,05-ДО 0,86-МДО 98,73-ЭГ	0,03-АА 0,08-ДО 1,12-МДО 98,73-ЭГ 0,04-ДЭГ	0,09-АА 0,04-ДО 1,26-МДО 98,61-ЭГ	0,13-АА 0,10-ДО 1,42-МДО 98,35-ЭГ
260	0,10-АА 0,06-ЭОН 0,45-ДО 5,06-МДО 93,55-ЭГ 0,65-МАЭГ 0,13-ДЭГ	0,12-АА 0,25-ЭОН 0,51-ДО 6,18-МДО 92,84-ЭГ 0,10-ДЭГ	0,06-АА 0,07-ДО 0,96-МДО 98,86-ЭГ	0,05-АА 0,11-ДО 1,24-МДО 98,60-ЭГ	0,12-АА 0,08-ДО 1,53-МДО 98,28-ЭГ	0,18-АА 0,13-ДО 1,89-МДО 97,70-ЭГ 0,10-ДЭГ
280	0,26-АА 1,05-ЭОН 5,84-ДО 92,10-ЭГ 0,37-МАЭГ 0,15-ДЭГ 0,23-др.примеси	0,12-АА 0,25-ЭОН 0,53-ДО 6,35-МДО 91,80-ЭГ 0,85-МАЭГ 0,10-ДЭГ	0,06-АА 0,11-ДО 1,09-МДО 98,17-ЭГ	0,07-АА 0,12-ДО 1,34-МДО 98,47-ЭГ	0,15-АА 0,10-ДО 1,64-МДО 97,99-ЭГ 0,12-ДЭГ	0,19-АА 0,14-ДО 1,94-МДО 97,52-ЭГ 0,20-ДЭГ

Как следует из представленных данных, наибольшую инертность по отношению к ЭГ проявляет гликолят сурьмы; оксид и ацетат сурьмы вызывают образование значительного количества побочных продуктов, среди которых преобладает МДО (его содержание в ЭГ достигает 6,4%). С повышением температуры количество побочных веществ увеличивается. Влияние температур (в принятом диапазоне), как и времени нагрева – 1 и 2 часа, при использовании гликолята сурьмы менее выражено. С позиции воздействия на ЭГ этот катализатор наиболее предпочтителен для синтеза ПЭГ.

УДК 666.321:666.635

Р.Ю. Попов, канд. техн. наук; Е.М. Дятлова, канд. техн. наук;
Е.Е. Богдан, канд. техн. наук; Т.Н. Неверова студ.
(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ПЕНООБРАЗОВАТЕЛЕЙ ДЛЯ ПОЖАРОТУШЕНИЯ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ ЯЧЕИСТЫХ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Разработка эффективных теплоизоляционных материалов и изделий в Республике Беларусь является актуальной задачей, поскольку направлена на импортозамещение, снижение энергопотребления в промышленном и гражданском строительстве, производстве строительных материалов. Теплоизоляционные материалы, характеризующиеся невысокой теплопроводностью и значительной пористостью, широко используются для тепловой изоляции ограждающих конструкций зданий и сооружений, технологического оборудования и различных теплотехнических установок.

Одной из причин, препятствующей организации в Беларуси производства теплоизоляционных алюмосиликатных изделий, является отсутствие отечественных огнеупорных глинистых материалов. Однако проведенные исследования перспективных месторождений каолинов на территории Республики Беларусь, в частности месторождения «Дедовка» (Житковичский район Гомельской области), позволили установить целесообразность применения местных каолинов в качестве сырьевого материала керамической промышленности[2].

Для получения керамических изделий с высокой пористостью (до 85%) и равномерной ячеистой структурой целесообразно использовать шликерную технологию с применением пенообразователей. В качестве последних традиционно применяют поверхностно-активные продукты нефтепереработки и нефтехимического синтеза, а также природные органические вещества, способные образовывать устойчивые пены. Однако эту функцию могут выполнять и пенообразователи для пожаротушения с истекшим сроком годности, несоответствующие по показателям качества требованиям ТНПА. Согласно данным НИИ ПБ и ЧС МЧС РБ ежегодное количество образующихся отходов составляет порядка 70–100 т. Как правило, отходы пенообразователей с биоразлагаемостью менее 80% подлежат сжиганию в специальных печах химической промышленности или захоронению на полигонах химических отходов. Биологически «мягкие» отходы с биоразлагаемостью более 80% допускается сбрасывать в производственные сточные воды при разбавлении водой до требуемых значений ПДК_{пав}, составляющих 20 мг/л, что создает опосредованную опасность для человека и окружаю-

щей среды. Невостребованные в течение установленного срока годности пенообразователи для пожаротушения сохраняют вполне приемлемые показатели свойств, образуют устойчивые пены и могут использоваться для получения пористой керамики.

В связи с этим, целью работы являлась разработка составов масс и технологических параметров получения ячеистых теплоизоляционных керамических материалов с использованием отечественного глинистого сырья и отходов пенообразователей, а также изучение основных физико-технических характеристик полученных материалов, их структуры и фазового состава.

Для создания ячеистой структуры материала использовались отходы пенообразователя целевого назначения «Барьер-пленкообразующий», применяемого при тушении пожаров горючих жидкостей. Указанный отход представляет собой водный раствор поверхностно-активных веществ (ПАВ), который используется для получения воздушно-механической пены. Основные свойства пенообразователя и пены, полученной диспергационным методом на приборе Росс–Майлса по стандартной методике при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$, представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Основные свойства пенообразователя и полученной пены при температуре 293 К

Наименование свойства	Значение
Поверхностное натяжение раствора ПАВ, мДж/м ²	22–25
Водородный показатель	10,8–11,0
Плотность раствора ПАВ, кг/м ³	1040–1070
Пенное число, мм	180–183
Кратность пены	9–10
Устойчивость пены, %	88–90
Скорость разрушения пены (в течение 5 мин), %/мин	2,5–3,0
Плотность пены, кг/м ³	240–260

В качестве сырьевой композиции использовали алюмосиликатный шамот (бой огнеупоров) в количестве 60–80 % (Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание компонентов, мас. %), огнеупорную глину «Керамик-Веско» 10%, и обогащенный каолин «Дедовка» 10–30%, которые смешивались в указанных соотношениях, затем добавлялась вода до влажности шликера 40–50 %. Отдельно приготовленная пена методом диспергирования пенообразователя в лабораторной мешалке вводилась в шликер. Дополнительно в шликер вводили мездровый клей в количестве 20 % для стабилизации пеномассы, а также гипсовое вяжущее марки Г-5 в количестве 10–20 %, которое за счет активного поглощения влаги способствовало упрочнению отливок и ускорению процессов сушки.

Формование полуфабриката осуществлялось методом литья приготовленного шликера в специальные формы. После подвялки изделий до остаточной влажности 17 % производилась сушка в электрическом сушильном шкафу при температуре 100–110 °С до влажности 1,5–2,0 %. Обжиг изделий осуществляется в электрической печи в интервале температур 1200–1300 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Полученные образцы материалов характеризовались следующими физико-техническими свойствами: кажущаяся плотность 470–920 кг/м³, пористость 65 – 80 %, прочность при сжатии 0,35 – 2,50 МПа, теплопроводность 0,25 – 0,68 Вт/(м·К). Установлено, что с увеличением температуры синтеза кажущаяся плотность материала и механическая прочность при сжатии закономерно увеличиваются вследствие интенсификации процессов фазообразования, формирования стекловидной фазы, увеличения проникающей способности расплава. Анализ дифрактограмм синтезированных материалов позволил установить, что минеральный состав представлен преимущественно муллитом ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$) и кристобалитом (SiO_2). Фазовый состав опытных образцов разных составов качественно не меняется. Наличие кристаллических фаз муллита и кристобалита обеспечивает требуемые прочностные характеристики материала. Анализ результатов электронно-сканирующей микроскопии показывает, что материал обладает значительной пористостью, равномерно распределенные по объему материала поры в основном сферической формы характеризуются средним размером около 750 мкм. На поверхности изломов фиксируются кристаллические образования в виде призм продолговатой формы, которые согласно габитусу кристалла можно идентифицировать как муллит. В структуре материала присутствуют участки со значительным количеством кристаллических фаз, которые располагаются как на поверхности, так и во внутренних полостях пор и аналогичны для образцов всех исследуемых составов.

Проведенные исследования показали возможность и целесообразность применения обогащенного мокрым способом каолинового сырья Беларуси, отработанных огнеупоров, а также отходов пенообразователей для получения ячеистых теплоизоляционных керамических материалов, что позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли, ассортимент выпускаемой продукции, а также решить проблемы утилизации химических отходов.

УДК 666.712

И.В. Пищ, д-р техн. наук; Р.Ю. Попов, канд. техн. наук,
Ю.А. Климош, канд. техн. наук; Т.А. Новицкая, студ.
(БГТУ, Минск)

СОСТАВЫ МАСС ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПУСТОТЕЛЫХ ПОРИЗОВАННЫХ БЛОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ

Существующее гражданское и промышленное строительство базируется на создании энергоэффективных зданий и сооружений, предусматривающее применение современных строительных материалов, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками: низкой теплопроводностью, достаточной морозостойкостью, высокими прочностными показателями, долговечностью, экологичностью.

Одним из таких материалов является керамический кирпич или его аналоги – керамические блоки и камни. Данный строительный материал характеризуется необходимым комплексом свойств, что обеспечивает его широкое применение на протяжении длительного срока существования. Следует отметить, что основными сырьевыми материалами для его производства являются легкоплавкие и тугоплавкие глины, отощители (кварцевые пески, гранитоидные отсеивы, бой бракованных изделий), а также выгорающие компоненты – опилки, торф и т.д. Содержание глинистой составляющей находится в пределах 75 – 80 % (Здесь и далее по тексту приведено массовое содержание, мас.), отощителя – до 20 %, выгорающего компонента – до 10 – 15 % [1–4].

Как известно, последнее время, ряд предприятий, ориентированных на выпуск стеновых керамических материалов, сталкиваются с определенными сложностями – нехваткой выгорающих компонентов (опилок), в связи с обширным их применением при производстве фанеры, а также в качестве топлива (изготавливают пеллеты – топливные гранулы) для миникотельных, а также их высокой стоимостью. Таким образом, изыскание альтернативных порообразующих компонентов, обеспечивающих необходимые эксплуатационные характеристики стеновых материалов, является актуальной задачей производства.

Для решения указанной задачи проводилось исследование влияния различных выгорающих компонентов керамических масс на свойства, структуру и фазовый состав стеновых изделий.

В качестве составляющих экспериментальных сырьевых композиций применялись: глина месторождения «Лукомль» и «Гайдуков-

ка», играющие роль пластифицирующего компонента; кварцевый песок – использующийся в качестве отошающего; торф, зола ТЭЦ, отходы злаковых культур, опилки – выгорающих добавок.

В работе использовались указанные сырьевые материалы, в соотношении, близком к содержанию компонентов, приведенным выше. Химический состав сырья представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Химический состав исходных компонентов

Наименование компонента	Оксиды и их содержание, %								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	MgO	CaO	ппп
Глина «Лукомль»	52,12	17,56	0,88	7,91	5,18	2,86	0,70	4,52	8,35
Кварцевый песок	99,84	–	–	0,02	–	–	–	–	0,14
Глина «Гайдуковка»	56,70	12,28	0,55	4,13	0,46	3,05	2,78	8,59	11,46
Зола ТЭЦ	30,0	11,0	–	9,0	0,80	1,2	6,0	35,5	6,50
Торф фрезерный	1,2	–	–	–	–	–	–	2,8	96,00
Отход переработки злаковых культур	0,03	–	–	–	0,03	0,55	0,2	0,05	99,14

Установлено, что с увеличением температуры обжига интенсифицируются процессы спекания и массопереноса, нарастает количество стекловидной фазы, изменяется её вязкость и смачивающая способность, в результате чего размер и геометрия, формирующихся при выгорании органических компонентов пор, видоизменяется – они становятся более округлой формы, а имеющиеся зерна отошающей добавки (кварца) оплавляются. По нашему мнению, в качестве выгорающей добавки лучшим образом зарекомендовали себя отходы переработки ячменных злаковых культур, позволяющие обеспечить необходимую пластичность и достаточную механическую прочность сырца.

Отмечается, лучшими показателями свойств характеризуются материалы, обожженные при температуре 950 °С, включающие глину «Лукомль», кварцевый песок, отходы переработки злаковых культур. Полученные образцы обладают следующими характеристиками: открытая пористость 42,2–59,4 %; водопоглощение – 25,6–40,1 %; линейная усадка 2,0–6,1 %; кажущая плотность 1126–2146 кг/м³; прочность при сжатии 27,0–46,2 МПа, морозостойкость – 68 циклов «замораживания – оттаивания», коэффициент теплопроводности – 0,187 Вт/(м·К).

Как видно из приведенных фотографий, образцы керамики, обожженные в указанном интервале температур, характеризуются значительной пористостью. В структуре материала четко определяется границы отошителя (кварцевого песка) в виде округлых зерен, на поверхности которых фиксируются остатки дегидратированного глинистого вещества. Средний размер пор составляет от 30 до 180 мкм.

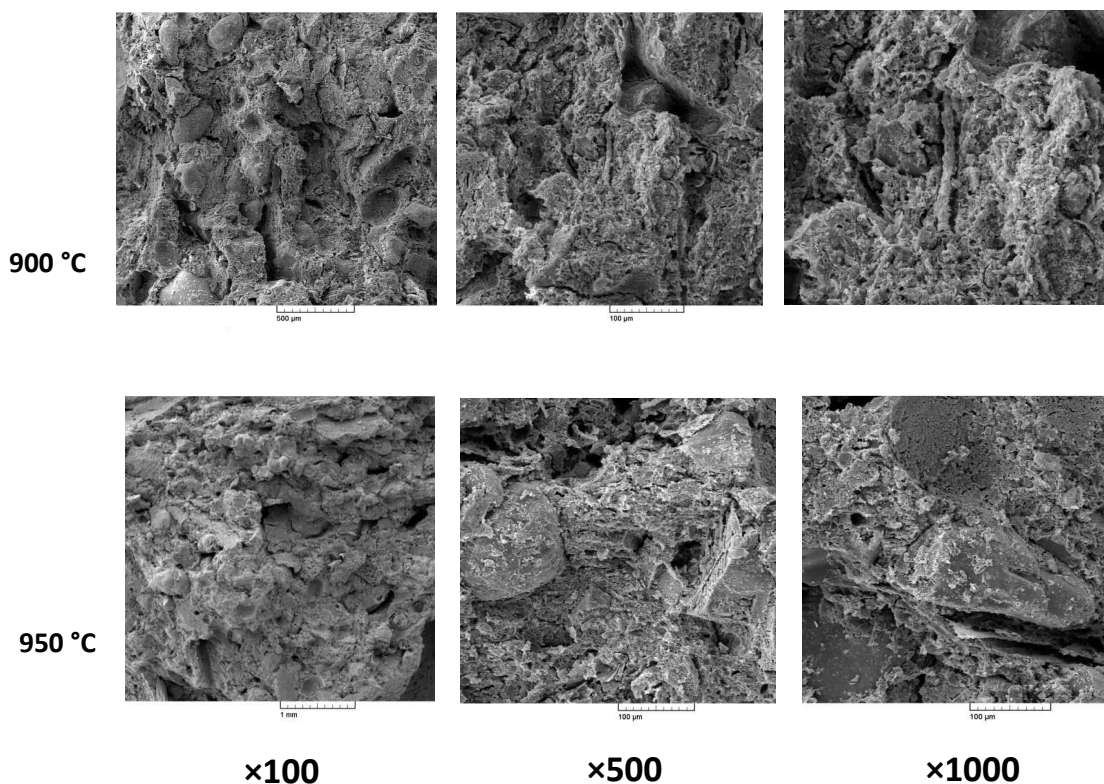


Рисунок 1 – Фотографии поверхности излома опытных образцов, обожженных в интервале температур 900–950 °С и содержащих в составе отходы переработки злаковых культур

При указанных значений увеличения отмечается, что форма пор, присутствующих в материале, неизометричная, в некоторых случаях продолговатая, замкнутая, что определяется геометрией вводимого выгорающего компонента. С увеличением температуры обжига наблюдается некоторые изменения размеров и формы пор, а именно их размер уменьшается до уровня 10 – 70 мкм, также фиксируется наличие спекшихся участков материала в виде отдельных агрегатов. Текстура материала в целом однородная, пористая.

Дифрактограмма образца керамики оптимального состава, обожженного при температуре 950 °С представлена на рисунке 2.

Как видно из представленного рисунка, фазовый состав синтезированного материала представлен кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$), анортитом ($\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$) и гематитом (Fe_2O_3). Наличие кварца и анортита обеспечивает необходимые прочностные характеристики керамики, а гематита – цветовых.

В процессе проведения эксперимента была осуществлена апробация разработанных составов в условиях ОАО «Минский завод строительных материалов» с выпуском опытной партии изделий, получены положительные отзывы.

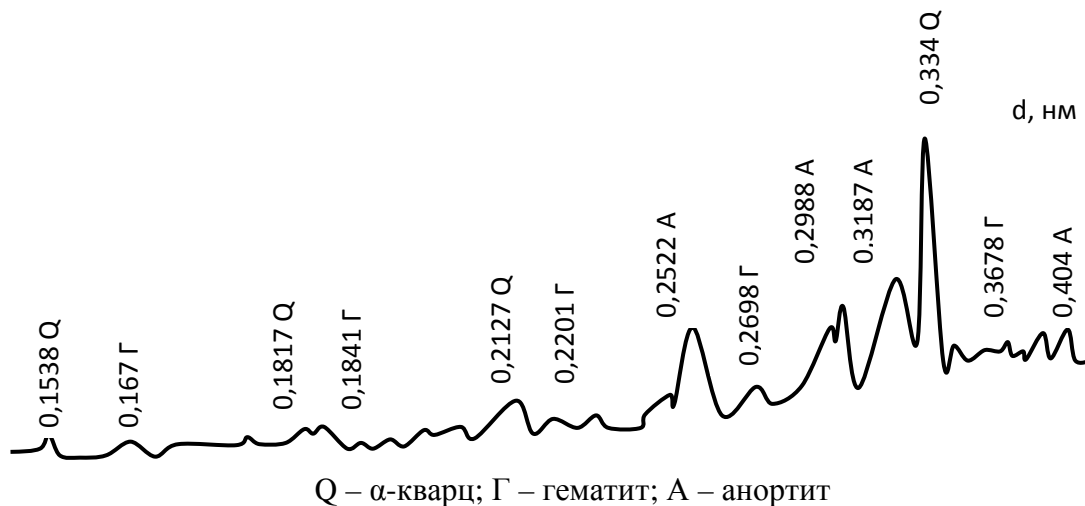


Рисунок 2 – Дифрактограмма керамики оптимального состава, обожженной при 950 °С

Таким образом, в работе показана возможность и перспективность использования отходов злаковых культур в качестве эффективного выгорающего компонента керамических масс для производства стеновых материалов. Полученные результаты позволяют расширить сырьевую базу керамической отрасли, а также решить вопрос утилизации не используемых в настоящее время отходов при снижении стоимости керамических стеновых изделий.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Теплотехнические свойства и морозостойкость кирпича в наружных стенах / А.И. Ананьев, А.П. Можаяев, Е.П. Никифоров, В.П. Елачик // Строительные материалы.– 2003.– №7.– С.14–16.
- 2 Корнисов А.В., Шамсеев А.Ф. Получение пустотелого пористого керамического кирпича из минерального сырья Республики Татарстан // Строительные материалы.– 2003.– №7.– С. 2–4.
- 3 Кукса П.Б., Акберов А.А. Высокопористые керамические изделия, полученные нетрадиционным способом // Строительные материалы.– 2004.– №2.– С.34–35.
- 4 Гудков Ю.В., Бурмистров В.Н. Пути повышения эффективности производства изделий стеновой керамики // Строительные материалы.–2005.– № 2.– С.14–18.

И.В. Пищ, проф., д-р техн. наук;
Н.В. Жолнерович, доц., канд. техн. наук;
Н.В. Черная, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);
В.А. Бирюк, доц., канд. техн. наук
(«Командно-инженерный институт МЧС», г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИЗОВАННОГО КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА И БЛОКОВ

Важной задачей современного целлюлозно-бумажного производства, повышающей его экологическую и экономическую эффективность, является переработка твердых отходов, значительная часть которых приходится на долю осадков, образующихся при очистке сточных вод и облагораживании макулатуры.

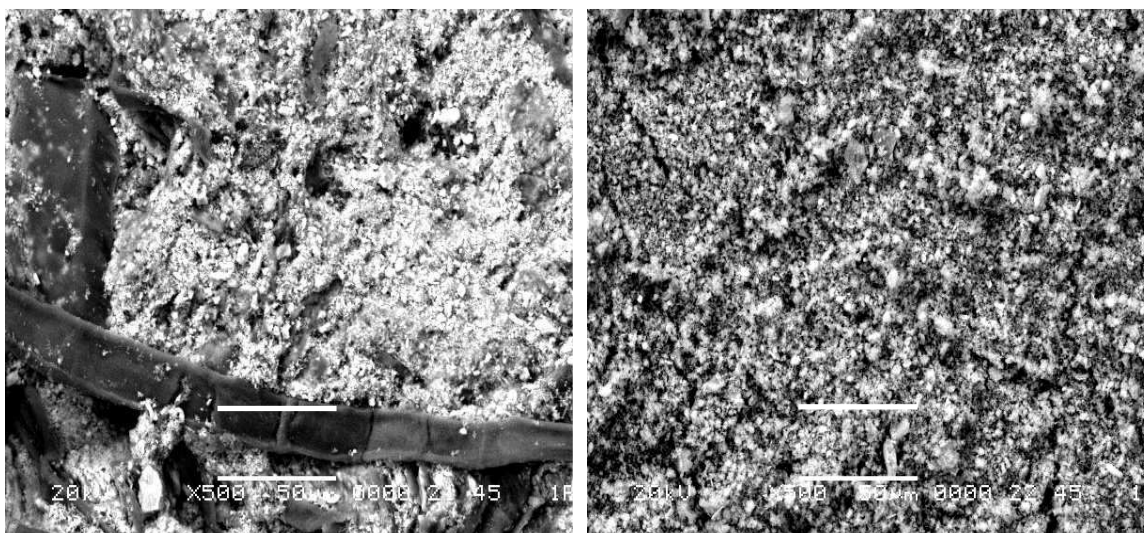
Наиболее распространенным способом утилизации осадков целлюлозно-бумажного производства является сжигание. Однако в этом случае возникает два вопроса. Первый связан с целесообразностью увеличения сухости осадка перед подачей его в топку, т.к. многие предприятия обезвоживают осадок только до такой степени сухости, чтобы обеспечить транспортировку и удаление его с промплощадки.

Вторым не менее важным вопросом является высокий выход золы при сжигании осадка от облагораживания макулатуры. Зола можно вывозить в отвал или использовать для получения наполнителей для бумаги. Однако это требует определенных затрат, а полученный продукт отличается невысокой степенью белизны, что требует дополнительного использования оптического отбеливателя в композиции бумаги [1].

Альтернативным способом сжигания осадков целлюлозно-бумажного производства является использование их в композиции древесноволокнистых плит, в производстве строительных материалов, как компонента бетонных смесей [1–3].

Одним из перспективных способов использования осадков, образующихся при облагораживании макулатуры и очистке сточных вод, является применение их в качестве выгорающей добавки в композиции поризованных керамических изделий. В настоящее время для поризации керамических изделий в основном используются опилки, торф, многозольные угли, золы ТЭЦ и др. В то же время, образующийся при флотационной очистке макулатуры и сточных вод осадок (называемый скоп), имеет органическую и минеральную составляющие. Примером является осадок, образующийся при флотаци-

онной очистке макулатуры в производстве санитарно-гигиенической бумаги ОАО «Бумажная фабрика «Спартак», имеющий сухость после окончательного отжима на пресс-фильтре около 45%. Органическая часть его включает преимущественно мелкие, не пригодные к повторному использованию макулатурные волокна (рис. 1).



исходный увеличение $\times 500$

озоленный увеличение $\times 500$

Рисунок 1 – Фотографии исходного и озоленного скопа, полученные методом электронной сканирующей микроскопии

Содержание минеральных веществ в осадке может варьироваться в зависимости от марки перерабатываемой макулатуры и составляет более 42%. Элементный состав минеральной части осадка представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав осадка (исходного), высушенного при комнатной температуре, и озоленного при температуре 1000°C

Исследуемый образец осадка	Элементный состав, в % масс.						
	C	O	Al	Si	Ca	Mg	всего
исходный	6,6854	31,3890	1,9441	1,6731	58,4084	–	100
озоленный	2,5792	16,5236	1,0563	1,6976	77,6200	0,5133	100

Наличие в составе осадка органической составляющей позволяет использовать его в качестве выгорающей добавки в композиции поризованных керамических изделий. Как известно, добавки органического происхождения обладают теплотворной способностью, что позволяет сократить время обжига и дает экономию топлива. При введении выгорающих добавок необходимо определить их количество, чтобы не произошло вспучивания керамического материала, а также обеспечить сохранность форм

изделий в период выгорания и сохранить пористый черепок. Газопроницаемость массы должна быть достаточной для свободного выхода образовавшихся при обжиге газов [4].

В настоящее время на кирпичных заводах Республики Беларусь качестве выгорающей добавки преимущественно используются опилки в количестве 5–8% от керамической массы. Они повышают формовочные и теплоизоляционные свойства, однако снижают прочность изделий и увеличивают их водопоглощение. Альтернативной добавкой к опилкам может служить скоп – осадок, образующийся при флотационной очистке макулатуры и сточных вод, который в настоящее время вывозится в отвал, что приводит к загрязнению окружающей среды и, соответственно, к высоким затратам на его утилизацию.

В этой связи целью настоящей работы являлось оценка эффективности применения скопа как индивидуального компонента выгорающей добавки, а также в комплексе с опилками для поризации керамического кирпича. В качестве сырьевых материалов использовали глину месторождения «Лукомль», кварцевый песок, опилки и скоп. Количество выгорающих добавок составляло 4–8%. В таблице 2 приведен шихтовой состав опытных масс.

Таблица 2 – Составы опытных масс

№ состава	Содержание компонентов, мас.%			
	глина	кварцевый песок	опилки	скоп
1	95	5	–	–
2	89	7	4	–
3	87	7	6	–
4	85	7	8	–
5	89	7	–	4
6	87	7	–	6
7	85	7	–	8
8	85	7	4	4
9	81	7	2	6

Подготовка массы осуществлялась по общепринятой методике. Формовочная влажность составляла 18–20%, сушка образцов при температуре 80–90°C, обжиг в интервале температур 950–1000–1050°C с выдержкой 1 ч.

Физико-химические свойства полученных образцов представлены в таблице 3. Как видно из таблицы, при использовании опилок в качестве выгорающей добавки с увеличением их содержания возрастает водопоглощение исследуемых образцов, в то время как механическая прочность и кажущаяся их плотность снижаются (состав 2–4). Использование в качестве индивидуальной выгорающей добавки ско-

па (осадка целлюлозно-бумажного производства) способствует повышению механической прочности образцов в 5–6 раз по сравнению с введением опилок. Однако в этом случае снижается пористость изделий.

Таблица 3 – Физико-химические свойства образцов

№ состава	Водопоглощение, %	Кажущаяся плотность, кг/м ³	Открытая пористость, %	Механическая прочность, МПа	Линейная усадка, %
1	10,5	1760	20,7	17,2	6,5
2	45,5	1180	54,2	6,3	7,0
3	49,8	1130	56,0	4,3	7,2
4	54,6	1130	57,6	2,8	7,6
5	57,6	1020	59,2	2,0	8,2
6	18,2	1645	30,4	15,7	6,4
7	24,6	1536	33,7	14,3	7,0
8	24,2	1475	36,3	12,1	7,6
9	26,0	1400	39,4	10,2	8,0

При совместном введении опилок и скопа (состав 8–9) водопоглощение образцов уменьшается при сохранении механической прочности на уровне 10–12 МПа. Следовательно, комплексная добавка способствует улучшению основных свойств образцов, а также позволяет уменьшить долю опилок в составе выгорающей добавки.

Таким образом, использование твердых отходов целлюлозно-бумажного производства, образующихся при флотационной очистке макулатуры и сточных вод, в качестве выгорающей добавки в композиции поризованных керамических изделий является одним из перспективных направлений утилизации данного вида отходов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Дулькин, Д. А. Утилизация осадков и макулатуры, не используемой в бумажном производстве. // Целлюлоза. Бумага. Картон. – №9. – 2006. – С. 50–55.
- 2 Ванчаков, М. В. Технология и оборудование для переработки макулатуры: учеб. пособие. – 2-е изд-е, испр. и доп. / М. В. Ванчаков, А. В. Кулешов, Г. Н. Коновалова. – СПб.: СПбГТУРП, 2011. – Ч. II. – 84 с.
- 3 Баталин, Б.С. Строительные материалы на основе скопа – отхода целлюлозно-бумажной промышленности / Б.С. Баталин, И.А. Козлов. – М.: Строительные материалы, 2004. – № 1. – С. 42–43.
- 4 Горяйнов, И.Э. Технология теплоизоляционных материалов и изделий / И. Э. Горяйнов. – М.: Стройиздат, 1982. – 182 с.

УДК 691

Ковчур С.Г., проф.; Гречаников А.В. доц.; Трутнёв А.А., ассист.
(УО «ВГТУ», г. Витебск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ТРОТУАРНОЙ ПЛИТКИ

Рациональное использование природных ресурсов в настоящее время приобретает особое значение. Годовой экономический ущерб от загрязнения окружающей среды отходами производства и потребления оценивается на уровне 10 % от ВВП. Тысячи тонн шламов водоочистки образуются в процессе снижения жёсткости воды на теплоэлектроцентралях. По данным Витебского областного комитета природных ресурсов и охраны окружающей среды на территории области накопилось около 60 000 тонн железосодержащих отходов (40 000 тонн шлама продувочной воды ТЭЦ и 20 000 шлама с полей фильтрации). Учитывая, что на долю тепловых электростанций в Беларуси приходится основная часть вырабатываемой энергии, масштабы образующихся шламовых отходов являются значительными для организации их промышленной переработки. На многих ТЭЦ в качестве коагулянта используют сульфат железа (II), а в качестве осадителя – гашёную известь. соединения кальция, содержащиеся в прокалённых отходах, обладают вяжущими свойствами, а при прокаливании соединений двух- и трёхвалентного железа образуется оксид, по свойствам аналогичный пигменту – железному сурику. проведённые исследования показали, что железосодержащие отходы связывают воду и повышают морозостойкость тротуарной плитки, а мелкозернистая добавка неорганических отходов повышает её прочность. Наиболее рациональным направлением утилизации промышленных отходов является их использование как техногенного сырья при получении различного вида продукции и прежде всего строительного назначения. Важнейший резерв ресурсосбережения в строительстве – это широкое использование вторичных материальных ресурсов: неорганических отходов теплоэлектроцентралей и станций обезжелезивания [1, 2].

В качестве сырья для производства цветной тротуарной плитки используются: цемент, песок, неорганические отходы ТЭЦ или станций обезжелезивания, вода. Отходы могут быть непрокалённые и прокалённые. Разработан технологический регламент изготовления цветной тротуарной плитки с использованием неорганических отходов, образующихся на теплоэлектроцентралях и станциях обезжелезивания. Разработан температурный режим прокаливания отходов. Учитывая, что соединения кальция, магния и железа разлагаются при сле-

дующих температурах: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и основные соли железа: 600 – 630 °С; MgCO_3 : 350 °С; CaCO_3 : 898 °С, неорганические отходы прокаливались при температуре 900 °С в течение 2 часов. Затем отходы измельчались в шаровой мельнице в течение 30 минут. Цвет прокалённых отходов тёмно-красный. Тонкость помола отходов должна характеризоваться прохождением через сито 008 в количестве не менее 85 % от массы отходов. Влажность непрокалённых отходов не должна превышать 5 %.

Технические характеристики компонентов: цемент ПЦ-400, песок: объемная масса 1690 кг/м³, загрязненность – 1,2 %; объемная масса бетонной смеси 2500 кг/м³; водоцементное отношение 0,4. Изготовление тротуарных плит из цветной бетонной смеси методом полусухого формования, условия формования – виброформование. Дозирование: весовое (цемент, вода, отходы), объемное (песок).

Плитку бетонную следует изготавливать в соответствии с требованиями СТБ 1071–2007 из бетона по ГОСТ «Бетоны тяжёлые и мелкозернистые. Технические условия». Класс бетона плит по прочности на сжатие и растяжение при изгибе должен соответствовать установленному в проектной документации и указанному в заказе на изготовление. Плитка тротуарная поставляется потребителю по достижении бетоном прочности, не менее 90 % – в любое время года при условии гарантии достижения прочности бетона, соответствующей 100 % нормируемой прочности в возрасте 28 суток. Марка бетона плитки тротуарной по морозостойкости должна соответствовать установленной в проектной документации и быть не ниже: F250 – для плит сборных покрытий тротуаров улиц и дорог категорий М, А и Б по СНБ «Улицы и дороги городов, посёлков и сельских населённых пунктов»; F250 – для плит, применяемых в остальных случаях по установленному ГОСТ базовому методу определения в 5 % – в водном растворе хлористого натрия. Для приготовления бетонной смеси следует применять портландцемент (без минеральных добавок) по ГОСТ «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» или ГОСТ 31108-2003 «Цементы общестроительные. Технические условия» с содержанием трёхкальцевого алюмината не более 8 % по массе. Состав бетона подбирают в соответствии с требованиями СТБ 1182-99 «Бетоны. Правила подбора состава» по рекомендациям, пособиям и методикам, утверждённым в установленном порядке. Тонкодисперсные минеральные добавки, вводимые в бетонную смесь плитки тротуарной, должны соответствовать ГОСТ 25592-91 «Смеси золошлаковые тепловых электростанций для бетонов» и ГОСТ 25818-91 «Золы уноса тепловых электростанций для бетонов. Технические условия».

Химические добавки, применяемые для приготовления бетонной смеси, должны соответствовать СТБ 1112-98 «Добавки для бетонов. Общие технические требования». Виды и объём применяемых добавок определяют опытным путём в зависимости от вида и качества материалов, используемых для приготовления бетонной смеси, режима твердения бетона. Значения фактических отклонений геометрических параметров плитки тротуарной не должны превышать предельных, указанных в таблице 1 СТБ 1071-2007. Внешний вид и качество поверхностей плитки должны соответствовать требованиям СТБ 1071-2007.

Разработанные технологический регламент и составы для изготовления тротуарной плитки дают возможность утилизировать отходы станций обезжелезивания, что приведёт к улучшению экологической ситуации в крупных городах, и одновременно даст возможность получать строительные материалы, что важно в плане ресурсосбережения и импортозамещения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гречаников, А. В. Изготовление строительных материалов с использованием промышленных отходов / А. В. Гречаников, А. А. Трутнёв // Стройиндустрия. Инновации в строительстве. – 2013 : Сб. матер. науч.-практ. конф. ККУП «Витебский областной центр маркетинга», Витебск, 25–27 апр. 2013 г. – Стройаналитик. – 2013. – С.48–49.

2. Дворкин, Л. И. Строительные материалы из отходов промышленности : учебно-справочное пособие / Л. И. Дворкин, О. Л. Дворкин. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2007. – 368 с.

УДК 666.122.2

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

Д. М. Новик, доц., канд. техн. наук;

Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук; П. С. Ларионов, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ОБОГАЩЕНИЕ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ «ЛЕНИНДАР»

Основным сырьем для производства листового и тарного стекла в Беларуси является обогащенный кварцевый песок месторождения «Ленино», расположенного в Добрушском районе Гомельской области. Однако в настоящее время запасы кварцевых песков данного месторождения практически исчерпаны. Для обеспечения стекольной

промышленности кварцевыми песками необходимо проводить разработку новых месторождений. Наиболее перспективным для разработки является Северо-западный участок месторождения «Лениндар» (Добрушский район), запасы стекольных песков которого оцениваются в 6066 тыс.т. Данная сырьевая база обеспечит продолжение работы Гомельского ГОКа, который является основным поставщиком кварцевых песков стекольной промышленности.

Исследование химического и гранулометрического состава проб природных песков месторождения «Лениндар», добытых из скважин на глубине от 3 до 14 м, дало следующие результаты.

Химический состав песков по данным рентгенофлуоресцентного анализа включает, мас. %: SiO_2 95,7–97,7; Al_2O_3 0,2–2,76; CaO 0,03–0,07; MgO 0,1–0,17; $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$ 0,18–0,55. По химическому составу в соответствии с ГОСТ 22551 преобладают стекольные пески марок ПС-250 и Т.

Согласно ситовому анализу содержание крупных зерен, размер которых превышает 0,8 мм, в анализируемых пробах составляет 5,6–19,3 %. Содержание зерен фракции 0,1–0,4 мм в разных пробах составляет 55–82 %.

Фазовый состав природных песков представлен кварцем $\beta\text{-SiO}_2$, монтмориллонитом $(\text{Al}, \text{Mg})_2 \cdot (\text{OH})_2 [\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ и каолинитом $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Высокое содержание оксидов железа в составе природных песков обусловлено следующими примесями: глинистыми включениями, отдельными зернами рудных и нерудных минералов, пленками гидроксидов железа на зернах кварца, химически связанными включениями железосодержащих минералов в зернах кварца, твердыми растворами оксидов железа в кремнеземе. Наибольшее количество оксидов железа вносится с глинистыми примесями, в составе пленок на поверхности зерен кварца и с тяжелыми минералами [1, 2].

Основной задачей является определение возможности обогащения кварцевых песков месторождения «Лениндар» на имеющейся технологической линии по следующей схеме: дезинтеграция и мокрое грохочение песка в скруббер-бутаре; механическая активация в оттирочной машине; отмывка от шламов методом гидравлической классификации; обезвоживание на вакуум-филт্রে.

Исследование необогащенных песков предусматривает последовательное выделение различных групп железосодержащих примесей и определение содержания оксидов железа на каждой стадии обогащения.

В лабораторных условиях реализована следующая схема обогащения проб песка марки ПС-250: классификация, отмучивание для удаления пылевидных и илистых примесей, оттирка с целью снятия пленок оксидов железа с поверхности кварцевых зерен. Обогащение по данной схеме позволило снизить содержание оксидов железа от 0,25 мас.% до 0,12 мас.%. Следовательно, данная схема обогащения не обеспечивает получение качественного кварцевого песка, пригодного для варки листовых и бесцветных тарных стекол.

С целью интенсификации процесса оттирки регулировалось рН суспензий при введении растворов соляной кислоты и гидроксида натрия. Снижение рН суспензии до 2,8 и 4,5 за счет введения раствора соляной кислоты на стадии оттирки позволяет снизить содержание Fe_2O_3 в песке до 0,045–0,048 мас.%.

При введении в суспензию 0,5 н раствора NaOH до рН 9,4–10 операция оттирки обеспечивает снижение содержания оксидов железа в обогащенном кварцевом песке до 0,03–0,037 мас.%. Содержание SiO_2 в обогащенном кварцевом песке составляет 98,5–99,2 мас.%.

Следовательно, снятие пленок оксидов железа с поверхности кварцевых зерен при оттирке происходит более интенсивно при повышении рН суспензии до 9,5–9,9.

Оценка обогатимости кварцевых песков месторождения «Лениндар» показала возможность получения после обогащения песков марок ВС-030-В, ВС-040-1 и ВС-050-1. Однако неоднородность химического состава природных песков данного месторождения усложняет задачу получения кондиционного сырья.

Одними из основных источников оксидов железа в исследуемых кварцевых песках являются глинистые включения, содержание которых составляет 3,0–3,5 %. Фазовый состав глинистых примесей, полученных после отмучивания, представлен каолинитом, монтмориллонитом и примесным кварцем.

Для исследования возможности использования данных отходов обогащения в качестве глинистого сырья проведено исследование их характеристик в соответствии с ГОСТ 21216. Получены следующие результаты: число пластичности составляет 24 ± 1 %, т.е. данное глинистое сырье относится к среднепластичным; показатели воздушной линейной усадки составляют $10,2 \pm 0,5$ %; по показателям коэффициента чувствительности к сушке сырье относится к малочувствительным ($K_{\text{ч}} < 0,8$). По показателям огнеупорности, определяемым в соответствии с ГОСТ 4069, глинистое сырье относится к тугоплавкому (температура плавления свыше 1300 °С).

По ГОСТ 2409 проводили определение показателей кажущейся плотности, открытой пористости и водопоглощения образцов, сформованных из глинистого сырья и обожженных при температурах 900, 950 и 1000 °С. Кажущаяся плотность образцов составляет 1900–2060 кг/м³, открытая пористость 20–28 %, водопоглощение с повышением температуры снижается от 15 до 9 %.

По совокупности показателей свойств отходы обогащения природных кварцевых песков, получаемые на стадии отмучивания, являются глинистым сырьем, которое может быть использовано в производстве изделий стеновой керамики.

Таким образом, предложена схема обогащения природных кварцевых песков месторождения «Лениндар». Она включает классификацию, отмучивание, оттирку, при этом для повышения качества обогащенного песка операцию оттирки рекомендуется вести при рН суспензии 9,5–9,9. После обогащения пески характеризуются однородным химическим составом при содержании SiO₂ не менее 98,5 мас.%. Глинистые отходы обогащения по совокупности характеристик могут быть использованы в производстве изделий стеновой керамики.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маневич, В. Е. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение / В. Е. Маневич, К. Ю. Субботин, В. В. Ефремов. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 224 с.

2. Панкова, Н. А. Стекольная шихта и практика ее приготовления / Н. А. Панкова, Н. Ю. Михайленко. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 1997. – 80 с.

УДК 666.1.036.2

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук;
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук; Н. Н. Гундилович, асп.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СТЕКЛЯННЫХ ДИСПЕРСНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Стекланные дисперсные наполнители – микрошарики, микросферы – имеют различные сферы применения, в частности они используются при получении композиционных полимерных материалов, в дорожном строительстве, в качестве наполнителей лаков и красок и др. Стекланные дисперсные наполнители, используемые при производстве светоотражающих дорожных знаков, в качестве световозвращающих элементов горизонтальной дорожной разметки, представляют собой микрошарики диаметром 100–1000 мкм.

Для получения микрошариков используются как стекла с высоким показателем преломления из группы флинтов, так и стекла типа «крон» с показателем преломления порядка 1,5. В последнем случае по показателям физико-химических свойств установленным требованиям соответствуют натрий-кальций-силикатные стекла, что позволяет использовать в производстве дисперсных наполнителей бой листового и тарного стекла.

Сферические частицы размером до 500 мкм получают путем оплавления порошка стекла в высокотемпературном газовом потоке. Для получения порошка используют синтезированное стекло специального состава либо стеклобой. Распространенность данного способа производства стеклянных дисперсных наполнителей обусловило разработку различных установок, в том числе с использованием высокочастотной плазмы. Микрошарики размером свыше 500 мкм получают непосредственно из расплава. Известно, что при этом используют метод вращающегося элемента, метод раздува струи расплава высокоскоростным газовым потоком, капельный метод [1].

Однако способы получения микрошариков одностадийным методом, т.е. непосредственно из расплава, не раскрываются. В связи с этим проведена разработка способа получения стеклянных дисперсных наполнителей размером порядка 1000 мкм одностадийным методом. Для этого создана экспериментальная установка, позволяющая изучать процесс формования световозвращающих стеклошариков. В основу работы установки положен центробежный способ формования при струнном питании стекломассой.

В процессе отработки технологических режимов формования установлено, что качественные показатели стеклошариков во многом зависят от питания стекломассой формирующего устройства.

Поток стекломассы Q ($\text{м}^3/\text{с}$ или $\text{см}^3/\text{с}$), вытекающий из фильеры, может быть описан следующим уравнением [2]:

$$Q = w \cdot S = \alpha \cdot S \sqrt{2gH},$$

где w – скорость истечения расплава, м/с ($\text{см}/\text{с}$); α – коэффициент расхода фильеры (зависит от вида отверстия, гидравлического сопротивления, возникающего при истечении, характера течения расплава, его вязкости и пр.); S – площадь сечения фильеры, м^2 (см^2); H – напор, который зависит от уровня расплава, м (см).

Исходя из количества стекломассы, подаваемой на формование, определена скорость ее истечения при различном диаметре сливного отверстия, а также коэффициент расхода фильеры.

При диаметре фильеры менее 5 мм и температуре выработки менее 1400°C наблюдалась пульсирующая прерывистая струя стекломассы, при которой не происходит ее диспергирование вращающимся элементом.

При увеличении диаметра фильеры и повышении температуры до 1450–1500°C получены стеклошарики размером 250–2000 мкм. Как следует из рисунка 1, стеклошарики различного фракционного состава имеют сферическую форму (рисунок 1). При оценке качества стеклошариков в соответствии с СТБ 1750-2007 установлено, что при их размере менее 1000 мкм основные дефекты – каплеобразные стеклошарики, при размере 1000–2000 мкм – овальные стеклошарики (рисунок 2).

Качество формируемых стеклошариков, а также температурные параметры формирования зависят от вязкости расплава и скорости твердения стекла.

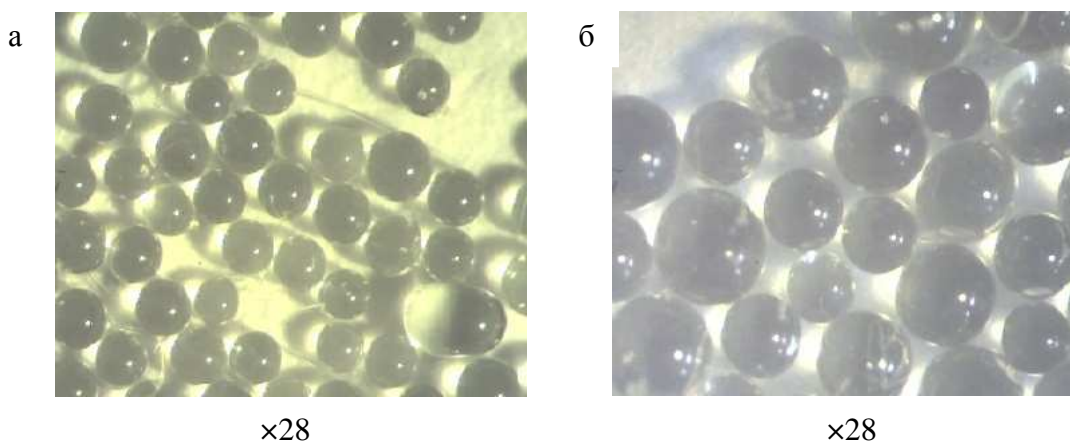


Рисунок 1 – Оптические снимки стеклошариков фракций 250–500 мкм (а) и 500–1000 мкм (б)

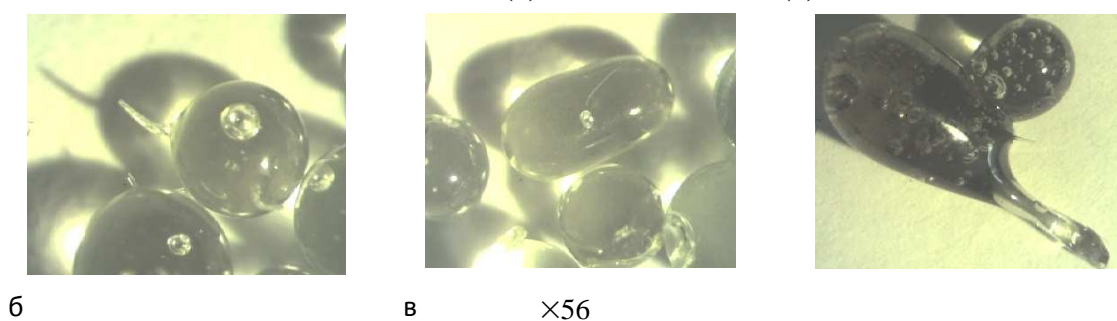


Рисунок 2 – Виды дефектов стеклошариков: каплеобразные (а), овальные (б), при прерывистой струе расплава (в)

Для сравнительной оценки вязкостных характеристик натрий-кальций-силикатных стекол различного состава проводили расчет показателей вязкости в интервале значений $10-10^{14}$ Па·с по методике, изложенной в работе [3].

Показатели вязкости, при которых обеспечивается сплошность струи стекломассы, составляют менее 10 Па·с. Для листового стекла состава, мас. %: SiO₂ 72,95; Al₂O₃ 1,2; CaO 9,6; MgO 2,4; Na₂O 13,6, SO₃ 0,25, а также тарного стекла состава, мас. %: SiO₂ 72,6; Al₂O₃ 2,1; CaO 11,0; MgO 0,05; Na₂O 13,9; Fe₂O₃ 0,1; SO₃ 0,25, температуры, соответствующие вязкости 10 Па·с, составляют 1456 и 1464 °С соответственно. Следовательно, требуется корректировка составов натрий-кальций-силикатных стекол с целью снижения высокотемпературной вязкости за счет увеличения содержания модификаторов. В частности, повышение содержания оксида кальция снижает показатели высокотемпературной вязкости и увеличивает скорость твердения стекла. При варке стекла в промышленных условиях стеклобой может использоваться как основной сырьевой компонент шихты при соотношении шихта:бой в пределах (50–30):(50–70).

Таким образом, разработан одностадийный способ получения стеклянных дисперсных наполнителей. Определены технологические параметры формования световозвращающих стеклошариков заданного фракционного состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жерновая, Н.Ф. Стекло в композиционных материалах / Н.Ф. Жерновая, В.И. Онищук. Белгород: БГТУ им. В.Г. Шухова, 2006.
2. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. М.: ООТИД «Альянс», 2005.
3. Fluegel, A. Glass viscosity calculation based on a global statistical modeling approach / A. Fluegel // Glass Technol.: Europ. J. GlassSci. Technol. A. – 2007. – Vol. 48, №1. –Р. 13–30.

УДК 684.004.8

Пырх Т.В., асп., магистр техн. наук;
Щербина Л.А., доц., канд. техн. наук
(МГУП, г. Могилев);

Можейко Ю.М., нач. ЦИЛ, канд. техн. наук
(ОАО «Могилевхимволокно», г. Могилев)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПОЧВЕ

Многолетняя практика широкого использования полимерных материалов сталкивается с существенным недостатком их подавляющего большинства. Эти материалы, ежегодно производимые промышленностью в объеме десятков миллионов тонн, в последующем очень

сложно утилизировать. Такая особенность повсеместного использования полимерных материалов оказывает значительное влияние на усугубление экологической ситуации во всем мире. В этой связи весьма актуален вопрос создания и производства альтернативных материалов, обладающих способностью разрушиться в заданных условиях до экологически безопасных продуктов. Одним из таких полимерных материалов является полилактид (ПЛА, PLA).

Полилактид – алифатический, термопластичный, экологически безопасный полиэфир, который легко разлагается под влиянием биологических факторов или «*in vivo*», не оказывая вредного воздействия [1]. Для его производства используются молочная кислота и ее производные, которые могут быть получены из возобновляемых сырьевых ресурсов. На сегодняшний день ведущим производителем полилактида является ф. NatureWorks LLC (США). Также выпуском PLA занимаются такие фирмы как Toyota (Япония), PURAC (Голландия), DuPont (США) и др.

Использование материалов, способных сравнительно быстро разлагаться в окружающей среде, позволяет производить такие изделия массового применения, как фасовочные пакеты, крупная и мелкая тара для пищевых и непищевых продуктов, одноразовая посуда и одежда, средства гигиены, материалы для отделки интерьеров помещений и транспортных средств и др. Некоторые крупные сети, например, как Walmart, перешли на 100-процентное использование тары из полилактида [2]. В ряде экономически развитых стран законодательно вообще запрещено использование небiorазлагаемой упаковки.

Способность полилактида к биодеструкции до углекислого газа и воды, а также к рециклингу с образованием циклического димера молочной кислоты (лактида), применяемого в качестве мономерного сырья, позволяет утилизировать отходы производства, а также материалы и изделия на основе PLA либо путем захоронения, либо подвергая рециклингу, не принося при этом вреда окружающей среде.

В научно-технической литературе имеется информация о динамике деструкции полилактида в различных условиях, но она крайне противоречива и слабо подтверждена данными об изменении различных характеристик полимера. В связи с этим в данной работе был проведен эксперимент по изучению характера изменения температурных показателей полилактида в результате его захоронения в почве. Для этого на основе образцов пленкообразующих полилактидов, имеющих различную молекулярную массу, были изготовлены модельные пленки и рассмотрен процесс их деструкции в почве. Одно-

временно, в качестве сравнительного образца, в почву была помещена полиэтиленовая пленка.

В процессе выдерживания в почве полилактидных пленок от 1 до 12 месяцев проводили их визуальный осмотр и определение температурных показателей методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Данные об изменении температур стеклования (T_c), кристаллизации ($T_{кр}$), плавления ($T_{пл}$) полимеров при их нахождении в почве представлены в таблице.

Таблица – Изменение температурных показателей полимерных пленок в результате их длительного пребывания в почве

Полимерная основа пленочного материала	Температурный показатель	Значения температурных показателей, °С, по истечении			
		1 мес.	4 мес.	6 мес.	12 мес.
Полилактид с $M_n \approx 30\ 000$ Да	T_c	-	58,0	59,1	57,6
	$T_{кр}$	-	110,9	110,7	105,8
	$T_{пл}$	171,8	168,8	169,0	168,5
Полилактид с $M_n \approx 60\ 000$ Да	T_c	55,7	55,8	56,1	54,2
	$T_{кр}$	100,4	100,6	100,3	99,9
	$T_{пл}$	169,0	167,7	167,5	165,0
Полиэтилен	T_c	-	-	-	-
	$T_{кр}$	-	-	-	-
	$T_{пл}$	129,7	129,4	129,0	130,5

Исходя из данных, представленных в таблице, можно отметить, что температурные показатели исследованных полимеров после нахождения в почве в течение одного года мало изменяются. Главным образом, отмечается незначительная тенденция к снижению температуры плавления образцов сложного полиэфира.

Тем не менее, внешний вид находившихся в почве образцов модельных полимерных пленок позволяет утверждать о протекании процессов деструкции в полилактидных материалах. Так, пленка на основе синтезированного полилактида начала распадаться на части уже через месяц, а через 4 месяца – пленка раскрошилась, через год кусочки пленки стали чрезвычайно хрупкими и легко ломались от прикосновения. Пленка на основе более высокомолекулярного полилактида по истечении 4 месяцев потеряла эластичность и стала хрупкой. Полиэтиленовая пленка осталась неизменной (см. рисунок). Сопоставление информации, представленной в таблице и на рисунке, показывает, что на основе температурных показателей полилактида нельзя получить достоверную картину о степени его деструкции.



а

б

в

Рисунок – Внешний вид пленок на основе полиэтилена (а), полилактида с $M_n \approx 60\ 000$ Да (б) и полилактида с $M_n \approx 30\ 000$ Да (в) после пребывания в почве в течении одного года

В целом, представленный материал наглядно демонстрирует возможность эффективной утилизации отслуживших изделий из полилактида путем захоронения в земле. При организации и расширении практики использования полимерных материалов и изделий на основе полилактида в нашей стране появится возможность снизить прессинг накопления полимерных отходов на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры на основе молочной кислоты / Л.А. Щербина [и др.]; под общей редакцией Л.А. Щербины – Могилев: МГУП, 2014. – 206 с.
2. <http://polimerinfo.com/kompozitnye-materialy/polilaktid.html>. – Дата доступа 07.09.2016

УДК 677.4

Рыбаков А.А., инж. (ОАО «Могилевхимволокно»);
Щербина А.Л., магистрант; Ткаченко Л.М., ст. преп. (МГУП, г. Могилев)

ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИЛАКТИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Биодеградируемые полимеры на основе возобновляемых источников привлекают все большее внимание по ряду причин. Важнейшие из них связаны с усугублением экологической ситуации, вызванной накоплением биостойких полимерных отходов и с ограниченностью запасов углеводородного сырья. Все это стимулирует потребителей и промышленность экономически развитых стран поощрять разработку, производство и потребление биодеградируемых полимеров, что явля-

ется одним из путей решения проблем, связанных с накоплением полимерных отходов. Эти тенденции также выражаются в государственной поддержке широкого использования биodeградируемых полимерных материалов в ряде стран Европы и Азии [1].

Наиболее распространенным примером синтетического биodeградируемого полимера является полилактид. Это биоразлагаемый, биосовместимый, термопластичный, алифатический полиэфир, мономером которого является молочная кислота или ее лактид. Сырьем для производства служат ежегодно возобновляемые углеводсодержащие ресурсы, такие как кукуруза, сахарный тростник или сахарная свекла. Полилактид составляет серьезную конкуренцию уже ставшим традиционными полимерам (полиэтилентерефталат, полиэтилен, поливинилхлорид и др.) благодаря своим достаточно универсальным потребительским (прозрачность, глянец), физико-механическим и физико-химическим свойствам (высокий модуль упругости при растяжении, температура плавления, способность сохранять предоставленную форму, стойкость к действию масел, устойчивость к воздействию УФ-излучения), а главное, способности к биологическому распаду (биodeградации).

Полилактид (ПЛА) пригоден для производства изделий с коротким сроком службы (пищевая упаковка, одноразовая посуда, пакеты, различная тара), а также в медицине для производства хирургических нитей и штифтов, в качестве имплантатов и в системах подачи лекарственных средств; для самого широкого целевого применения: клеи, лаки, смазки для двигателей, в сельском хозяйстве. При этом используются как гополилактиды, так и сополимеры молочной кислоты с другими производными из ряда гидроксикарбоновых кислот.

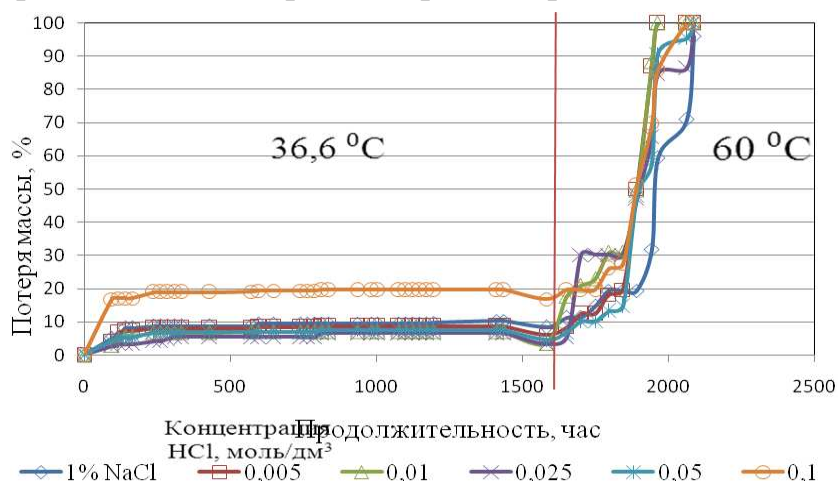


Рисунок – Динамика потери массы сухой ПЛА пленки в растворах хлорида натрия и соляной кислоты при температурах 36,6 °C и 60 °C

В природных условиях срок разложения ПЛА может составлять от двух месяцев до двух лет в зависимости от влажности, температуры, стереоизомерного состава полимера (соотношения L- и D-лактидных звеньев) и других факторов. Варьируя относительное содержание этих звеньев в ПЛА, можно задавать свойства получаемого полимера, а также производить различные по потребительским характеристикам виды полилактидных материалов.

В работе была проведена оценка температурной зависимости скорости деструкции ПЛА в водных растворах поваренной соли и соляной кислоты по изменению массы полимерной пленки (см. рисунок).

Исследование деструкции ПЛА в растворах соляной кислоты и хлорида натрия показало, что увеличение кислотности среды в изученных пределах не приводит к интенсификации деструкции ПЛА. Преимущественное влияние на скорость деструкции данного полимера в водной среде оказывает температура. Это важно учитывать для выбора условий компостирования полимерных отходов материалов и изделий на основе ПЛА.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полимеры на основе молочной кислоты / Л.А. Щербина [и др.]; под общей редакцией Л.А. Щербины – Могилев: МГУП, 2014. – 206 с.

УДК 504.054

Грошев И.М. доц., канд. техн. наук (ОАО «Витебскдрев»);
Дойлин Ю.В. (ОАО «Витебскдрев»)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ (МДФ)

Древесноволокнистые плиты средней плотности (Medium Density Fiberboards) известны в мире под аббревиатурой МДФ. В первые плиты были изготовлены в США. С 80-х годов прошлого столетия получили распространение в Европе и многих странах мира. Однородная, мелкодисперсная структура позволяет обеспечивать качественную профильную обработку, лакировать и облицовывать плиты, пропитанными меламиновой смолой, бумагами, шпоном, декоративным бумажно-слоистым пластиком, непрозрачными полимерными пленками. МДФ широко применяются в качестве конструкционного материала в производстве мебели, строительстве и других отраслях.

В связи с широким распространением в мире получены различные продукты на основе МДФ с дифференцированными свойствами для разнообразных назначений:

- тонкие плиты МДФ толщиной 2,5-8 мм, названные ХДФ (HDF);

- типичные плиты МДФ толщиной 10-28 мм.

Плиты могут выпускаться одно- и трехслойными, пониженной и высокой объемной плотностью, с дополнительными потребительскими свойствами – трудногорючие, биостойкие, атмосферостойкие и др.

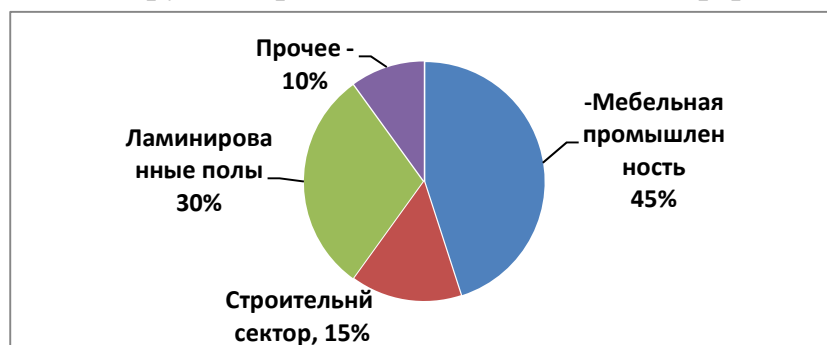


Рисунок - Структура потребления МДФ в Европе показана на рисунке

Одним из недостатков производства МДФ является повышенное требование к древесному сырью и содержанию коры в щепе, чистоте и равномерности щепы. Не все целлюлозосодержащие растения могут использоваться в технологическом процессе производства МДФ (например: стебли хлопчатника, льна, конопли).

Технологический процесс производства МДФ вызывает мощное негативное воздействие на окружающую природную среду и на условия труда работающих на производстве. Эти две противоречащие друг другу проблемы необходимо приводить в соответствие с экологическим и санитарно-гигиеническим законодательством, что не всегда приводит к желаемому.

Основные производственные участки МДФ генерирующие вредные факторы и вещества:

1. Склад древесного сырья и подготовки щепы – древесная кора, частицы древесины, минеральные загрязнения (песок и др.), древесная пыль, биогенные загрязнения (насекомые, дереворазрушающие грибы);

2. Моечная установка для щепы: сточные воды – , песок, частицы древесины, растворенные в воде органические (кислоты, углеводы) и неорганические соединения (соли, металлы);

3. Шнековый питатель рафинера (шнек между паросборником и варочным котлом): сточные воды (отжимная вода) – частицы древесины, растворенные органические соединения (кислоты, углеводы, лигнин). Отжатая вода содержит до 5г/л сухого вещества в том числе до 3 г/л древесного волокна различного размера, имеет высокую температуру до 90°C и рН 7-8, общее солесодержание более 3 г/л;

4. Сушка волокна: отходящий воздух – водяной пар, древесная пыль, аэрозоли (терпены), газообразные органические соединения (муравьиная, уксусная кислота), компоненты проклеивающих добавок и (или) продукты их разложения (аммиак, нефтепродукты, формальдегид), тепловые выделения;

5. Пресс: отходящий воздух – аэрозоли нефтепродуктов (масло, парафин), древесная пыль, органические кислоты (муравьиная, уксусная), аммиак, окислы азота и углерода, шум;

6. Охладитель плит: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, древесная пыль, температура и шум;

7. Формирование ковра: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, шум, тепловые выделения, древесная пыль;

8. Участок приготовления клеевой композиции: воздух рабочей зоны – формальдегид, аммиак, шум;

9. Склад готовой продукции: воздух рабочей зоны – формальдегид;

10. Шлифование плит: воздух рабочей зоны – шум, древесная пыль, формальдегид;

11. Линия ламинирования: отходящий воздух-формальдегид, шум, древесная пыль, тепловые излучения;

12. Линия изготовления напольных покрытий: отходящий воздух-формальдегид, шум, аэрозоль нефтепродуктов, древесная пыль;

13. Энергетическая установка: отходящий воздух-продукты неполного сгорания топлива (окислы азота и углерода, зола), тепловые излучения, шум, двуокись углерода, пары воды;

14. Неорганизованные выбросы: отходящий воздух-формальдегид, древесная пыль;

15. Химводоподготовки обратный осмос: сточные воды-соли натрия, кальция.

Потенциальные опасности и вредности: электромагнитные излучения, физические факторы (микроклимат, освещение), продукты возгорания и взрыва пыли и диатермического масла, движущиеся части оборудования, электрический ток и кабеля, насыщенный пар и сжатый воздух, бункера пыли, древесного волокна, массопровод (blowline), ёмкости для хранения парафина и карбамидноформальде-

гидной смолы, пусковые механизмы, участки нагревания, гидравлические контуры, лестницы, ступеньки, площадки и др.

Особую опасность для окружающей природной среды и работающих на производстве представляет формальдегид, который выделяется практически при всех технологических операциях при изготовлении МДФ. Эмиссия формальдегида по различным участкам показана ниже(по данным фирмы IMAL)*:

1. Циклон сушилка - 3,5 мг/м³;
2. Циклон улавливания волокна- 0,9 мг/м³;
3. Участок горячего прессования - 2,5-9-12 мг/м³;
4. Участок хранения и приготовления связующего < 0,1 мг/м³;
5. Участок формирования древесноволокнистого ковра-0 мг/м³;
6. Участок после прессовой обработки - < 1 мг/м³ до 2,6 мг/м³;
- 6.1 Веерный охладитель плит - 2,6 мг/м³;
- 6.2 Участок 1-го складирования плиты - 1,6 мг/м³;
7. Участок шлифования плит < 0,05 мг/м³;
8. Участок ламинирования плит < 0,2 мг/м³;
9. Склад готовой продукции < 0,1 мг/м³;
10. Энергоцентр :1.NO_x< 200 мг/м³.
2.CO < 100 мг/м³
3.пыль < 100 мг/м³

Таблица

Вентсистемы (мг/м ³)/(г/сек)						
Ингредиенты	В-23 А	В-23 Б	В-23	В-22	В-21	В-2
CH ₂ O	3,76/ 0,0060	3,17/ 0,0251	3,79/ 0,0390	3,79/0,0198	3,13/0,0460	1,45/ 0,128
Пыле-парафиновая смесь (в т.ч. парафин мг/м ³)	2,38/ 0,0038	1,82/ 0,0096	2,73/ 0,0281	4,08/0,0210	0,90/0,0129	0,84/ 0,0742
	0,27	0,14	0,21	0,20	0,03	0,01
NH ₃	11,70/ 0,0184	12,10/ 0,0638	20,33/0 ,2092	5,20/0,0271	5,33/0,0365	3,08/ 0,2719
CO	1,88/ 0,030	0,38/ 0,0026	1,41/ 0,0145	0,88/0,0046	0,63/0,0091	н/обн
C _x H _x	80,5/ 0,1284	80,5/ 0,5508	80,5/ 0,8278	80,5/0,4208	н/обн	н/обн
SO ₂	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн
NO ₂	4,10/ 0,0064	2,05/ 0,0142	2,10/ 0,0216	2,05/0,0110	2,05/0,0295	н/обн
Температура отходящих газов в месте отбора проб	36-42 ⁰ С					

*1. Данные приведены для карбамидоформальдегидной смолы с содержанием свободного формальдегида не более 0,2% и мольном соотношении формальдегид/карбамид 1/1 – 1/1,2.

*2. В зависимости от вида применяемой смолы содержание формальдегида в отходящих газах может изменяться от 0,6-0,8 мг/м³ до 5-7 мг/м³.

Кроме основного компонента – формальдегида в отходящей газовой смеси присутствует аммиак, который образуется при отверждении КФС в горячем прессе, а также при использовании мочевины (карбамида) в качестве акцептора формальдегида. Оксид углерода, диоксид азота, диоксид серы, углеводороды, нефти выделяются при неполном сгорании древесной пыли, термомасла, парафина. Продукты неполного сгорания древесных частиц, термомасла и парафина, выделяясь в производственное помещение и окружающую среду образуют «голубой дым» (газо-пыле-паро-масляной туман), что приводит к возникновению не желательных запахов в окружающей среде.

Количественный и качественный состав выбросов из вентсистем участка прессования представлен в таблице. 40000 м³/час воздуха из общего объема (участка горячего прессования) направлялось в энергоцентр на термическое обезвреживание, остальной объем выбрасывался в атмосферу без очистки. Замеры, проведенные городским центром гигиены и аккредитованной заводской лабораторией на рабочих местах, показали значительные превышения формальдегида, а в ряде проб аммиака-в среднем в 1,5-2,5 раза (возле пресса до 5 раз), что недопустимо при ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны 0,5 мг/м³. Кроме этого было обнаружено присутствие аэрозолей нефтепродуктов, древесной пыли и продуктов неполного сгорания древесины. Т.е. фактические результаты несколько отличались от данных фирма ИМАЛ, например, на участке формирования древесноволокнистого ковра, фактическая концентрация формальдегида составляла более 2,0 мг/м³ вместо 0 мг/м³, на участке шлифования плит концентрация формальдегида составляла до 1,5 мг/м³ вместо 0,05 мг/м³.

Повышенные концентрации формальдегида – результат установки приточных воздухозаборных устройств в зоне выбросов древесной пыли и формальдегида от участка прессования, склада древесного топлива, производства древесностружечных плит карбамидоформальдегидных смол. Концентрация пыли и формальдегида соответственно 0,42 – 0,74 мг/м³ и 0,13 – 0,25 мг/м³, что приводило к вторичному загрязнению воздуха производственных помещений. Высота факельных выбросов составляло 3,0 м над уровнем кровли, что недостаточно для рассеивания загрязнений. Не было предусмотрено и очистка вентвыбросов от формальдегида. Для обеспыливания приточного воздуха применялись тканевые фильтры.

Горячий воздух от пресса направлялся в рекуператор, где очищался от парафина и пыли, что приводило к забиванию фильтров и частой их замене. Тепло идет на подогрев приточного воздуха. Направление загрязненного воздуха от пресса на очистку, и далее в энергоцентр не рационально, так как энергетическая ценность очищенного воздуха незначительна.

Основной причиной загрязнения воздуха рабочей зоны возле пресса, формирующей машины и участка приготовления клея являлось недостаточное удаление отходящих газов от пресса равное 40000 м³/час, тогда как объём вытяжного зонта пресса составляет более 100 м³.

Одной из причин загрязнения воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха являлось также несогласованные действия заказчика (УКС облисполкома), проектировщика и поставщика оборудования, что и привело к вышесказанному.

В целях снижения отрицательного влияния отходящих газов было принято решение о модернизации приточно-вытяжной системы с увеличением объема удаленного воздуха от пресса до 120000 м³/час, увеличением высоты факельных выбросов до 6 метров, направлением 90000 м³/час отходящих газов на биохимическую очистку и 40000 м³/час в энергоцентр минуя рекуператор. Модернизация позволила свести к минимуму (до уровня ПДК) содержание формальдегида в рабочей зоне прессования, формирования волокнистого ковра, приготовления клея, а также концентрацию древесной пыли и формальдегида в зоне воздухозаборников приточной системы и привести в соответствие с санитарно-экологическими нормами концентрацию формальдегида, окислов азота, углерода и древесной пыли в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны предприятия и селитебной территории на границе с предприятием.

Несмотря на то, что производство МДФ осуществляется сухим способом объём водопотребления и водоотведения сопоставим с производством ДВП мокрым способом с объёмом производства 10 млн. м² плиты в год, примерно 30 и 50 м³/час соответственно, в том числе 5-8 м³/час сточных вод от участка размола древесной щепы и до 25 м³/час от участка ХВО и обратного осмоса без учета расхода свежей воды на хоз-питьевые нужды. Сточные воды имеют высокую концентрацию взвешенных веществ, растворенных органических и неорганических соединений, что вызывает необходимость их очистки.

Для этих целей нами закуплено и установлено оборудование по физико-химической очистке сточных вод, что позволило повторно использовать осветленную воду в производстве ДВП, а образующейся осадок (до 1т в месяц) в качестве топлива в энергоцентре. Вода от

промывки системы дозирования и приготовления клея, ёмкости для хранения смолы, содержащие остатки смолы разбрызгиваются на древесные отходы, которые потом идут на сжигание в энергетической установке.

Учитывая большую площадь водосбора с кровли и территории возле производственных корпусов, было закуплено и смонтировано оборудование для очистки ливневых стоков производительностью 10 л/сек (от участка покрытий напольных ламинированных). Основной объём ливневых вод направляется на очистные сооружения производственно-ливневых вод производительностью 20 м³/ч. Вода после очистки, как указывалось выше, направляется на повторное использование в цех ДВП или в горколлектор на городские очистные сооружения. При обильном выпадении осадков и таянии снега, с разрешения городского комитета по природным ресурсам избыток сточных вод сбрасывается в реку Западная Двина. Общие затраты на решение экологических и санитарно-гигиенических проблем по цеху МДФ составили более 10 % от стоимости технологического оборудования.

Таким образом, при производстве плит МДФ на разных производственных участках выделяются различные виды и в разном количестве вредные производственные факторы и вещества, загрязняющие атмосферный воздух и воздух рабочей зоны-шум, тепловые и электромагнитные излучения, физические факторы (освещение, микроклимат) древесная пыль, формальдегид и другие интенсивные по запаху вещества, а также эмиссии вызванные сжиганием топлива и сточные воды. Сжигание древесной пыли в отходящих газах на сегодняшний день, в той или мере решено, в том числе использование уловленной пыли. Труднее решаются вопросы очистки и повторного использования осветлённой воды и образующегося при очистке осадка (требуется классификация и санитарно-гигиеническая оценка), снижение водопотребления и водоотведения. Сложная ситуация складывается при удалении из сточных вод химических соединений (ХПК) и солей, а также формальдегида, фенола и нефтепродуктов при сбросе осветлённых сточных вод в водные объекты. Затраты при этом возрастают в разы, а желаемого эффекта можно не достичь.

Особое внимание, в свете последних экологических событий по защите озонового слоя и атмосферного воздуха от загрязнения, следует обратить на очистку отходящих газов, содержащих формальдегид, аммиак и другие летучие органические и неорганические соединения, образующиеся при гидротермическом разложении древесины и компонентов проклеивающих добавок, вызывающих высокую интенсивность запаха 1-3 балла (по шкале Райта) и влияющее на озоновый слой земли.

Секция
ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ
В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Председатель – зав. кафедрой общей и неорганической химии,
доц., канд. хим. наук Ирина Иосифовна Курило
Секретарь – ассистент кафедры общей и неорганической химии,
канд. хим. наук Елена Владимировна Крышилович

УДК 544.653

Н.В. Смирнова, д-р хим. наук, доц.;
А.Б. Куриганова, канд. техн. наук; А.А. Ульянкина, асп.
(ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск, Россия);
Д.В. Леонтьева канд. техн. наук
(ДГТУ, Ростов-на-Дону, Россия)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ДИСПЕРГИРОВАНИЕ МЕТАЛЛОВ – НОВЫЙ ПУТЬ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ

В настоящее время композиционные материалы, содержащие наночастицы металлов или оксидов металлов, находят широкое применение в различных областях современной промышленности. Катализаторы на основе наночастиц платины или палладия и углеродного носителя с большой площадью поверхности используется в качестве электрокатализаторов в низкотемпературных топливных элементах, для электролиза воды. Катализаторы на основе наночастиц платины и палладия, нанесенных Al_2O_3 или другие оксидные материалы, широко используются для очистки газов от окиси углерода и других летучих органических соединений. Оксид никеля с высокой удельной поверхностью используются в гибридных суперконденсаторах. Наноструктурированные оксиды олова и меди рассматриваются как перспективные анодные материалы для литий-ионных аккумуляторов.

Сегодня для приготовления различных композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов и оксидов металлов, широко используются как давно известные методы «мягкой химии», как многие новые физические методы. В первом случае формирование частиц происходит за счет химического восстановления соответствующих предшественников различными восстановителями. Во втором случае наночастицы образуются при интенсивном физическом воздействии (механохимия, вакуумное распыление, крио-, плазмохимические методы и т. д.).

Предлагаемый нами метод синтеза наноматериалов основан на явлении электрохимического разрушения металлов в щелочных растворах под действием переменного тока. В щелочных растворах многие переходные металлы, например, Ni, Sn, Cu, разрушаются с образованием высокодисперсных оксидов с различными степенями окисления металла [1–3]; благородные металлы (Pt или Pd) диспергируются с образованием наночастиц металла [4–5]. Важными стадиями электрохимического диспергирования металлов являются: электрохемосорбции воды, выделение

кислорода и водорода при положительных и отрицательных импульсах соответственно.

Получен ряд композиционных материалов, содержащих наночастицы металлов или оксидов металлов: Pt/C и Pt/Al₂O₃; SnO₂ и Pt/SnO₂/C; NiO/C и Pt/NiO/C; CuO_x. Методами РФА, СЭМ, ПЕМ, БЭТ, ТГ-ДСК и др. исследованы структурные характеристики материалов, их химические и электрохимические свойства для различных приложений. Показано, что состав, структура и функциональные свойства продуктов электролиза под действием переменного тока зависят от свойств металлов, природы электролита, температуры, плотности тока.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект 14-23-00078).

ЛИТЕРАТУРА

1. D.V. Leontyeva, I.N. Leontyev, M.V. Avramenko, Yu.I. Yuzjuk, Yu.A. Kukushkina, N.V. Smirnova // *Electrochimica Acta*. – 2013. V. 114. – PP. 356–362 :
2. Alexandra B. Kuriganova, Codruta A. Vlaic, Svetlozar Ivanov, Daria V. Leontyeva, Andreas Bund, Nina V. Smirnova // *J. Appl. Electrochem.* – 2016. V. 46. – PP. 527–538
3. A.B. Kuriganova, N.V. Smirnova // *Mendeleev Communications* 24 (6). – PP. 351–352
4. Leontyev I., Kuriganova A., Kudryavtsev Yu., Dkhil B., Smirnova N. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Т.431-432. – PP.120–125.
5. D.E. Doronkin, A.B. Kuriganova, I.N. Leontyev, S. Baier, H. Lichtenberg, N.V. Smirnova, J.-D. Grunwaldt // *Catalysis Letters*. – 2016. V. 46 (5), – PP. 527–538

УДК 544.653

Н.В. Смирнова, д-р хим. наук, доц.;
А.Б. Куриганова, канд. техн. наук; Е.А. Попова, магистрант
(ЮРГПУ(НПИ), Новочеркасск, Россия)

И.Н. Леонтьев, канд. физ.-мат. наук (ЮФУ, Ростов-на-Дону, Россия)

ПОЛУЧЕНИЕ ГРАФЕНА МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ДИСПЕРГИРОВАНИЯ

Среди различных углеродных структур (аморфный углерод, углеродные нанотрубки, фуллерены, и т.д.) графен, благодаря своим уни-

кальным электрохимическим характеристикам является перспективным электродным материалом для Li-ионных аккумуляторов, суперконденсаторов, а также носителем электрокатализаторов.

В настоящее время методы получения графена представлены механическим отщеплением слоев от графита, химическим осаждением из газовой фазы с разложением углеводородов, органическим синтезом и подробно рассмотрены в обзоре [1]. Все больший интерес исследователей привлекают электрохимические методы получения графеновых структур как на постоянном, так и на переменном токе.

В настоящей работе для получения графена использовали метод электрохимического диспергирования электродов, изготовленных из фольги терморасширенного графита (ТРГ). Процесс вели при переменном импульсно токе, источником которого послужил потенциостат-гальваностат ПИ-50-Pro (Elins), форма импульсов – прямоугольная. Электролит - водный раствор NaOH концентрацией 2 моль/л. Под действием чередующихся анодных, катодных импульсов происходило внедрение катионов и анионов электролита между слоями ТРГ, что приводило к отслаиванию от электрода графеновых слоев. Варьируя продолжительность импульса и паузы между импульсами в пределах 5-50 мс, получали суспензию графеновых структур в растворе электролита, которую затем фильтровали, промывали бидистиллированной водой до установления нейтрального значения pH фильтрата и сушили при 80 °С.

Методами спектроскопии комбинационного рассеяния, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) было установлено, что полученный в результате электролиза продукта представляет собой многослойные графеновые структуры, количество слоев в которых 2÷5 зависело как от длительности катодных, анодных импульсов так и длительности пауз. Латеральные размеры образовавшихся структур, оцененные с помощью ПЭМ, составили 0,5-2 мкм

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского Фонда
Фундаментальных исследований (Грант № 16-29-06409 офи_м).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Grayfer E.D., Makotchenko V.G., Albert S.N., Kim S.J. and Vladimir E.F., *Russian Chemical Reviews*, 2011, 80, 751.

УДК 631.84

А.Ф. Минаковский, доц., канд. техн. наук;

В.Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук;

Н.С. Дашко, мл. науч. сотр.; В.Г. Карчевская, студ. (БГТУ, г. Минск)

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОБОЧНОГО ПРОДУКТА
ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА В ТЕХНОЛОГИИ
ЖИДКИХ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Для возделывания сельскохозяйственных культур используют около 10 % поверхности земли и при этом возможности увеличения посевных площадей в мире почти исчерпаны. Для решения продовольственной проблемы необходимо значительное повышение урожайности. Одним из важнейших путей повышения плодородия почвы является применение минеральных удобрений. Выпуск их в нашей стране с каждым годом возрастает, что связано с переходом на более высокий технологический уровень и предусматривает внедрение новых способов производства, более совершенной технологии, повышение производительности труда, увеличение ассортимента и улучшение качества производимых минеральных удобрений.

В Республике Беларусь и за рубежом в большом количестве производятся азотные удобрения. Среди них важное место занимают жидкие азотные удобрения (ЖАУ), обладающие рядом преимуществ перед твердыми как в производстве, так и при хранении и использовании, что обуславливает стабильный спрос на них у аграриев. Нитрат аммония и мочевины (U) являются основными компонентами азотных удобрений, в частности, карбамид-аммиачной смеси (КАС). Мировая практика использования КАС доказала эффективность и целесообразность их применения. В Республике Беларусь в настоящее время ОАО «Гродно Азот» в больших масштабах выпускает жидкие азотные удобрения КАС и планирует наращивать их выпуск.

Установлено, что наряду с такими элементами как азот, фосфор, калий необходим ещё и четвёртый элемент питания для многих сельскохозяйственных культур – сера. При дефиците серы в растениях наблюдается снижение урожайности; ухудшение качества возделываемых культур; нарушение структуры, а также функционирования ферментов и белков в тканях листьев и семенах; уменьшение эффективности использования азота из удобрений растениями.

В настоящее время во многих странах отмечается проявление серной недостаточности. Практикуется включение серы как добавки в со-

став минеральных удобрений в США, Канаде, Австралии и других странах.

Из всех видов минеральных удобрений наибольшее количество серы содержит сульфат аммония (AS) – 24 %. На данный момент на базе ОАО «Гродно Азот» в больших количествах образуется побочный продукт производства капролактама– раствор сульфата аммония, который затем выпаривают, кристаллизуют и сушат. Использование раствора сульфата аммония при производстве жидких комплексных удобрений (ЖКУ) позволит не только сэкономить на капитальных и энергетических затратах, но также обеспечить растения одновременно и азотом, и серой. Дополнительное количество серы, а также поступление калия к растениям можно вводить с сульфатом калия (PS), выпуск которого планируется организовать в Калининградской области РФ.

С учетом технических условий, предъявляемых к жидким удобрениям (ЖУ), для разработки расширенного ассортимента ЖУ необходимо располагать данными о растворимости в воде (W) в системах, содержащих помимо азота и иные питательные элементы, при температурах 0⁰C и более низких.

В литературных источниках отсутствуют данные по растворимости при 0⁰C в системах «AS-PS-W» и «U-AS-PS-W». Поэтому целью данной работы является изучение растворимости в водно-солевой системе «U-AS-PS-W» при 0⁰C с добавлением сульфатов аммония и калия и разработка новых составов серосодержащих жидких комплексных удобрений и технологической схемы их получения.

Согласно источникам [1,2] при 0⁰C в системах «U-AS-W» и «U-PS-W» содержится, масс. %: U– 31,2 и 37,8; AS– 28,8; PS – 5,2.

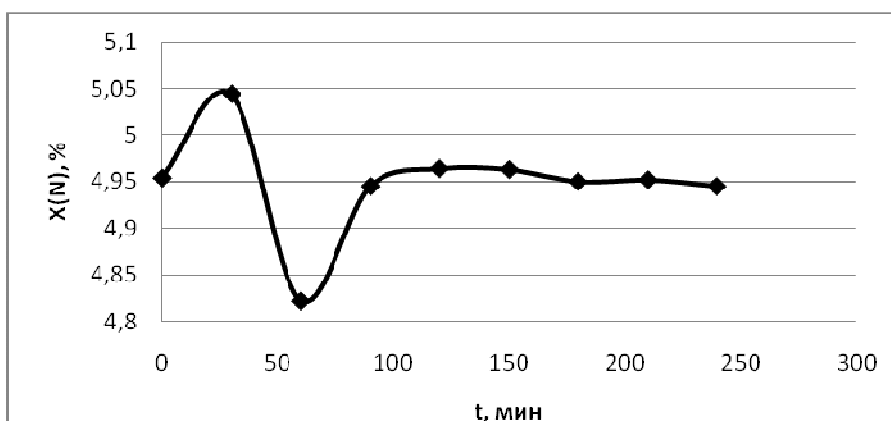
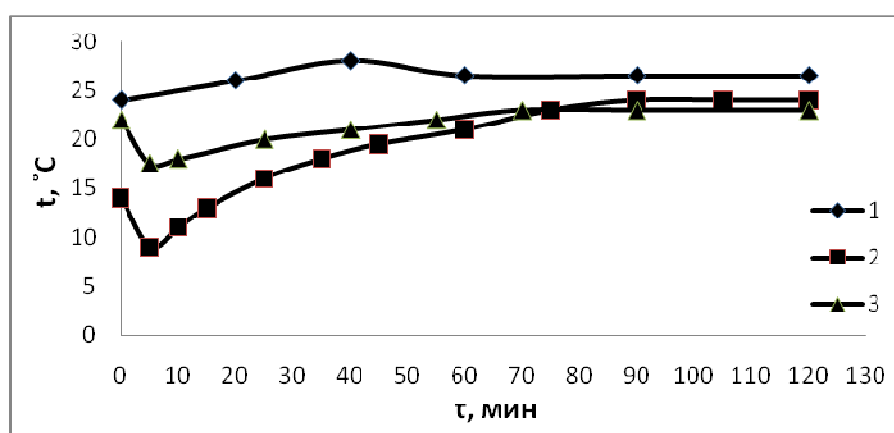


Рисунок 1 – Зависимость содержания азота в системе «U-AS-PS-W» (%) от продолжительности эксперимента

На первом этапе работы была изучена кинетика установления равновесия в системе «U-AS-PS-W». Результаты представлены на рисунке 1.

Как видно из графика, в системе равновесие установилось спустя 180 минут после начала эксперимента. Кроме этого, на графике присутствуют перегибы, связанные непосредственно с процессом растворения.

Для оценки теплового эффекта растворения каждого компонента системы в воде были определены зависимости температуры раствора от длительности растворения, которые приведены на рисунке 2. Солевые компоненты подавали в воду при $t_{\text{возд.}}=23^{\circ}\text{C}$ и непрерывном перемешивали.



1 – система «PS-W», 2 – «U-W», 3 – «AS-W»

Рисунок 2 – Изменение температуры системы со временем

Графические зависимости температуры системы от продолжительности взаимодействия (рисунок 2) показывают, что наибольшее изменение температуры наблюдается для системы «U-W» – за 5 минут до $+9^{\circ}\text{C}$, в системе «AS-W» – за 5 минут до $+17,5^{\circ}\text{C}$. Интегральные теплоты растворения сульфата аммония и карбамида – минус 9,92 и минус 13,5 кДж/моль, соответственно, а сульфата калия – $+24-25$ кДж/моль. Следовательно, в первую очередь в системе идет процесс растворения сульфата аммония, содержание аммонийного азота возрастает. Затем начинает растворяться карбамид и сульфат калия, и наблюдается спад концентрации до состояния равновесия.

На следующем этапе экспериментов исследовали растворимость в системах «AS-PS-W» и «U-AS-PS-W» по стандартной методике с помощью термостата. При 0°C в системах содержится, масс. %: 28,9 – AS и 9,2 – PS; 25,4 – U, 23,4 – AS и 2,4 – PS.

Согласно результатам исследования можно получить следующие марки NKS удобрений: 17-1-6, 18-6-4, 13-2-3, 23-6-2.

На основе полученных данных была предложена функциональная схема производства жидких NKS удобрений в условиях ОАО «Гродно Азот», которая представлена на рисунке 3. Соотношение N:K:S в удобрении можно будет изменять согласно используемому сырью в технологическом процессе, а также по желанию потребителей.

В качестве сырья предполагается использование 40%-го раствора $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, поступающего с производств капролактама, раствора карбамида с концентрацией 69–72 масс. % $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, кристаллического K_2SO_4 .

Основными стадиями являются: 1) смешение растворов карбамида и сульфата аммония; 2) растворение сульфата калия в рабочем растворе; 3) охлаждение смеси в теплообменнике; 4) отгрузка продукта.

Помимо простоты осуществления данной технологии, основным преимуществом является рентабельное использование побочного продукта производства капролактама – раствора сульфата аммония. В отличие от методов получения серосодержащих комплексных удобрений для осуществления данной технологии не требуется дополнительно налаживать производство растворения сульфата аммония, а, следовательно, это приводит к снижению энерго- и материальных затрат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучерявый В.И. Синтез и применение карбамида/ В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев// Изд-во: «Химия», 1953. – С. 28-31.
2. Коган В.Б. Справочник по растворимости тройных многокомпонентных систем/ В.Б. Коган, В.М. Фридман, В.В. Кафаров // Москва: Изд-во Академии наук СССР, т. 2, кн. 1, 1963. – С. 364.

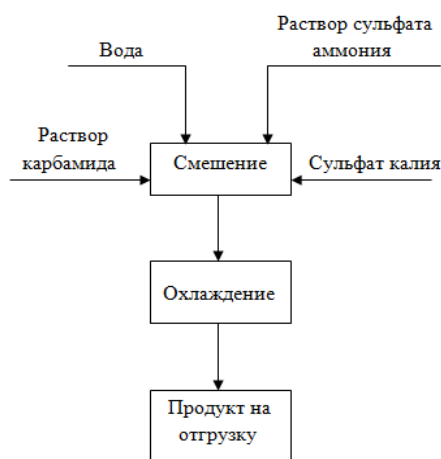


Рисунок 3 – Функциональная схема производства жидких NKS удобрений

А.Р. Цыганов, академик (БГТУ, г. Минск);
Б.М. Немененок, проф., д-р техн. наук;
А.С. Панасюгин, канд. хим. наук; Д.П. Михалап
(БНТУ, г. Минск) e-mail: niilogaz@tut.by

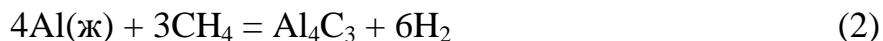
ПРОЦЕССЫ, ПРОТЕКАЮЩИЕ ВО ВЛАЖНОЙ АТМОСФЕРЕ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЛЮМИНИЕВЫМИ ШЛАКАМИ

Общая доля вторичного алюминия в общем потреблении алюминия достигает 30% [1]. В том числе упаковочная фольга, банка для напитков, тонкостенные профили и т.д., а доля алюминиевых деформируемых сплавов в ломах и отходах алюминия составляет примерно 70 %.

Вместе с тем, вторичная переработка алюминия осложнена образованием шлака, в зависимости от качества вторичного сырья шлаковая фаза может составлять 9-18% от массы расплавленного алюминия. Чем больше шлакообразование, тем больше потерь алюминия, как в виде металлического алюминия снятого вместе со шлаком, так и в виде оксида алюминия.

Значительное количество соединений алюминия, способных к гидролизу во влажной атмосфере воздуха, таких как нитриды, сульфиды и карбиды выявляются при рентгеноструктурном анализе отвальных шлаков. В среднем нитрид алюминия составляет около трети неметаллической и не солевой составляющей шлаков. На практике наличие нитридов, сульфидов и карбидов алюминия в дождливую погоду проявляется в виде выделений в атмосферу аммиака, ацетилена, пропана или сероводорода. Реакции, приведенные ниже, сопровождаются большим выделением тепла и разогревом шлака.

По данным работ [2-4] в температурном интервале 400-800 °С расплавленный алюминий вступает во взаимодействие с компонентами воздуха и печной атмосферы, которые описываются следующими химическими реакциями:



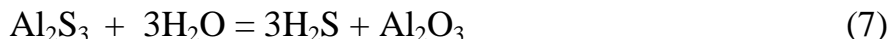
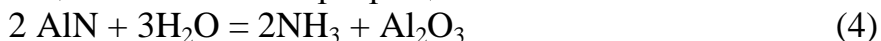
Целью данной работы являлось - определение термодинамической вероятности протекания процессов образования, соединений алюминия, способных во влажной атмосфере (при гидролизе) выделять в окружающую среду аммиак, ацетилен, пропан или сероводород. Оценить эконо-

мический ущерб от безвозвратных потерь алюминия и штрафов за выброс в атмосферу загрязняющих веществ.

В основу термодинамических расчетов легли положения, изложенные в работе [5]. Термодинамические расчеты проводили с использованием программы «IVTANTERMO» версия 2.0. В качестве критерия оценки вероятности протекания того или иного химического процесса выбрали ΔG . Характер изменения энергии Гиббса позволяет судить о принципиальной возможности осуществления процесса. При $\Delta G < 0$ процесс может протекать. При $\Delta G > 0$ процесс протекать не может. Если же $\Delta G = 0$, то система находится в состоянии химического равновесия.

Судя по результатам проведенных термодинамических расчетов (значений ΔG) для реакций 1-3. даже при повышении температуры до 800 °С протекание вышерассмотренных реакций (1-3) имеет большую термодинамическую вероятность.

Далее в результате гидролиза (контакта с атмосферной влагой) происходят следующие химические превращения:



Полученные значения термодинамических величин ΔG в зависимости от температуры разогрева алюминиевого шлака при гидролизе (реакции 4-7) как и для случая образования исходных нитридов, сульфидов и карбидов алюминия, процессы протекания гидролиза имеют большую термодинамическую вероятность. Более того, если сопоставить значения ΔG образования исходных соединений и ΔG образования продуктов гидролиза обращает на себя внимание тот факт, что протекание реакций гидролиза с точки зрения термодинамики в несколько раз более выгодны. Интервал ΔG образования исходных продуктов (-31,7) – (147,1) kCal/mol для продуктов гидролиза соответственно (-55,3) – (773,8) kCal/mol.

Рассмотренные выше процессы идут даже при условии, когда остывший до температуры окружающей среды шлак вступает в контакт с атмосферной влагой. По данным эмпирических наблюдений, в зависимости от условий окружающей среды содержание металлического алюми-

ния в шлаке по сравнению с исходным содержанием при хранении в течение 4-6 месяцев может снижаться на 5-7%.

Таким образом, изученные закономерности позволили сделать вывод о том, что процесс образования карбидов, сульфидов и нитридов алюминия возможен.

Термодинамические параметры реакций гидролиза дают основание включить в перечень измеряемых факторов производственной среды и выбрасываемых в атмосферу, также такие соединения как аммиак, сероводород, ацетилен и пропан, которые не используют в процессе переработки алюминия.

В качестве рекомендаций можно сказать следующее – необходимо оптимизировать порядок обращения и условий хранения алюминиевых шлаков с целью снижения безвозвратных потерь алюминия выбросов в атмосферу загрязняющих веществ от неорганизованных источников (мест хранения шлака), что должно стать темой отдельных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Худяков И.Ф., Дорошевич А.П. Карелов С.В. // *Металлургия вторичных цветных сплавов*/ – М. Metallurgia, 1987.
2. Tayibi H., Perez C., Lopez F., Lopez – Delgado A. Evolucion de las propiedades mecanicas de un residuo de la metalurgia secundaria aluminio estabilizado con yeso // *Rev. met. CENIM.* – 2005.– V.41.– №4.–P. 280–285.
3. N. Tschischewski// *The Occurrence and Influence on Nitrogen on Iron and Steel*, JL. Iron and Steel Inst., 1915.
4. Добаткин В.И., Габидулин Р.М., Колачев Б.А., Макаров Г.С.// *Газы и окислы в алюминиевых деформированных сплавах*/ - М.: Metallurgia, 1976.
5. Клаус Корне// *Рециклинг алюминия: от исходного материала до готового сплава*. М.: АСТШ, 2003.

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Е.В. Крышилович, канд. хим. наук;

Д.С. Харитонов, асп.; В.И. Янушевский, студ. (БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ АЛЮМИНИЯ

Ванадий и его соединения широко используются в различных отраслях промышленности, в частности химической, металлургической, строительной, текстильной и многих других. Хотя ванадий и занимает второе место по распространенности среди металлов в земной коре, однако он находится в рассеянном состоянии и (содержание V_2O_5 в рудах – 0,06%–0,17 мас.%).

В последнее время накопители промышленных отходов стали рассматриваться в качестве техногенных месторождений, которые не только в будущем, но уже сегодня превращаются в важные источники сырья. К ванадиевым ресурсам техногенного происхождения относят ванадийсодержащие шламы ТЭС, отработанные катализаторы серноокислотного производства, шламы титанового и глиноземного производств, а также попутные продукты и вторичные материалы при выпуске ванадия и феррованадия.

На основании литературных данных были рассчитаны доли мирового производства ванадиевого сырья из различных источников по состоянию на 2015 год. Результаты расчета представлены на рисунке 1.

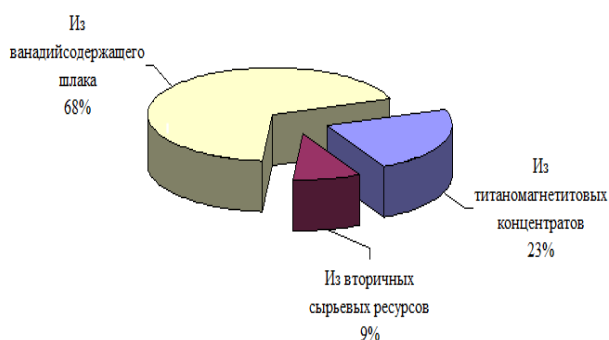


Рисунок 1 – Производство ванадия из различных сырьевых источников в 2015 году

Таким образом, вовлечение вторичных сырьевых ресурсов в производство ванадиевой продукции используется в незначительной степени и основными источниками ванадиевого сырья по-прежнему являются рудные ископаемые.

Все выше указанное позволяет сделать вывод о целесообразности разработки способов переработки ванадийсодержащих отходов с целью извлечения ценного ванадиевого сырья.

Проведенные ранее исследования позволили предложить двухстадийный способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов (ОВК) сернокислотного производства, включающий первичное выщелачивание растворимых соединений ванадия в сернокислые растворы и восстановительное выщелачивание оставшихся в твердой фазе соединений ванадия в водные растворы сульфита натрия, с последующим термогидролитическим выделением V_2O_5 из растворов выщелачивания [1].

Одним из перспективных направлений применения выделенных ванадийсодержащих продуктов переработки промышленных отходов является синтез на их основе лакокрасочных пигментов.

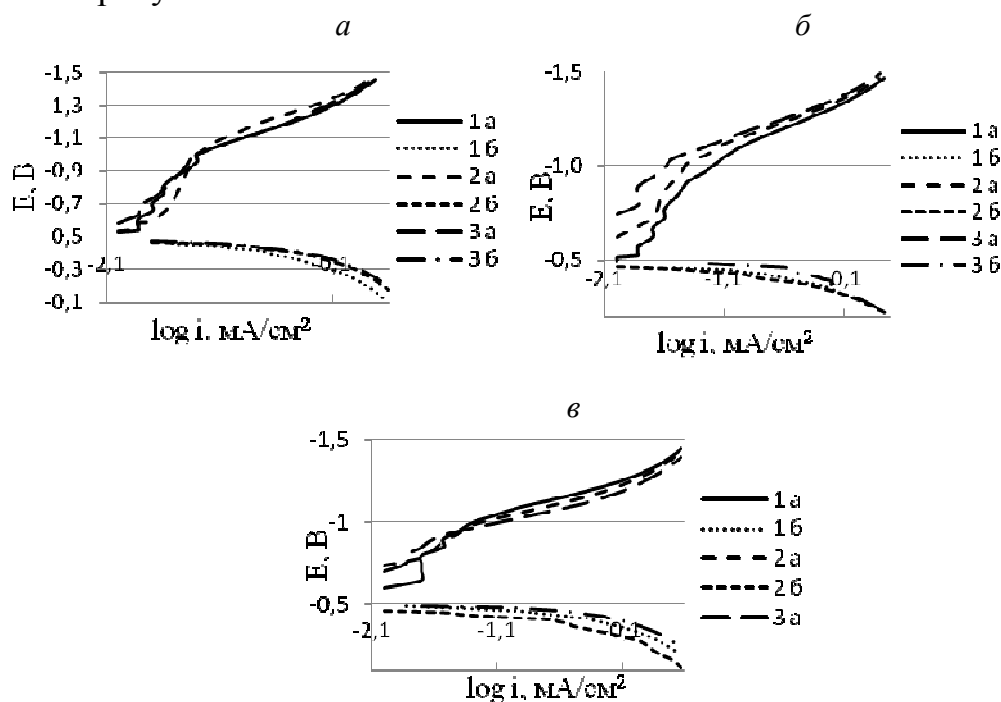
Целью данной работы является исследование возможности применения ортованадата висмута (полученного из продуктов при переработке отработанного ванадиевого катализатора), который используется как желтый пигмент в рецептурах лакокрасочных материалов, в качестве ингибитора коррозии наиболее широко применяемых в отечественной промышленности сплавов алюминия.

Для исследований использовали образцы сплавов алюминия марок АД 0, АД 31 и АМЦ.

Для оценки ингибирующих свойств ортованадата висмута проводили потенциостатические исследования с использованием потенциостата марки ПИ-50-1 и программатора ПР-8 в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Поляризационные измерения проводили в 0,05 М растворе NaCl без добавки и с добавкой ортованадата висмута в количестве 0; 1; 3 и 6 г/дм³ при постоянном перемешивании суспензии. Образцы алюминия предварительно полировались, обезжиривались ацетоном и подтравливались в 1 М растворе NaOH. Исследуемая площадь всех образцов составляла 1 см². Токи коррозии для системы алюминий–суспензия пигмента ортованадата висмута определяли графически методом экстраполяции тафелевских участков катодных и анодных поляризационных кривых. Поляризационные кривые построены по трем параллельным опытам в шкале стандартного водородного электрода.

Значения бестоковых потенциалов для сплавов алюминия АД 0, АД 31 и АМЦ в растворе хлорида натрия составляют (–0,470), (–0,475) и (–0,503) В соответственно и свидетельствуют о протекании процессов

самопроизвольной коррозии, обусловленной образованием микрогальванических пар (Al–Cu, Al–Fe, Al–Mg, Al–Zn и др.). Указанные величины значительно превышают стандартный окислительно-восстановительный потенциал более активного компонента (Al), что объясняется уменьшением термодинамической активности атомов сплава вследствие уменьшения свободной энергии реакции образования сплава. Введение в раствор ортованадата висмута приводит для сплава АД0 к уменьшению значений бессточного потенциала, для АМЦ – к увеличению, а для АД31 с ростом содержания BiVO_4 наблюдается экстремальная зависимость этой величины. Данные закономерности объясняются различной восстановительной активностью компонентов сплавов по отношению к пигменту. Наложение анодной поляризации на стационарный потенциал приводит к интенсификации процесса окисления металлов. Квазистационарные поляризационные кривые разряда и ионизации сплавов алюминия в области равновесного потенциала в растворе хлорида натрия и в суспензиях ортованадата висмута в растворе хлорида натрия представлены на рисунке 2.



АД0 (а), АД31 (б) и АМЦ (в). Состав электролита, моль/дм³:
 1 – NaCl 0,05; 2 – NaCl 0,05, BiVO_4 0,01;
 3 – NaCl 0,05, BiVO_4 0,02

Рисунок 2 – Квазистационарные катодные (1а–3а) и анодные (1б–3б) поляризационные кривые сплавов алюминия

Анодные ветви поляризационных кривых для исследуемых сплавов линейны в широком интервале плотностей тока и в координатах $E - \lg i_a$ имеют тафелевский наклон в 0,05 М NaCl около 0,59, 0,50 и 0,47 В для сплавов АД 0, АД 31 и АМЦ соответственно. Введение в раствор BiVO_4 приводит к незначительному увеличению угловых коэффициентов.

На катодных ветвях поляризационных кривых для всех исследуемых сплавов наблюдаются несколько участков с различными угловыми коэффициентами (критерии стадийности изломов Лосева). Экстраполяция линейных анодных и катодных участков на равновесный потенциал приводит к различающимся по величине токам обмена (критерий Феттера), что свидетельствует о стадийности катодного процесса. Угловые коэффициенты для наиболее выраженных тафелевских участков составляют 0,67, 0,50 и 0,52 В для сплавов АД 0, АД 31 и АМЦ соответственно.

Введение в раствор ортованадата висмута в случае сплава АД 31 не приводит к существенному изменению токов коррозии. При содержании в растворе ортованадата висмута менее 0,01 моль/дм³ для сплавов АД 0 и АМЦ наблюдается резкое снижение токов коррозии в 5 и 3 раза соответственно.

Дальнейшее увеличение содержания BiVO_4 приводит к незначительной интенсификации коррозионных процессов.

Таким образом, установлено, что наиболее выраженный ингибирующий эффект ортованадат висмута проявляет по отношению к процессу коррозии сплавов АД 0 и АМЦ при его содержании в растворе менее 0,01 моль/дм³. Показано, что BiVO_4 целесообразно использовать в качестве пигмента для лакокрасочных материалов, предназначенных для защиты сплавов алюминия от атмосферной коррозии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ переработки отработанных ванадиевых катализаторов сернокислотного производства: пат. № 17007 Республика Беларусь, МПК В01J 23/92, С01G 31/00 / С.Е. Орехова, Е.В. Крышилович, И.И. Курило, заявитель Белорусский гос. технол. ун-т. № а20110758, заявл. 02.06.2011: опубл. 28.02.2013.

УДК 544.726; 621.039.735

Т.Г. Леонтьева, ст. науч. сотр.; Л.Н. Москальчук, гл. науч. сотр.
(ГНУ «ОИЭЯИ – Сосны» НАН Беларуси, г. Минск)

СОРБЕНТЫ РАДИОЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ»

ОАО «Беларуськалий» является одним из крупнейших в мире и на территории СНГ производителем и поставщиком калийных удобрений. В процессе переработки сильвинитовой руды, которая представляет собой смесь хлоридов калия и натрия и нерастворимого осадка, образуются промышленные отходы. Одними из основных отходов процесса производства хлорида калия являются галитовые и глинисто-солевые шламы.

Глинисто-солевые шламы (ГСШ) представляют собой 69–82% суспензию нерастворимого осадка в рассолах, имеющих минерализацию 200 г/л. Нерастворимая часть шлама представлена алюмосиликатами, карбонатами и сульфатами. Из карбонатов преобладает доломит, сульфаты кальция, которые представлены ангидритом, алюмосиликаты – глинистыми минералами, преимущественно гидрослюдами. Нерастворимая часть шламов преобладает над содержанием растворимых солей калия и натрия: нерастворимый остаток – 65–70%, NaCl – 20–25% и KCl – 13–15%. Жидкая фаза, основную часть которой составляют KCl и NaCl, трудно отделяется от твердой, так как ГСШ тонкодисперсны (содержание фракции размером менее 20 мкм составляет около 70% от общей массы) и удерживают влагу капиллярными силами [1].

В настоящее время ГСШ не подвергаются переработке, а накапливаются в шламохранилищах ОАО «Беларуськалий», представляющих собой специальные гидротехнические сооружения. По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь на 01.01.2016 на ОАО «Беларуськалий» накоплено 1043,2 млн т отходов. На территории Солигорского района хранится свыше 110,5 млн т ГСШ и 932,7 млн т галитовых отходов. За 2015 год в шламохранилища поступило около 3,15 млн. т ГСШ [2].

Солеотвалы и шламохранилища существенно влияют на состояние окружающей среды, химический состав поверхностных, подземных вод и сельскохозяйственных почв в пределах зоны их влияния [3]. Шламохранилища занимают площади свыше 1100 га земель, требуют создания солезакщитных экранов для предотвращения загрязнения окружающей среды (проникновения рассолов в подземные воды и засоления почв).

В настоящее время ни один из методов утилизации ГСШ не реализован в промышленном масштабе. Одним из основных препятствий яв-

ляется повышенная влажность ГСШ – 70–80%, мелкодисперсность и высокая вязкость. Основной проблемой при его реализации является обезвоживание. Для этих целей могут использоваться процессы вакуум-фильтрации, центрифугирования. Содержание влаги после центрифугирования снижается до 10–12%.

ГСШ обладают рядом важных специфических свойств: высокая дисперсность частиц, способность к набуханию и ионному обмену, значительная гидрофильность. Высокая дисперсность ГСШ обуславливает их высокую удельную поверхность (40–45 м²/г), а высокая степень дефектности кристаллической структуры – высокую сорбционную способность (9 мг-экв/100г) [1]. Благодаря указанным свойствам ГСШ могут являться хорошими сорбентами радионуклидов и при соответствующей переработке использоваться для очистки жидких радиоактивных отходов низкого и среднего уровня активности, а также загрязненных радионуклидами водных сред и экосистем. Так как основными минералами, входящими в состав ГСШ являются монтмориллонит, иллит, калиевый полевой шпат и кварц, то ГСШ могут служить исходным минеральным сырьем для получения алюмосиликатных сорбентов радионуклидов [4].

С целью оценки эффективности использования ГСШ в качестве сорбентов для очистки загрязненных радионуклидами водных растворов проведены исследования селективных сорбционных свойств образцов ГСШ по отношению к радиоцезию в статических условиях по методу J. Wauters [5]. В качестве объектов исследования использовались 3 образца ГСШ, отобранные из шламохранилищ 1, 2 и 3 рудоуправлений (РУ) ОАО «Беларуськалий». Образцы ГСШ подвергались промывке дистиллированной водой от водорастворимых солей, а также модификации путем обработки соляной кислотой [4]. Характеристика образцов ГСШ представлена в таблице 1. Многократная обработка исходных образцов ГСШ водой позволила значительно снизить содержание водорастворимых солей, а обработка кислотой – разрушить кальцит и доломит и соответственно повысить содержание сорбционно-активной составляющей.

Таблица 1 – Характеристика образцов ГСШ

Шифр образца	Характеристика	pH _в	Содержание водорастворимых солей, г/л
ГСШ-1-в	Отмыт от водорастворимых солей NaCl+KCl	7,3	0,51
ГСШ-2-в		7,8	0,22
ГСШ-3-в		7,6	0,34
ГСШ-1-м	Модифицированный, размер фракции <45 мкм	5,6	0,57
ГСШ-2-м		4,1	0,25
ГСШ-3-м		4,6	0,25

В результате сорбционных экспериментов получены следующие данные: степень сорбции ^{137}Cs (F_s), коэффициент распределения ^{137}Cs (K_d), потенциал связывания ^{137}Cs (RIP(K)) и распределение форм ^{137}Cs в твердой фазе образцов ГСШ (водорастворимая α_v , обменная $\alpha_{\text{обм}}$, фиксированная $\alpha_{\text{ф}}$), которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Сорбционно-селективные характеристики образцов ГСШ по отношению к ^{137}Cs

Шифр образца	F_s , %	K_d , л/кг	RIP(K), ммоль/кг	Содержание форм ^{137}Cs , %		
				α_v	$\alpha_{\text{обм}}$	$\alpha_{\text{ф}}$
ГСШ-1в	99,2	$1,27 \cdot 10^4$	6364,0	1,2	11,4	87,5
ГСШ-2в	98,5	$0,66 \cdot 10^4$	3313,4	2,1	13,4	84,6
ГСШ-3в	99,1	$1,1 \cdot 10^4$	5491,4	1,2	10,9	87,8
ГСШ-1м	99,2	$1,22 \cdot 10^4$	6098,9	1,6	13,0	85,4
ГСШ-2м	99,0	$1,0 \cdot 10^4$	4988,0	1,6	13,9	84,5
ГСШ-3м	99,3	$1,34 \cdot 10^4$	6724,4	2,0	16,1	82,0

Установлено, что F_s ^{137}Cs как отмытыми от водорастворимых солей, так и модифицированными образцами ГСШ достигает 98,5–99,3% после 24 ч контакта с радиоактивным раствором. Среди характеристик селективной сорбции ^{137}Cs наибольшую практическую значимость имеет потенциал связывания радиоцезия (Radiocaesium Interception Potential, RIP(K)), характеризующий способность материала селективно сорбировать ^{137}Cs . Согласно полученным данным наибольшим значением RIP(K) и соответственно K_d обладают образцы ГСШ-1в, ГСШ-1м и ГСШ-3м. Модификация образца ГСШ 1 РУ практически не оказывает влияния на повышение его селективных сорбционных свойств по отношению к ^{137}Cs . Для образца ГСШ 3 РУ модификация приводит к повышению селективности по отношению к ^{137}Cs в 1,2 раза, при этом наблюдается максимальное значение RIP(K) равное 6724,4 ммоль/кг. Для образца ГСШ 2 РУ модификация также приводит к повышению сорбции ^{137}Cs в 1,5 раза, что может быть связано с увеличением содержания сорбционно-активных минералов в составе модифицированных образцов ГСШ. Полученное значение RIP(K), используемое для сравнения способности различных материалов сорбировать ^{137}Cs , для образца ГСШ-3м более чем в 2 раза превышает значение RIP(K) для иллита и клиноптилолита [5].

Содержание водорастворимых форм в образцах ГСШ незначительно и составляет порядка 1,2–2,1%. Модификация не оказывает значительного влияния и на содержание обменных форм ^{137}Cs . Содержание фиксированных форм для образцов ГСШ, отмытых от водорастворимых

солей, в среднем составляет 86,6%, а для модифицированных – 84%, т. е. модификация существенным образом не влияет на степень фиксации радиоцезия образцами ГСШ.

Полученные результаты исследований свидетельствуют, что благодаря наличию алюмосиликатов (иллит, монтмориллонит), высокой дисперсности и развитой пористой структуре образцы ГСШ обладают хорошими сорбционными свойствами по отношению к радиоцезию. Объем накопившихся в Республике Беларусь ГСШ позволяет рассматривать их как возможный источник дешевого сырья для получения сорбентов радионуклидов. При этом основными операциями для получения алюмосиликатных сорбентов являются водно-кислотная обработка и обезвоживание.

ЛИТЕРАТУРА

1 Можейко, Ф. Ф. Исследование химико-минералогического состава нерастворимого в воде остатка калийной руды 4-го шахтного поля Старобинского месторождения / Ф. Ф. Можейко, В. В. Шевчук, А. И. Войтенко // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: материалы науч.-техн. конф., Минск, 24–26 нояб. 2004 г. / Белорус. гос. технол. ун-т; редкол.: И.М. Жарский [и др.]. – Минск, 2004. – С. 164–167.

2 Наличие, образование и движение многотоннажных и характерных видов отходов производства в 2015 г. Официальная статистическая информация // Министерство природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь [Электронный ресурс]. – 2016. – Режим доступа: <http://minpriroda.gov.by/ru/othodu/>.

3 Проблемы освоения крупнейших калийных месторождений мира / Е.Н. Батурин [и др.] // Современные проблемы науки и образования [Электронный ресурс]. – 2012. – № 6. – Режим доступа: <http://www.science-education.ru/106-7513>.

4 Леонтьева, Т.Г. Перспективы использования глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий» для очистки водных сред и экосистем от радиоцезия / Т.Г. Леонтьева, Л.Н. Москальчук, А.А. Баклай // Труды БГТУ. – 2016. – № 3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 74–80.

5 Влияние концентрации ионов калия и аммония на селективную сорбцию ^{137}Cs иллитом и клиноптилолитом / В.Е. Попов [и др.] // Радиохимия. – 2011. – Т. 53, № 1. – С. 86–90.

УДК 541.6+577.3

М.А. Зильберглейт, А.Н. Третьяк, Е.Г. Касько,
О.И. Маевская, Т.Ф. Кузнецова, О.А. Сычева
(Государственное научное учреждение «Институт общей и неорганической химии
Национальной академии наук Беларуси», г. Минск)

УПРАВЛЕНИЕ СВОЙСТВАМИ СИЛИКАГЕЛЯ НА ОСНОВЕ АЭРОСИЛА ОАО «ГОМЕЛЬСКИЙ ХИМИЧЕСКИЙ ЗАВОД»

Продукция на основе силикагеля занимают одно из ведущих мест среди таких испытанных сорбентов как окись алюминия и синтетические цеолиты. Относительно высокая механическая прочность и химическая устойчивость, легкость регулирования структуры позволяет выделить его среди ряда сорбентов и носителей катализаторов используемых в промышленности и научных исследованиях.

Известно, что при переработке природных фосфатов как кислотными, так и термическими методами кремнийсодержащие минералы, входящие в их состав претерпевают ряд превращений с образованием аморфного полидисперсного оксида кремния. В настоящее время ОАО «Гомельский химический завод» выпускает многотоннажный продукт по ТУ РБ 400069905.025-2005 - аэросил технический, предназначенный для использования в качестве наполнителя в составах карбамидо-формальдегидных клеев в деревообрабатывающей промышленности, для производства красок в лакокрасочной промышленности и чистящих средств в бытовой химии. Данный продукт характеризуется весьма невысокими адсорбционными свойствами, что сужает область его применения. Так например, по данным наших исследований его удельная поверхность составляет $9 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), размер частиц, которые имеют бимодальное распределение доходит до 200 мкм, объем пор $0,015 \text{ см}^3/\text{г}$.

Цель настоящего исследования заключалась в модификации аэросила названного выше производителя для получения продукта с высокими адсорбционными параметрами, позволяющими расширить его практическое применение.

В результате последовательной модификации продукта, заключающейся в проведении ряда процессов, включающих растворение-осаждение была получена гамма продуктов с удельной поверхностью $140-700 \text{ м}^2/\text{г}$ (БЭТ), объемом пор $0,58-1,16 \text{ см}^3/\text{г}$ (БЭТ), размером пор $7-14 \text{ мкм}$ (БЭТ) и унимодальным распределением по размерам частиц с максимумом $3,6 \text{ мкм}$, максимальным значением не превышающим 10 мкм и коэффициентом вариации $1,3$ (седиментация). Остаток после

проведения ДТА составил 90-86% в пересчете на в.с.в. Содержание фторида алюминия в образце снижается в десятки раз.

Полученные значения не уступают характеристикам сорбентов на основе силикагеля ряда зарубежных фирм.

УДК 615.07

И.В. Старостина, доц., канд. техн. наук;

Д.В. Столяров, асп.;

Ю.Л. Старостина, магистрант;

Я.Н. Аничина, магистрант

(Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, г. Белгород, Россия)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОТРАБОТАННОГО ФИЛЬТР-ПОРОШКА МАСЛОЭКСТРАКЦИОННОГО ПРОИЗВОДСВА

В настоящее время с увеличением интенсивности развития промышленности все более актуальными становятся вопросы образования и обезвреживания промышленных отходов и сточных вод. Разработка малоотходных и безотходных технологических производств, обеспечивающих комплексное использование природного сырья и многократное использование продуктов, являются наиболее эффективным решением создавшейся ситуации. Утилизация отходов, создание на их основе новых материалов, востребованных на рынке, позволяет не только расширить номенклатуру выпускаемой продукции, но и освободить территории, занятые под отвалы и шламохранилища, для сельскохозяйственного использования и улучшить общую экологическую ситуацию в регионах.

Одной из причин неудовлетворительного использования промышленных отходов является отсутствие необходимо информации об их образовании, свойствах и направлениях возможного использования, т.е. отсутствие эффективного экологического управления на хозяйствующих субъектах [1].

Производство растительного масла – один из наиболее быстро развивающихся в последние годы секторов в пищевой промышленности России. На мировом рынке выделяются четыре крупнейших производителя - Украина, Россия, ЕС и Аргентина, на долю которых приходится 70% мирового объема. По производству подсолнечного масла Россия занимает второе место в мире после Аргентины.

Российский рынок растительного масла имеет свою выраженную специфику: наибольшая доля производства и потребления приходится на подсолнечное масло. Для очистки и отбеливания растительных масел используются системы фильтрации намывного типа, в которых фильтрующим элементом являются сорбционные материалы природного происхождения – перлит, кизельгур, отбельная глина. Отработанный фильтр-порошок в настоящее время является отходом 4 класса опасности, преобладающим направлением утилизации является складирование на открытых хранилищах. Более 95% образующихся объемов отработанных фильтр-порошков вывозится на свалки, ухудшая тем самым состояние окружающей среды. Кроме того, в пылевидном состоянии при вдыхании он ухудшает иммунитет и негативно влияет на органы дыхания. Поэтому, учитывая растущие объемы производства растительных масел в России, вопросы переработки и утилизации отработанных порошков-сорбентов становятся все более актуальными. Основным препятствием на пути их эффективного использования является недостаточная изученность состава, структуры и физико-химических свойств.

Целью данной работы явилось комплексное изучение свойств отработанного кизельгурового шлама (ОКШ), образующегося в условиях ООО «ЭФКО», г. Алексеевка Белгородской области, Россия.

Основной маркой кизельгура, применяемой в масложировой отрасли и позволяющей достичь высоких показателей фильтрации, является «Celite 545 VO». Кизельгур используется в качестве адсорбента при очистке подсолнечного масла на стадии винтеризации - фракционирования рафинированного масла охлаждением. Основная задача этого процесса заключается в удалении восков и клейких примесей из масел. В результате отработанный кизельгуровый шлам (ОКШ) представляет собой жирный порошок грязно-белого цвета, содержание жира может варьироваться от 10 до 70%. В состав веществ, адсорбированных на поверхности кизельгура в процессе фильтрования растительных масел, входят также растительные воски, содержание которых по литературным данным [2] составляет 1,3 - 12%. Некоторые технологические характеристики и химический состав минеральной части ОКШ представлены в таблицах 1, 2.

Таблица 1 – Некоторые технологические свойства отработанного КШ

Параметр	Величина
Цвет	грязно-белый
Содержание органических веществ, %	65-70
Плотность насыпная, кг/м ³	410-450
Плотность истинная, кг/м ³	2650-2750

Таблица 2 – Химический состав минеральной части ОКШ

SiO ₂	CaO	Na ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃
86,54	5,85	2,9	2,4	0,89	0,54	0,36	0,14	0,13	0,063

Минералогический состав, согласно рентгенофазовому анализу, представлен в основном кристобалитом $d(\text{Å}) = 4,077; 3,159; 2,867$, фиксируются рефлексы кварца $d(\text{Å}) = 4,279; 3,351$. Глинистые минералы присутствуют в аморфизированном состоянии, на что указывает незначительное по интенсивности гало в диапазоне углов 2Θ 8-16° (рис. 1).

Таким образом, ОКШ можно охарактеризовать как отход органо-минерального состава. Учитывая, что содержание органических примесей – масел и восков, является значительным, было выдвинуто предположение, что при определенных температурных условиях обработки возможно окисление органических веществ не до конечных продуктов – CO₂, H₂O и NO₂, а до образования углеродной пленки на поверхности диатомита по следующей схеме:

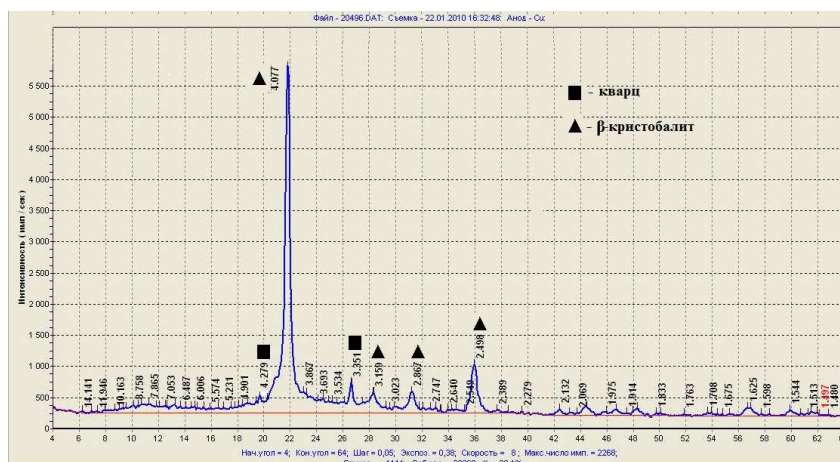


Рисунок 1 - Рентгенограмма минеральной части ОКШ

ОКШ подвергали обработке в интервале температур от 400 до 600 °С, что сопровождалось изменением окраски получаемого материала от черно-коричневой до белой. Формирование черно-коричневой и серой окраски свидетельствует о протекании процесса окисления органических примесей с образованием частичек углерода на поверхности минеральной составляющей кизельгура.

Наличие углеродных компонентов в полученном материале, согласно литературным данным, позволяет сделать предположение о возможности его использования в качестве:

- пигмента-наполнителя для производства лакокрасочных материалов [3], плиточных и рулонных полимерных изделий для покрытия полов и др.;

- эффективного адсорбционного материала для очистки сточных вод от целого ряда загрязняющих веществ и т. д. [4, 5]

В данной работе представлены предварительные исследования по использованию продукта, полученного в результате термической обработки ОКШ, в качестве адсорбента для извлечения ионов никеля из модельных растворов. Исследования проводили на растворах с концентрацией Ni (II) от 10 до 250 мг/л, объем опытной пробы – 50 мл, навеска материала – 0,5 г. Влияние условий температуры обработки ОКШ на сорбционные свойства получаемого продукта по ионам Ni (II) показано в табл. 3.

Таблица 3 – Влияние температуры обработки ОКШ на сорбционную емкость по ионам Ni(II), мг/г

Температура обработки КШ, °С					
Исходный (сырье)	430	450	470	500	600
9,1	10,9	14,0	17,0	13,4	13,0

Полученные результаты показали, что максимальной сорбционной емкостью по ионам Ni (II) - 17 мг/г, обладает ОКШ, обработанный при температуре 470°С, при равновесной концентрации раствора 3,5 мг/л.

Таким образом, исследование свойств шламовых отходов, образующихся на стадии винтеризации подсолнечного масла, позволяет определить направления их последующего использования, например, в получении адсорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов, и перевести материалы подобного рода из категории отходов в разряд побочных продуктов производства.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках Программы стратегического развития БГТУ им. В.Г. Шухова на 2012-2016 гг. (№ 2011-ПР-146).

ЛИТЕРАТУРА

1. Порожнюк Л.А., Василенко Т.А., Порожнюк Е.В. Роль экологического аудита в обращении с отходами в Белгородской области // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова, 2012. № 4. С. 177-180.

2. Использование отхода фильтрации растительного масла в качестве источника липидов для животных. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://zoovet.info/vet-knigi/107-zyvotnovodstvo/problemychast1/7113> (Дата обращения 21.10.2015 г.).

3. Свергузова С.В., Сапронова Ж.А., Шайхиев И.Г. Отходы производства дисахаридов – в пигменты-наполнители // Вестник Казанского технологического университета. 2013. Т.16. № 2. С.48-51.

4. Ельников Д.А., Свергузова Ж.А., Свергузова С.В. Влияние температурной обработки на эффективность очистки модельных растворов от красителей // Вестник БГТУ им. В.Г.Шухова, 2011. № 2. С.144-147.

5. Лупандина Н.С., Сапронова Ж.А., Свергузова С.В. Очистка водных сред от ионов Mn (II) термически модифицированным отходом производства сахарозы // Вестник Казанского технологического университета, 2015. Т.18. № 17. С.266-269.

УДК 621.3.085

В.Б. Михайлов, доц., канд. физ.-мат. наук;
Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск);
С.Д. Латушкина, канд. техн. наук
(ФТИ НАН Беларуси, г. Минск)

ДИНАМИЧЕСКОЕ УПРАВЛЕНИЕ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬЮ ГАЗОВЫХ ДАТЧИКОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Контроль за концентрацией токсичных, пожаро- и взрывоопасных газов, а также отдельных компонент отходящих технологических выбросов химических предприятий ведется различными приборами. Это электрохимические, термокаталитические, термомагнитные, ИК-оптические и даже хроматографы и спектрометры.

Одним из перспективных методов контроля концентраций известных компонент в газовых выбросах предприятий является использование достаточно дешевых пленочных газовых датчиков на основе оксидов металлов, обладающих полупроводниковыми свойствами. Такие датчики имеют хорошую чувствительность – до нескольких ppm и время реакции 3–5 с. [1, 2]

Однако, у полупроводниковых сенсоров существует проблема “отравления” большими концентрациями анализируемых газов при их скачкообразном изменении. Это выражается в увеличении времени восстановления исходного поверхностного сопротивления датчика, что в свою очередь тормозит процесс управления технологической линией.

Изучение временных характеристик полупроводниковых материалов позволило создать метод управления не приводящий к “отравлению” поверхности.

При воздействии на поверхность датчика имеющего нестехиометричный состав газов с концентрацией O_2 5–10 ppm время достижения максимального сигнала находятся в пределах 5 с. Амплитуда сигнала при этом порядка 30 % от максимума. Датчик достаточно быстро (в течении 12 – 13 с.) восстанавливает свое удельное сопротивление после снятия воздействия. При увеличении концентрации амплитуда сигнала растет, а время достижения максимального значения сигнала порядка 50 % от максимума увеличивается до 10–11 с. При резком росте концентрации O_2 амплитуда сигнала достигает максимума за время 5 – 8 с, а восстановление длится несколько минут. Типичные кривые изменения относительного сопротивления датчиков при различных концентрациях кислородосодержащих компонент приведены на рисунке 1.

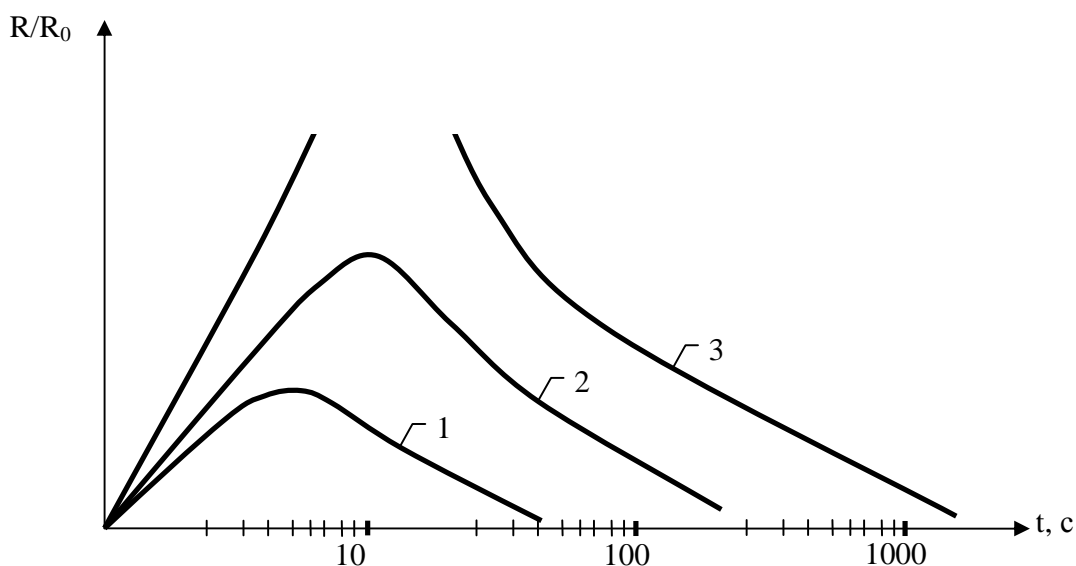


Рисунок 1 – 1 – концентрация O_2 5÷10 ppm; 2 – 30÷40 ppm; 3 – свыше 500 ppm.

Описанные явления при появлении больших концентраций анализируемых газов могут приводить к «отравлению» датчика и невозможно-

сти его использования в автоматизированных системах контроля. Способом устранения этого недостатка является уменьшение температуры рабочего тела датчика, что снижает скорость роста сигнала датчика, но приводит к росту времени восстановления сопротивления (проводимости) датчика.

При изготовлении тонкопленочных датчиков осуществлялся «подпыл» наноразмерных островковых несплошных пленок Au, Pt, Pd, т.е. каталитических добавок, а при создании толстопленочных элементов в состав датчика были введены суспензии С-фуллеренов и С-нанотрубок в контролируемой концентрации. В обоих случаях скорости обратимых реакций при процессе сорбции– десорбции молекул окружающих газов возросли в 4÷5 раз. Это позволило уменьшить температуру датчика до 200÷300 °С, при этом восстановление стабильного исходного состояния проводимости датчика оставалось таким же.

Возможность быстро менять температуру датчика и соответственно чувствительность, появилась при новой конфигурации нагревателя, сформированного как на ситалловых, так и на кремниевых подложках. Питание нагревателя осуществлялось от частотно-модулированного источника постоянного тока. Изменение температуры микронагревателя пленочного датчика в зависимости от частоты модулирующих импульсов показан на рисунке 2.

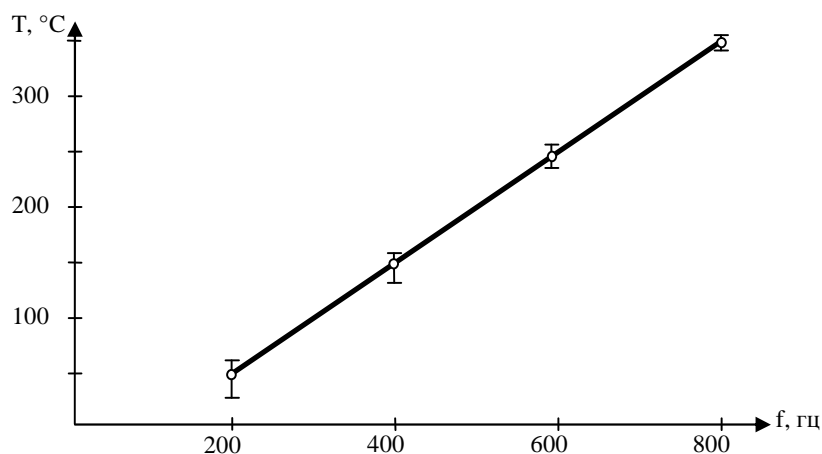


Рисунок 2

Частотно-модулированное регулирование температуры датчика позволило быстро менять чувствительность и, следовательно, снять проблему длительного восстановления проводимости.

Таким образом, разработанная методика динамического управления газовым сенсором позволяет при чувствительности (1÷5 ppm) получить сравнительно малые времена нарастания (2÷3 с). Это дает возможность использовать их в системах АСУТП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов В.Б. Контроль предельно допустимых концентраций промышленных газовых выбросов с использованием толстопленочных интегральных газочувствительных элементов // Труды БГТУ. Сер. физ. мат. наук и информ. Вып. XII. 2004. С. 93-94.

2. Михайлов В.Б. Управление динамическими свойствами индикатора газовых выбросов промышленных предприятий на пленочном оксидно-полупроводниковом датчике. / Материалы 77-й НТК БГТУ. 4-9 февраля 2013.

3. Михайлов В.Б. Индикаторы кислородо- и водородосодержащих промышленных выбросов на основе толстопленочных интегральных газочувствительных элементов // Труды БГТУ. Сер. III. Химия и технология неорганических в-в. – 2006. – Вып. XIV. – С. 69-71.

УДК 661

М.Ю. Подобед, ассист.; Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

С.Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук
(ВГУИТ, г. Воронеж)

РЕГУЛИРОВАНИЕ ПАРАМЕТРОВ ВЕНТИЛЯЦИОННОЙ СИСТЕМЫ НА ХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ С НЕОДНОРОДНОЙ ТЕПЛОВОЙ НАГРУЗКОЙ

Оптимальные параметры воздуха представляют собой совокупность условий, наиболее благоприятных для самочувствия людей, или условий для правильного протекания технологического процесса. Создание оптимального состава воздушной среды в помещении может осуществляться путем удаления образовавшихся тепло-, газо- и влагоизбытков, пыли и добавления необходимого количества свежего воздуха с предварительной его подготовкой (охлаждение или нагрев, осушение или увлажнение, фильтрация и др.).

Система вентиляции - это комплекс оборудования, который обеспечивает необходимый воздухообмен в помещении, при этом отработан-

ный воздух удаляется и заменяется свежим. Вентиляция, имеет огромное значение и для здоровья человека, и для самого здания и хранимых в нем материалов и установленного оборудования. Приточная система вентиляции используется для подачи в помещение свежего воздуха, который, кроме того что отфильтровывается, еще и может быть охлажденным или подогретым до заданной температуры, что под силу практически всем современным системам вентиляции

Поверхностные теплообменные аппараты являются основными элементами практически всех систем вентиляции. Процесс теплообмена в этих аппаратах отличается значительной распределенностью (неоднородностью) температур воздуха и воды. Температура изменяется вдоль трубки в пределах одного хода, между ходами и между рядами. Неравномерность температуры воздуха на выходе из воздухонагревателя может составлять десятки градусов и приближаться к половине перепада температур теплоносителя. Распределенность процесса существенно усложняет точный расчет и особенно аналитическое описание динамической характеристики аппарата. Поскольку после теплообменного аппарата воздушный поток имеет ярко выраженный турбулентный характер и проходит через вентилятор, то в работе была рассмотрена схема поверхностного теплообменного аппарата в сосредоточенных параметрах, т. е. относительно средних по тепловому балансу температур воздуха на входе и выходе из аппарата.

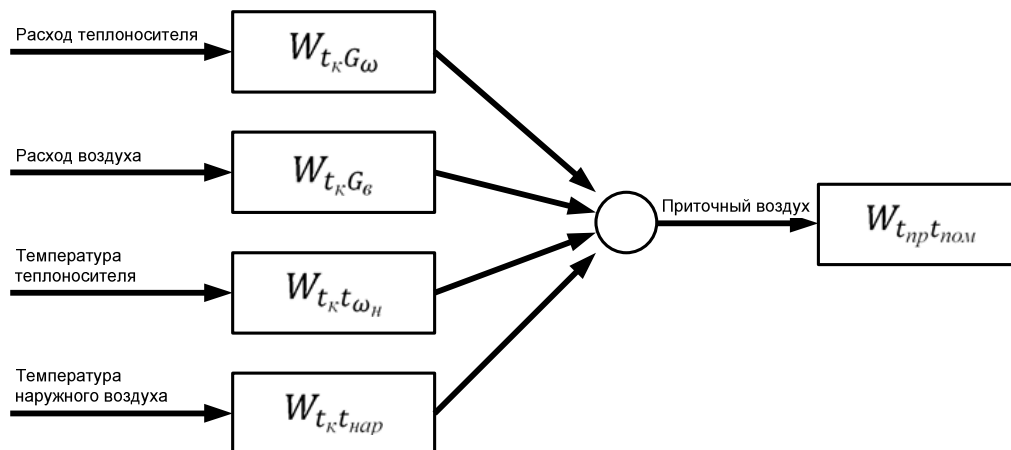


Рисунок 1 – Структурная схема системы вентиляции и помещения

Структурная схема вентиляционной системы и помещения представлена на рисунке 1. Для теплообменных аппаратов вентиляционных систем возмущающими воздействиями могут являться температура на-

ружного воздуха, расход воздуха (если аппарат работает при переменном расходе), температура и расход теплоносителя через калорифер. В качестве управляющих воздействий, как правило, выступают расход теплоносителя или температура теплоносителя перед калорифером. Регулируемым параметром для системы вентиляции в целом является температура приточного воздуха, а для воздухоохладителя кроме температуры может потребоваться стабилизировать и влагосодержание.

Поскольку постоянная времени теплообменного аппарата в большой степени зависит от расхода теплоносителя через медные трубки калорифера, то при количественном регулировании интенсивности теплоотдачи, система должна быть однозначно классифицирована как нелинейная. Помимо постоянной времени от расхода теплоносителя еще будет зависеть и запаздывание, которое характеризует временную задержку на прохождение горячего теплоносителя от регулирующего органа до самого калорифера.

Математическое описание процесса теплообмена в помещении осложнено рядом факторов: источники теплоты произвольным образом распределены в объеме помещения; места подачи воздуха тоже расположены произвольно; мощности источников и расходы воздуха в отдельных частях помещения не сбалансированы [1]. Вследствие этого температура воздуха как регулируемый параметр оказывается распределенной сложным образом в объеме помещения. Источники теплоты в помещении лучисто-конвективные, при этом конвективная теплота поступает в воздух, а лучистая — на поверхность ограждений и оборудования. Плотность теплового потока на разных поверхностях неодинакова. Вместе с изменением температуры воздуха происходит изменение температуры ограждений и оборудования, зависящее от размеров и теплофизических характеристик материалов, периода колебаний температуры (в периодическом процессе) [2]. Описание конвективного теплообмена осложнено тем, что его интенсивность, оцениваемая коэффициентом теплообмена переменная и может быть определена только приближенно, так как зависит от разных факторов.

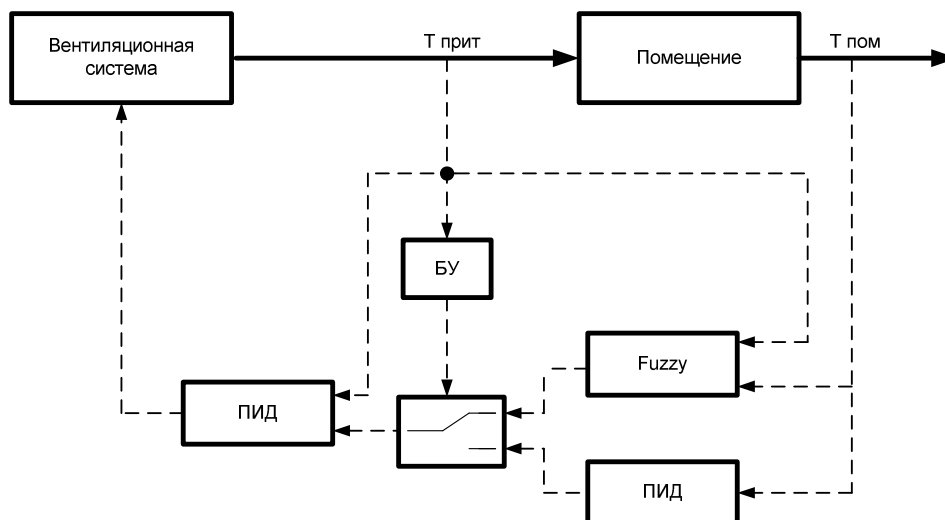


Рисунок 2 – Структурная схема гибридной системы управления

Учитывая пространственную распределенность параметров микроклимата в помещении; целый ряд нелинейных свойств, присущих вентиляционной системе; транспортные запаздывания в математической модели помещения, которые нельзя не учитывать; а также физические ограничения, накладываемые на систему управления в целом, применение классических методов управления считается не приемлемым. Поэтому предложена гибридная система управления (рисунок 2), которая за счет применения регулятора с нечеткой логикой позволяет уменьшить влияние больших постоянных времени и запаздываний в теплообменном аппарате вентиляционной системы, особенно в начальные моменты времени; применение второго канала в регуляторе нечеткой логики позволяет существенно уменьшить время переходного процесса.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Сотников А. Г. Автоматизация систем кондиционирования воздуха и вентиляции.- Л.: Машиностроение, 1984.- 240 с.
2. Автоматизация систем вентиляции и кондиционирования воздуха // Е.С. Бондарь, А.С. Гордиенко, В.А. Михайлов, Г.В. Нимич.- К.: Аванпост-Прим, 2005.- 560 с.

ТОКСИЧНЫЕ ВЕЩЕСТВА В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В текстильной промышленности в технологических процессах стали использовать новые синтетические материалы и ткани со специальными видами отделок – ветростойкой, несминаемой, водоотталкивающей, огнестойкой. Существует более двух тысяч разных видов химических веществ, которые постоянно используются в технологиях текстильной промышленности. Тяжёлые металлы являются одними из самых распространённых компонентов окрашивающих добавок.

Ткани, которые используются при производстве несминаемой одежды, могут выделять формальдегид. Он используется при отделке тканей, для быстрого и устойчивого окрашивания. Использование хлорорганических веществ, отбеливание, обезжиривание, с помощью трихлорэтилена иногда приводит к образованию диоксинов. Они токсичны даже в малых концентрациях, устойчивы к химическому и биологическому разложению. Все перечисленные соединения, проникая в организм ингаляционным путём, вызывают преимущественно поражение органов дыхания.

При производстве текстильных материалов с использованием высокотоксичных химических веществ в тканях с натуральными волокнами льна, хлопка и др., невозможно получить экологически чистую одежду.

Стоимость и спрос на одежду определяется не только внешним видом и удобством, но и количеством летучих химических вредных веществ, наличие которых обусловлено применением текстильно-вспомогательных веществ в процессе производства.

Для улучшения условий труда и экологической обстановки производственные помещения должны иметь эффективные системы кондиционирования, общеобменной и вытяжной вентиляции.

В значительной степени могут улучшить условия труда, защитить работающих от вредных химических веществ и индивидуальные средства защиты с использованием углеродных материалов.

Таким образом, в настоящей статье выявлены основные токсичные химические вещества в текстильной промышленности, их действие на работающих и предложены меры защиты от них.

Целью настоящей работы является выявление наиболее распространённых и опасных химических веществ в технологических процессах текстильной промышленности.

Всё чаще в технологических процессах стали использовать новые синтетические материалы, дублированные и нетканые материалы, а также ткани со специальными видами отделки – ветростойкой, несминаемой, водоотталкивающей, огнестойкой. Существует более двух тысяч разных видов химических веществ, которые постоянно используются в технологиях текстильной промышленности.

Окрашивающие вещества, например, называются «волокно реактивными», поскольку они связываются с молекулами волокна и ткани не выцветают. Это значит, что химическая составляющая присутствует в одежде. Многие красители содержат целый ряд токсичных химикатов. Тяжёлые металлы являются одними из самых распространённых компонентов окрашивающих добавок.

В процессе отделки текстильных материалов применяются высокотемпературные режимы с повышенной влажностью и интенсивным действием химических веществ, выделяемых в рабочую зону. Высокотемпературные режимы, особенно в синтетических волокнах, приводят к деструкции материалов, а поэтому и более быстрому воздействию опасных химических соединений.

При острых интоксикациях тяжесть поражения определяется не только концентрацией химических веществ в воздухе и продолжительностью их действия, но и степенью растворимости в воде. Легко растворимые в воде (хлор, аммиак, сернистый газ) действуют сразу после контакта с ними на слизистые оболочки верхних дыхательных путей, трахеи и крупных бронхов. Вещества трудно или почти нерастворимые в воде поражают преимущественно глубокие отделы органов дыхания.

Диоксины вызывают нарушение работы сердечнососудистой системы, изменение в составе крови, кожные заболевания, потерю зрения, слуха, заболевания раком.

Оценка безопасности волокон и тканей для здоровья людей должна осуществляться по результатам комплексных испытаний, включающих санитарно-химические, с оценкой общетоксического, местно-раздражающего действия. Количество химических веществ, выделяющихся из материалов, не должно превышать предельно допустимого количества, установленного гигиеническими нормативами. При производстве текстильных материалов с использованием высокотоксичных хими-

ческих веществ в тканях с натуральными волокнами льна, хлопка и др., невозможно получить экологически чистую одежду.

Стоимость и спрос на одежду определяется не только внешним видом и удобством, но и количеством летучих химических вредных веществ, наличие которых обусловлено применением текстильно-вспомогательных веществ в процессе производства.

В качестве устройств для удаления химических веществ, пыли используются вытяжные шкафы, отсасывающие панели, кожухи-воздухозаборники, аспирационные укрытия. Рациональная конструкция таких устройств обеспечивает высокую эффективность систем местной вытяжной вентиляции. Участки отделки с тепловой обработкой следует оборудовать местными отсосами в виде вытяжных зонтов или щелевых отсосов. С помощью местной приточной вентиляции в рабочую зону, которая подвергается интенсивному воздействию повышенной температуры, влажности, химических веществ, необходимо подавать чистый наружный воздух, чтобы обеспечить нормативные параметры микроклимата и предельно-допустимые параметры вредных веществ в рабочей зоне. В системах общеобменной вентиляции приточный воздух необходимо также подавать в нижнюю рабочую зону, а удалять из верхней.

Рабочие могут подвергаться воздействию токсичной пыли при раскрое ткани, при отделке, окраске изделий.

Наибольшую пожаро- и взрывоопасность при переработке синтетических волокон представляет взвесь в воздухе пыли полимеров и осыпи волокна. Для удаления пыли используют системы вытяжной вентиляции.

Для предотвращения зависания пыли и волокон при проектировании систем вентиляции следует максимально ограничить повороты и изгибы воздуховодов, особенно под острым углом, спуски и подъёмы, периодически производить их очистку. Применение эффективных систем вентиляции и кондиционирования воздуха в текстильной промышленности позволит значительно улучшить условия труда, экологическую обстановку и пожарную безопасность.

Особо необходимо отметить, что в значительной степени могут улучшить условия труда, защитить работающих от вредных химических веществ и индивидуальные средства защиты с использованием углеродных материалов. Углеродные волокна выпускаются в США, Великобритании, Японии и в Республике Беларусь на «Химволокно» (г. Светлогорск). Достоинство углеродных волокнистых материалов заключается в

сочетании высокой прочности, химической и термической стойкости, больших сорбционных возможностей и низкой плотности. Их применяют для фильтрации агрессивных сред, очистки газов, изготовлении защитных костюмов, с успехом используют в виде повязок, тампонов и дренажей при лечении открытых ран и ожогов, для очистки крови и других биологических жидкостей как лекарственное средство при отравлениях. Сорбционно-активные углеродные ткани, нетканые материалы, порошок можно использовать в качестве фильтров для респираторов и противогазов, а также в качестве адсорбентов высокотоксичных химических веществ. По сравнению с активированным углем углеродные материалы значительно эффективнее защищают органы дыхания от паров растворителей и других газообразных химических веществ. Эти материалы можно использовать при создании одежды и защитных элементов спецодежды не только от химических ядовитых веществ, но и для защиты от электромагнитных, электрических полей и высоких температур. Например, в России разработаны газодымозащитные комплекты ГДЗК-У. Они просты и удобны при эксплуатации и обеспечивают защиту органов дыхания на уровне фильтрующего противогаза марки М. Создание таких средств индивидуальной защиты органов дыхания с использованием углеродных нетканых материалов простейшего типа – респираторы позволят улучшить условия труда на промышленных предприятиях.

Таким образом, в настоящей статье выявлены основные токсичные химические вещества в текстильной промышленности, их действие на работающих и предложены меры защиты от них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павутницкий В.В., Бузик С., Галлиулина И.И. Тез. докл. научно-техн. конф. Новое в технике и технологии текст. производства. Иваново, 1990.
2. ГН 9-106 РБ 98. Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе рабочей зоны. – Введ. 1998-07-01. – Минск : Министерство архитектуры и строительства Республики Беларусь, 1998. – 13 с.

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук,
И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
И.Г. Сухорукова, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

СОВРЕМЕННЫЕ ПОДХОДЫ К ИНФОРМАТИЗАЦИИ СИСТЕМ КОНТРОЛЯ УПРАВЛЕНИЯ

Термин Индустрия 4.0 придумали немецкие промышленники к Ганноверской ярмарке в 2011 году. Тогда они заявили о том, что сейчас начинается четвертая промышленная революция, в которой Германия должна сыграть ведущую роль через усиленную интеграцию «киберфизических систем», или CPS, в заводские процессы. Для ускорения интернетизация заводских машин и станков была разработана стратегия развития промышленности «Платформа Индустрии 4.0» и государственная программа «Промышленность 4.0».

К 2030 году Германии планирует полностью перейти на систему интернетизированной промышленности. Немецкое правительство инвестирует в эту область около 200 миллионов евро.

Аналогичные программы также запущены в Нидерландах, Франции, Великобритании, Италии, Бельгии и других странах. В США в 2012 году была создана некоммерческая Коалиция лидеров умного производства. В нее входят промышленники, поставщики, ИТ-компании, госведомства, университеты и лаборатории. Цель организации – создать открытую умную платформу для промышленных ИТ-приложений

В 2014 году компании General Electric, AT&T, Cisco, IBM и Intel создали Консорциум промышленного интернета (Industrial Internet Consortium). Сегодня в него входят 170 организаций. Цель некоммерческого объединения – устранение барьеров между различными технологиями для того, чтобы обеспечить максимальный доступ к большим данным и усовершенствовать интеграцию физической и цифровой среды. Основные тезисы «Индустрии 4.0»:

Новые тренды автоматизации, которые ощущаются в Беларуси. Переход на новые стандарты сетевого обмена информации. Беспроводные сети. Ethernet все больше проникает на полевой уровень. Повышенное внимание к безопасности информации как на полевом и на офисном уровне. Интеллектуальные приборы становятся обыденным делом (автокалибровка, дублирование информации при передаче, удаленное изменение характеристики). Все больше устройств полевого уровня имеют встроенные

web-server. Построение систем распределенного сбора технологической информации с минимальным использованием аналоговых интерфейсов. Силовая аппаратура управления электродвигателями все больше становится интеллектуальной. Уход от специализированных языков программирования станками в сторону IEC 61131-3 (последняя редакция 2012).

Динамика временных рядов в цифровой фильтрации может быть обнаружена критерием серий или критерием Вальда – Вольфовица (ВВ) [1]. Данный критерий относится к непараметрическим и широко используется в биологических, физических, социальных и экономических исследованиях. В работе [2] были проведены исследования использования ВВ с целью оптимизации его работы, а в [3] выполнена апробация на промышленном логическом контроллере.

Одним из актуальных вопросов является работа принципа адаптации при условии не гауссовского распределения шумов на входе фильтра. В метрологической практике при анализе работы измерительных приборов используют ограниченный ряд стандартных аппроксимирующих функций распределения [4]: нормальную, равномерную, треугольную, арксинусоидальную, экспоненциальную и Рэлея.

Математическое моделирование производилось в Matlab. При постановке математического эксперимента случайные данные выбранных распределений генерировались таким образом, чтобы их мощности на фиксированном периоде времени отличались не более чем на 1%.

Помехи смешивались с гармоническим сигналом (ГС) с частотами от 0 до 0,03 Гц и пропускались через фильтры. Соотношение между амплитудой полезного сигнала и величиной дисперсии помехи не ниже 10 по нормальному распределению. В качестве фильтров анализировался фильтр бегущего среднего и медианной выборкой [1] с длиной от 3 до 7 и цифровые фильтры 1–3 порядков, фильтр Баттерворта. Производилась оценка влияния эффекта квантования сигнала по уровню на параметры критерия серий.

$$\mu_1 = \frac{2N^+N^-}{N} + 1; \quad (1)$$

$$\sigma^2 = \frac{2N^+N^-(2N^+N^- - N)}{N^2(N - 1)}; \quad (2)$$

$$\gamma = \gamma_1 = \exp\left(-\frac{(r - \mu)^2}{K\sigma^2}\right); \quad \gamma = \gamma_2 = \frac{r}{\mu}, \quad (3)$$

где N^+ , N^- – количество положительных и отрицательных разниц до и после фильтра; K – коэффициент сжатия-растяжения вероятности статистической независимости.

Выбор коэффициента сжатия-растяжения вероятности статистической независимости значения K зависит от структуры адаптации и той гипотезы (стационарный процесс или нестационарный), которая в данный момент интересует. Увеличение K склоняет γ_1 в сторону гипотезы стационарности, а уменьшение – нестационарности. Путем изменения K можно реализовать триггерную структуру с зоной нечувствительности для уменьшения зависимости от шума γ_1 .

При одинаковом входном сигнале фильтры по разному формируют серии и их показатели. Даже близкие по принципу работы МФ и БС дают разную картину. Цифровые фильтры имеют более узкий диапазон частот, при котором можно говорить о стабильном определении динамики ввиду большей зависимости фазы от частоты. БС и МФ имеют больший диапазон детектирования динамики, но хуже сглаживают. Возможен вариант построения наблюдателя слежения за динамикой для своевременной перенастройки фильтра основного канала. Для этого можно использовать и ФНЧ с автоподстраиваемой в зависимости от динамики малой постоянной времени по сравнению с основным каналом. Данный подход вместе с изменением K , как было указано выше, скорее всего окажется более выигрышным, чем поиск зависимости между γ_1 , γ_2 , μ , r , σ и s динамикой тренда.

Производилась оценка корреляции между γ_1 , γ_2 , μ , r , σ и s . Коэффициент корреляции (КК) выше между s и γ_1 , μ , σ в среднем на четверть чем между γ_2 , r и s . При этом для МФ и БС КК при частотах 10^{-4} начинает быстро подниматься и остается на одном уровне до 10^{-2} , а затем резко возрастает, когда количество серий r сдвигается ближе к нулю, чем к значению $N/2$. Если длина БС на среднем диапазоне частот незначительно влияет на корреляцию, то при больших частотах при некоторой длине БС коэффициент корреляции достигает максимума для μ и σ , а затем начинает падать, тогда как для остальных параметров КК начинает резко расти. Для ФНЧ при частотах 10^{-4} в зависимости КК от постоянной времени фильтра имеется пологий максимум. По мере роста частоты максимум становится резким и смещается в сторону малых постоянных времен. На больших частотах КК для γ_2 , r становятся выше, чем для остальных параметров.

Для трендов r на среднем значении частот для ФНЧ, где параметр колеблется в широком диапазоне, выполнено разложение в ряд Фурье. Основная гармоника больше по амплитуде остальных, однако вторая и последующие имеют сравнимое с ней значение, что говорит о нелинейности преобразования. В целом тренд r для ФНЧ при некоторых частотах напоминает модуль гармонического сигнала.

При прохождении через квантователь по уровню критерий стационарности γ_1 и γ_2 сдвигается в сторону 1 со снижением амплитуды вариации, его зависимость от динамики уменьшается. Тренд r смещается в сторону $N/2$, снижает амплитуду и меньше реагирует на характеристику шума. Тренды μ и σ также очищаются от шума, но увеличивают амплитуду, становятся более подобны на модуль гармонического сигнала. Случайные процессы с экспоненциальным распределением ввиду больших отклонений менее подвержены влиянию квантования.

Критерий серий показал слабую зависимость от распространенных распределений шумов в радиоэлектронике. Ненулевое математическое ожидание шума оказывает воздействие на параметры распределение серий. Ввиду подверженности основных показателей серий влиянию шума адаптацию лучше строить на основании триггерных схем, которые были предложены выше. В условиях работы с малым количеством разрядов АЦП на диапазоне шума лучше использовать μ или σ для адаптации фильтров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Айвазян С. А., Енюков И. С., Мешалкин Л. Д. Прикладная статистика: Основы моделирования и первичная обработка данных. – М.: Финансы и статистика, 1983. 471 с.
2. Гринюк Д. А., Оробей И. О., Сухорукова И. Г. Эффективность работы адаптации фильтра на критерии серий // Труды БГТУ. Физ.-мат. науки и информатика. 2011. № 6: С. 107–111.
3. Гринюк Д. А., Оробей И. О., Сухорукова И. Г. Адаптация критерия серий к применению в управлении технологическими процессами // Труды БГТУ. Физ.-мат. науки и информ. 2014. № 6: С. 92–95.
4. Басов В. Г. Информационно-измерительные системы. Основы проектирования. В 3 ч. Ч. 2. Минск: БГУИР, 2007. 78 с.

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;
И.Г. Сухорукова, ст. преп.;
Н.М. Олиферович, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

АЛГОРИТМ АКТИВНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ ОБЪЕКТОВ НАБЛЮДЕНИЯ

Большинство технологических объектов управления, особенно связанных с процессами тепло- и массообмена, изменяют свои свойства в процессе эксплуатации. Это обусловлено как распределенностью параметров температуры и концентрации, так и нелинейными свойствами этих процессов. Особенно это касается объектов с широким диапазоном регулирования. Такими объектами, к примеру, являются системы поддержания климата в жилых и административных зданиях, весьма популярные на сегодняшний день. Коэффициенты эквивалентных передаточных функций по каналам стабилизации могут изменять значения на порядок. Найти в данных условиях робастные настройки регулятора, которые обеспечат приемлемое качество переходного процесса, практически невозможно. Для поддержания стабильности технологических режимов требуется одновременно с регулированием проводить идентификацию параметров объекта управления. Организация периодических активных экспериментов сопряжена с большими экономическими затратами. В то время пассивные эксперименты на основании корреляционного анализа не всегда позволяют обеспечить определение передаточных функций объекта с приемлемой точностью ввиду влияния метрологических свойств каналов информации. Кроме того, они не пригодны для относительно быстрых изменений объектов управления.

На практике широкую популярность нашли системы идентификации реального времени на основе постоянной генерации по каналу управления (или задания) ступенчатого сигнала, который имитирует проведение активного эксперимента. Однако следует учитывать, что данный подход сопряжен с рядом проблем. Реальная разрядность промышленных контроллеров находится в районе 12-bit, а часто и 10-bit, с другой стороны, технологический регламент не допускает существенных колебаний технологических параметров. Поэтому такая идентификация может приводить к большим погрешностям.

С целью определения динамических характеристик технологических процессов предлагается воздействовать на объект смесью гармони-

ческих сигналов, выбранных таким образом, чтобы они находились в области значительных изменений амплитудно-частотных характеристик (АЧХ), и в то же время вторичные гармоники, которые образуются при прохождении сигнала через выходной цифро-аналоговый и входной аналогово-цифровой преобразователи, по минимуму попадали в спектр других гармонических сигналов. Выделение сигнала предполагается производить путем квадратурной демодуляции [1].

Математический эксперимент. С целью сравнения возможностей определения в реальном времени динамики технологических объектов в условиях ограничения на количество разрядов на выходе проведено математическое моделирование в Matlab гармонической (ГИ) и меандровой (МИ) идентификации. В качестве объекта был выбран апериодический объект третьего порядка с постоянными временами 150; 50; 16,7 с.

Для данного объекта были найдены настройки пропорционально-интегрального регулятора с использованием минимизации критерия [2] с расчетом на отсутствие колебательности переходного процесса.

При выборе контрольных гармоник (КГ) руководствовались диапазоном частотной характеристики, при котором происходят максимальные изменения коэффициента передачи частотной характеристики объекта. Частота меандрового сигнала была выбрана из условия выхода объекта на стационарное состояние с погрешностью не выше 0,5% и составила 0,2604 мГц. Амплитуды КГ подбирались таким образом, чтобы на выходе путем перерасчета получались одинаковые значения, исходя из коэффициентов передачи по АЧХ объекта. Отдельно проводилось моделирование при уменьшении общего коэффициента на 0,5 (ГИ05). Выполнялся отдельный анализ возможности идентификации объекта при отсутствии обратной связи и с обратной связью, при добавлении тестового сигнала (ТС) после регулятора либо по каналу задания (SP) (рис. 1).

Уровень квантователя (разница между соседними значениями) менялся синхронно на входе и на выходе с выбором точек по логорифмической зависимости от минимальных значений до 0,514, т. е. немного больше уровня половины МС. Моделирование ГИ и МИ осуществлялась при одном уровне квантователя в рамках одной модели Simulink для обеспечения одинаковой точности. Моделирование проводилось на промежутке, достаточном для выхода сигналов квадратурных демодуляторов на стационарное значение. Амплитуда и фаза сигналов определялись как среднее значение последних 1000 точек. Также выполнялась оценка дисперсии значений.

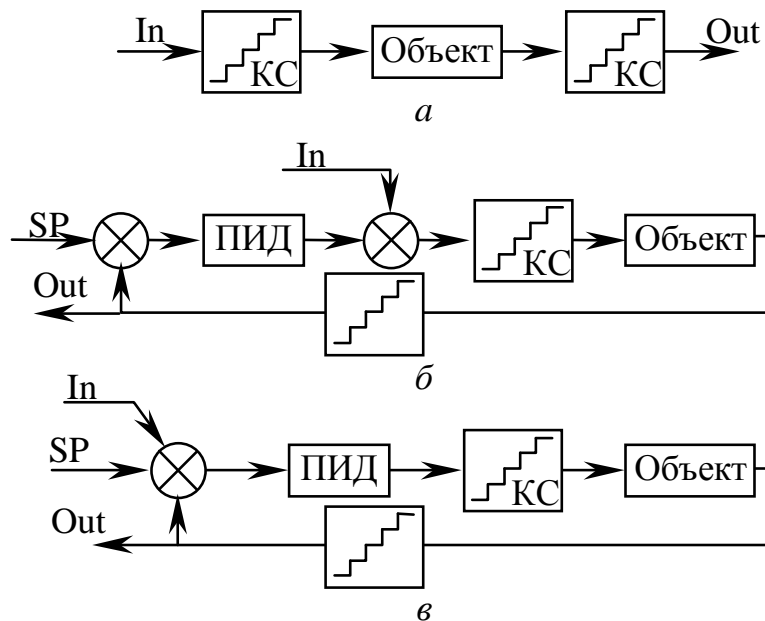


Рисунок 1 – Структуры моделирования: а – при отсутствии обратной связи (S1); б – с обратной связью, при подаче ТС после регулятора (S2); в – с обратной связью, при подаче ТС по каналу задания (S3); In – точка приложения ТС; Out – выходной сигнал для анализа

Результаты (табл. 1) оценивались по отношению к амплитуде (фазе) гармоники, полученной из линейной структуры. В таблицах значение 0,514 говорит о том, что точность в 0,5% обеспечивалась на всем диапазоне исследований. Таблица для дисперсии амплитуды не приводится, поскольку во всех случаях и для всех гармоник отличия от линейной системы не превышали 0,5%.

Анализ результатов показывает, что предложенный способ ГИ имеет большую точность в определении динамики в режиме реального времени. Из всех структур наилучшую точность демонстрирует вариант идентификации без обратной связи S1. Наихудшие показатели – в случае воздействия на объект по каналу задания. Наличие обратной связи существенно влияет на форму сигналов, которые поступают на вход контроллера для анализа. Если для структуры S1 выход мало отличается от фрагмента, показанного на рис. 6 (только высокочастотные составляющие теряют амплитуду больше, чем низкочастотные), то S2 вносит значительные изменения в форму сигнала (рис. 8) и затрудняет анализ. Наибольшее уменьшение мощности отклонения выходного сигнала происходит в S2 вследствие его подавления обратной связью с регулятором.

Таблица 1 – Максимальный уровень квантования для обеспечения точности 0,5% по амплитуде

Тип	КГ1	КГ2	КГ3	КГ4
ГИ – S1	0,514	0,514	0,514	0,514
ГИ – S2	0,514	0,514	0,514	0,514
ГИ – S3	0,514	0,514	0,514	0,256
ГИ05 – S1	0,514	0,514	0,384	0,256
ГИ05 – S2	0,514	0,514	0,514	0,514
ГИ05 – S3	0,514	0,384	0,384	0,384
МИ – S1	0,008	0,008	0,256	0
МИ – S2	0,032	0,096	0,096	0,064
МИ – S3	0,514	0,192	0,384	0,064

Для МИ можно повысить точность идентификации путем увеличения количества определяемых гармоник. МИ показывает лучшие результаты при работе по структуре S3. Наибольшие проблемы МИ проявляются в определении высокочастотной АЧХ объекта. В зависимости от особенностей объекта и настроек регулятора результаты могут изменяться. Следует отметить, что погрешность в определении гармоник во втором знаке начинается с уровня 0,05 квантования при МИ, что может быть приемлемо для ряда прикладных задач.

1. Результаты эксперимента показали, что ГИ обладает большим потенциалом по сравнению с МИ. Даже в случае уменьшения мощности КГ метод сохраняет хорошую способность к идентификации.

2. Использование узкополосных фильтров квадратурной демодуляции дает возможность существенно уменьшить погрешности, которые вносит квантование. Такой подход также позволяет значительно снизить влияние шумов, которые всегда присутствуют в измерительном тракте на технологических объектах.

Раздельная генерация гармоник с индивидуальным изменением амплитуды обеспечивает точность определения частотной характеристики объекта на более широком диапазоне регулирования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Макс Ж. Методы и техника обработки сигналов при физических измерениях. В 2 т. Т. 2. М.: Мир, 1983. 256 с.

2. Сухорукова И. Г., Гринюк Д. А., Оробей И. О. Модификация интегральных критериев для повышения запаса по устойчивости // Труды БГТУ. 2012. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 118–121.

Е.В. Дубоделова, ст. преп., канд. техн. наук;
И.М. Грошев, доц., канд. техн. наук;
Ю.В. Толстик, гл. специалист; Л.Ю. Дубовская, доц., канд. техн. наук;
И.П. Деревяго, доц., канд. экон. наук, зав. отделом
(БГТУ, ВГТУ, ОАО «Банк развития Республики Беларусь», БГАИ,
ГНУ «НИЭИ Министерства экономики РБ», г. Минск г. Витебск)

ОПЫТ И ПРОБЛЕМЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МЕЖДУНАРОДНЫХ СТАНДАРТОВ В ОБЛАСТИ КАЧЕСТВА ЛИСТОВЫХ ДРЕВЕСНЫХ МАТЕРИАЛОВ

В настоящее время на Евразийском континенте сфера производства листовых древесных материалов, основанной на переработке древесных отходов, (древесные плиты и фанера) интенсивно развивается. В странах Евросоюза (ЕС) по данным FAO forecast в 2014 и 2015 гг. наблюдался рост видимого потребления данной продукции с 0,3% до 4,1% при сохранении объемов ее производства. В структуре потребления наибольшую долю занимают древесноволокнистые плиты (далее ДВП) – 47,5%. При этом на долю древесностружечных плит (ДСП) приходится 41,8%, фанеру – 10,7%. Это привело к ожидаемому росту импорта листовых древесных материалов странами ЕС на величину до 1,5%, что позволило укрепить позиции стран региона СНГ на европейском рынке.

Производство листовых древесных материалов в странах региона СНГ закономерно сконцентрировано в странах с богатым лесным фондом, таких как Россия, Беларусь и Украина. Среди рассматриваемых видов этих материалов фанера является наиболее экспортно-ориентированной, т.к. более 80% изготовленной продукции реализуется за рубеж. На долю России приходится 90% производства фанеры, Украины – 6,3%, Беларуси – 3%. Производство ДСП сконцентрировано в таких странах региона СНГ как Россия (73%), Украина (17,9%), Беларусь (8,9%) и Узбекистан (менее 1%). При этом темпы производства и потребления ДСП по данным ИТС, исключая ориентированные стружечные плиты, как в России, так и Украине ежегодно снижаются на величину от 0,5 до 4,9%. Период с 2013 по 2015 гг. отмечается ростом производства ДВП до порядка 440 млн. м² за счет увеличения выпуска МДФ в России и Беларуси. В целом в регионе СНГ производство ДВП в основном осуществляет Россия, Беларусь, Азербайджан и Казахстан. В Республике Беларусь за счет крупных инвестиционных проектов в деревообрабатывающую отрасль (около 2 млрд. евро) в период с 2007 по 2015 гг. произ-

водство ДСП выросло с 308,0 до 1233,0 тыс. усл. м³, ДВП - с 36,4 до 56,2 млн. усл. м², фанеры - с 150,8 до 185,8 тыс. м³. При этом потоки экспорта ДСП возросли с 132,1 до 500,8 тыс. усл. м³, ДВП с 35,9 до 41,8 млн. усл. м², фанеры с 135,2 до 137,2 тыс. м³.

Таким образом, тенденции потребления данного вида продукции создают благоприятные условия для дальнейшего развития отрасли в РБ. В то же время, интеграция Белоруссии в торгово-экономические отношения мирового сообщества согласно Соглашения по техническим барьерам в торговле Всемирной торговой организации требует приоритетного применения международных стандартов. В связи с этим, в национальной системе технического нормирования и стандартизации Республики Беларусь предусмотрены способы применения международных и европейских стандартов. Анализ международных стандартов в области производства листовых древесных материалов показал, что в большинстве своем они требуют модификации и не могут обеспечить идентичной степени соответствия. Особенно это касается стандартов на методы производственного контроля указанной продукции. Необходимость проведения модификации на стадии введения в действие стандарта нельзя сразу однозначно установить. Это связано со следующими проблемами при их применении:

1. Перевод. Он не всегда точно отражает смысл и значение изложенного текста, и зачастую сложен для восприятия.

2. Применяемое для проведения испытаний оборудование. Описанное в стандарте оборудование является импортным, и, как следствие, требуется его закупка. Это не всегда может осуществимо не только с точки зрения стоимости такого оборудования, но и с точки зрения его уникальности для условий Республики Беларусь. Второй аспект требует проведения достаточно длительных процедур установления метрологических характеристик средств измерений - утверждения типа средств измерений с последующим внесением в «Перечень средств измерений, допущенных к применению в Республики Беларусь» или метрологической аттестации с получением соответствующего свидетельства.

3. Предоставление результатов испытаний и условия их проведения. Требования к точности методов не всегда могут быть реализованы применяемыми средствами измерений. Также зачастую требуется разработка и документальное оформление методик выполнения измерений и расчета неопределенностей, что не всегда может быть осуществимо специалистами предприятий-производителей продукции.

4. Ссылки на другие стандарты. Часто в стандарте казаны ссылки на другие, международные стандарты. Это создает наибольшие проблемы, так как автоматически влечет за собой вопросы согласно п.1-3.

В целом, распределение количества международных стандартов на листовые древесные материалы, действующих на территории РБ, выглядит следующим образом:

- общие требования к древесным плитам установлены в 4 стандартах;
- требования к фанере установлены в 5 стандартах;
- требования к древесно-волокну и древесно-стружечным плитам установлены в 12 стандартах;
- требования к прочим древесным плитам установлены в 4 стандартах.

В каждом из стандартов приведены нормативные ссылки на другие международные стандарты, которые необходимы для их применения. Так, в СТБ EN 300 «Плиты древесностружечные. Определение и классификация» указано 28 ссылок на стандарты, из которых гармонизированы только 7. В СТБ EN 717-1 «Плиты древесные. Определение выделения формальдегида. Часть 1. Метод определения выделения формальдегида с использованием испытательной камеры» указан 1 стандарт, который не принят в РБ. В СТБ EN 717-2 «Плиты древесные. Определение выделения формальдегида. Часть 2. Метод определения выделения формальдегида методом газового анализа» указаны 2 ссылки на стандарты, который не принят в РБ. В СТБ EN 622-5 «Плиты древесноволокнистые. Технические требования. Часть 5. Требования к плитам, изготовленным по сухому методу (MDF)» указано 19 ссылок на стандарты, из которых гармонизированы только 2. В СТБ EN 622-5 «Плиты древесноволокнистые. Технические требования. Часть 2. Требования к твердым плитам» указано 14 ссылок на стандарты, из которых гармонизирован 1. Стоимость покупки стандарта составляет 18–25 у. е., а стоимость перевода и регистрации около 200 у. е. Таким образом, применение таких стандартов затруднительно, в том числе и с экономической точки зрения. Решением данной проблемы могло послужить государственное регулирование, определяющее внедрение международных стандартов.

По нашему мнению, особое внимание при определении степени соответствия международных стандартов необходимо уделять поиску взаимосвязанных неэквивалентных стандартов, в том числе и региональных. Так, ЕАСС (пр. №44 от 14.11.2013 г.) рекомендует в качестве регионального стандарта ГОСТ 32304 «Ламинированные напольные по-

крытия на основе древесно-волоконистых плит сухого способа производства». В разделе 8 данного документа «Методы контроля» п. 8.6 для определения устойчивости покрытия к истиранию рекомендовано использовать ГОСТ 27820 «Детали и изделия из древесины и древесных материалов. Метод определения стойкости защитно-декоративных покрытий к истиранию». При этом классы истираемости ламинированных напольных покрытий необходимо присваивать по СТБ EN 13329 «Покрытия напольные ламинированные. Элементы с поверхностным слоем на основе аминопластичных термоотверждающих смол. Технические условия». Это неосуществимо, так как СТБ EN 13329 и ГОСТ 27820 совершенно по-разному трактуют определение данного показателя, и результаты испытаний не совпадают. Объяснить этот факт можно тем, что белорусская сторона не участвовала в разработке большинства региональных стандартов (ГОСТ 32304, ГОСТ 8904, ГОСТ 17 743, ГОСТ 32 309), рекомендованных ЕАСС, несмотря на то, что является заинтересованной стороной и полноценным членом МГС. В связи с этим, по нашему мнению, необходимы дополнительные соглашения между странами-участниками МГС и проведение работ в РБ в направлении гармонизации региональных и национальных стандартов в целях обеспечения соответствия европейским требованиям выпускаемой продукции. В настоящее время предприятия Республики Беларусь по выпуску листовых древесных материалов, только частично решили эту проблему путем разработки технических условий, основанных на требованиях европейских норм.

Таким образом, для преодоления барьеров в торговле и решения проблем, затрудняющих применение международных и европейских стандартов в отрасли производства листовых древесных материалов, можно предложить следующие мероприятия, которые возможно реализовать на государственном уровне:

1. При принятии международного стандарта необходимо осуществлять аутентичный перевод и более полную экспертизу специалистами отрасли производства продукции не только непосредственно внедряемого стандарта, но и всех взаимосвязанных с ним.

2. Проводить на стадии оценки возможности принятия международного стандарта в качестве национального и/или регионального апробацию методик контроля качества продукции и обработки полученных результатов в аккредитованных испытательных лабораториях заинтересованных производителей продукции.

А.Р. Цыганов, академик (БГТУ, г. Минск);
 А.С. Панасюгин к-т хим. наук (БНТУ, г. Минск)
 Н.Н. Воротников (ООО «ДИВ Юнион»)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОТЛА УТИЛИЗАТОРА «РЕЗУСТ-4»

В «НИИЛОГАЗ» БНТУ различными методами проведены исследования по определению количественного и качественного состава газовых выбросов, образующихся при эксплуатации экспериментального газогенераторного водогрейного котла, работающего на твердом топливе «Резуст-4» мощностью 100 кВт.

Анализ выполняли по методикам, опубликованных в следующих нормативных документах «Сборник методик по определению концентраций, «Сборник методик выполнения измерений, допущенных к применению в деятельности лабораторий экологического контроля предприятий и организаций Республики Беларусь. (ЧАСТИ 1,2 и 3)» Минск, БелНИЦ «Экология», 1997 г и др.

Таблица 1 - Нормы выбросов при сжигании топлива для котельных установок, введенных в эксплуатацию после 01.07.2006г. (СТБ 1626.1-2006)

№, п.п.	Показатель	Норма выброса, мг/м ³
1.	Углерода оксид	7 500
2.	Азота оксидов	750
3.	Серы оксидов	Не нормируется

На всех режимах эксплуатации экспериментального газогенераторного водогрейного котла, при работе на различных видах твердого топлива «Резуст-04» мощностью 100 кВт температура на входе в котел-утилизатор составила 870-990 °С, на выходе достигала 1000-1170 °С.

В таблице 2 представлен количественный и качественный состав газовых выбросов, образующихся при эксплуатации экспериментального газогенераторного водогрейного котла для различных видов твердого топлива «Резуст-04» мощностью 100 кВт при работе в штатном режиме.

Таким образом, можно констатировать, что при работе в штатном режиме экспериментального газогенераторного водогрейного котла «Резуст-04» мощностью 100 кВт соблюдаются требования, предъявляемые для котельных установок, введенных в эксплуатацию после 01.07.2006г. (СТБ 1626.1-2006).

Таблица 2 - Количественный и качественный состав газовых выбросов, образующихся при эксплуатации экспериментального газогенераторного водогрейного котла «Резуст-04» мощностью 100 кВт при работе в штатном режиме

№, п.п.	Вид топлива	Показатель	Значения в долях ПДК на границе ССЗ 50м
1.	Опилки	углерода оксид	0,07
		азота оксидов	0,01
		серы оксидов	0,76
2.	Лигнин	углерода оксид	0,08
		азота оксидов	0,07
		серы оксидов	0,78
3.	Аспирационная пыль	углерода оксид	0,07
		азота оксидов	0,03
		серы оксидов	0,62
4.	Иловый осадок	углерода оксид	0,07
		азота оксидов	0,04
		серы оксидов	0,63

Однако при размещении на конкретных предприятиях систем данного типа так же необходимо принимать во внимание фоновые концентрации, специфику производства рядом расположенных организаций, особенности жилой застройки и рельеф прилегающих территорий.

УДК 502.3:62

Е.Т. Тимонова, И.Ю. Семенчукова, А.В. Гречаников
(ВГТУ, г. Витебск)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ В ПРОЦЕССЕ ПОВЫШЕНИЯ КВАЛИФИКАЦИИ ПРЕПОДАВАТЕЛЕЙ

Сложившаяся в мире сложная экологическая обстановка и низкий уровень экологического сознания населения диктуют необходимость более настойчивого совершенствования экологического образования и просвещения. В связи с этим актуальной проблемой образования становится организация такого педагогического процесса, который бы не только служил основой расширения системы знаний об окружающем мире, но и способствовал коррекции мировоззрения, перестройке сознания через развитие культуры личности эгоцентрической направленности.

Базовым условием преодоления экологических проблем глобального и регионального характера является формирование будущих специалистов, способных найти и компетентно реализовать пути оптимизации природопользования на основе принципов устойчивого развития.

Экологизация образования требует определенной подготовки преподавателей.

В целях совершенствования экологического образования в университетах Беларуси, России и Украины с 2014 года осуществляется совместный проект TEMPUS, поддерживаемый университетами-партнерами из стран Европейского Союза. Витебский государственный технологический университет является участником международного проекта программы TEMPUS EcoBRU «Экологическое образование для Беларуси, России и Украины» [1].

Общими целями проекта являются:

- развитие, распространение и применение действенных научно-обоснованных знаний об экологических взаимосвязях и охране окружающей среды в Беларуси, России, Украине;
- поддержка национальными правительствами Беларуси, России, Украины интеграции и реализации современного экологического образования в контексте многоуровневой системы образования;
- поддержка системы непрерывного образования в Беларуси, России, Украине;
- повышение экологической грамотности и формирование поведения, не наносящего ущерба окружающей среде в Беларуси, России, Украине.

В течение первого года осуществления проекта был проведен анализ существующих учебных планов в сфере общего и профессионального образования. Анализ показал, что основной упор в преподавании экологических дисциплин делается на теоретическую подготовку учащихся. Рассмотренные учебные планы содержат крайне малое количество практических занятий. Их количество достигает всего 5-12% от общего объема часов. Это подтвердило слабую практико-ориентированность профессионального образования в данной области.

На базе проведенных исследований и полученных результатов университетами-партнерами по проекту TEMPUS EcoBRU разработаны концепции курсов повышения квалификации для учителей, преподавателей УВО, УССО и УПТО, обозначены их цели и задачи, содержание, методика, объем, длительность и формы контроля знаний. В качестве приоритетного направления принято формирование практико-ориентированной компетентности будущих специалистов в сфере взаимодействия их профессиональной деятельности с окружающей средой [1,2].

Группой университетов-партнеров из Беларуси в составе Витебского государственного технологического университета, Гомельского государственного университета им. Ф. Скорины и Полесского государственного университета под руководством преподавателей УО «ВГТУ» разработаны учебные программы курсов повышения квалификации по следующим направлениям:

- «Экологическое образование как базовая составляющая биосферосовместимой деятельности работников техносферы»;
- «Совершенствование экологического образования на основе практико-ориентированного подхода».

В 2015 году разработанные программы прошли процесс согласования с заказчиком в лице УО «Витебский областной учебно-методический центр профессионального образования» и УО «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова».

В основу программ для дистанционной формы обучения был заложен модульный принцип. Содержание каждого модуля отвечает в той или иной степени потребностям отдельных категорий слушателей. В связи с этим каждый слушатель может самостоятельно (полностью или частично) обучаться по целевой индивидуализированной программе.

Первоначальная апробация курсов дистанционной формы обучения, разработанных в рамках международного проекта программы TEMPUS EсоBRU «Экологическое образование для Беларуси, России и Украины» проводилась среди студентов УО «ВГТУ»

- курс «Совершенствование экологического образования на основе практико-ориентированного подхода»: студенты групп заочного факультета – 38 человек;
- курс «Экологическое образование как базовая составляющая биосферосовместимой деятельности работников техносферы»: студенты групп экономического факультета дневного отделения – 144 человека.

Затем в марте 2016 года после разработки содержания курсов и размещения их на образовательном портале УО «ВГТУ» были набраны две группы слушателей в количестве 34 человек. В составе групп были преподаватели и сотрудники УО «ВГТУ» и УО «ВГУ имени П.М. Машерова». В течение двух недель они осваивали теоретический материал курсов, выполняли практические задания. Со слушателями курсов осуществлялась постоянная обратная связь современными средствами дистанционного обучения. Все слушатели успешно справились с

тестовыми заданиями и завершили обучение, получив свидетельство о повышении квалификации государственного образца.

В процессе обсуждения содержания и организации курсов слушатели высказали свое удовлетворение полученной информацией и формой ее подачи. Они отметили широкий спектр вопросов, освещенных в курсах по экологическому образованию, и возможность выбора наиболее интересной и нужной информации, соответствующей сфере их профессиональной деятельности. Освоение теоретических материалов образовательных программ повышения квалификации помогло слушателям оценить перспективы развития образования в современных условиях и найти новые идеи для включения экологической составляющей в преподаваемые ими дисциплины. В тоже время дистанционная форма обучения позволила участникам курсов самостоятельно определять время обучения, исходя из своей повседневной загруженности [1,2].



Co-funded by the
Tempus Programme
of the European Union

*Работа проведена в рамках проекта
543707-TEMPUS-1-2013-1-DE-TEMPUS-
JPHES“Ecological Education for Belarus, Russia
and Ukraina (EcoBRU)” (Экологическое
образование для Беларуси, России и Украины)*

ЛИТЕРАТУРА

1. Тимонова Е.Т., Гречаников А.В., Семенчукова И.Ю. Разработка концепции курсов по экологическому образованию в проекте TEMPUS EcoBRU // 48-я республиканская науч.-техн. конф. препод. и студ., посв. 50-ю университета : материал. докл., Витебск, 29 апр. 2015 г. / Вит. гос. технол. ун-т. – Витебск, 2015. – Т-2. – С. 61 – 63.

2. Семенчукова И.Ю., Тимонова Е.Т., Гречаников А.В. Непрерывное экологическое образование как условие устойчивого развития // Материалы МНПК «Екологічні засади збалансованого регіонального розвитку» Ивано-Франковск, Украина, 10-11 мая 2016 г. С 75–78.

УДК 666.291

С.Л. Радченко, канд. техн. наук; И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Ю.С. Радченко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПЕРЕРАБОТКИ ДЕЗАКТИВИРОВАННЫХ ВАНАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПРИ ПОЛУЧЕНИИ КЕРАМИЧЕСКИХ КРАСОК

В настоящее время при производстве декоративных строительных материалов применяют керамические пигменты, краски, цветные глазури. Для их получения используют дорогостоящее импортное сырье. Вместе с тем на территориях предприятий химической промышленности Республики Беларусь складироваться тысячи тонн твердых отходов, которые могут рассматриваться как техногенное сырье для других технологий.

В нашей стране ванадийсодержащие промышленные отходы представлены отработанными ванадиевыми катализаторами (ОВК) сернокислотного производства и шламами, содержащими зольные остатки ТЭС, образующиеся при сжигании мазута. В соответствии с ГОСТ 12.1.005 соединения ванадия относят ко второму и третьему классам опасности. Из-за достаточно высокой растворимости компонентов ОВК его долгосрочное хранение перед вывозом создает возможность загрязнения окружающей природной среды химически опасными веществами.

На кафедре общей и неорганической химии УО «Белорусский государственный технологический университет» разработана схема переработки отработанных ванадиевых катализаторов гидрометаллургическим методом, которая позволяет извлекать до 98% (здесь и далее по тексту масс.%) оксида ванадия (V), содержащегося в отходе. Побочным продуктом переработки являются твердые остатки после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК.

Целью нашей работы является получение керамических красок на основе пигментов, полученных с использованием твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из ОВК.

При изготовлении пигментов твердые остатки, содержащие SiO_2 и некоторое количество Al_2O_3 и V_2O_5 , подшихтовывали глиноземом и борной кислотой (минерализатор). В качестве хромофора использовали оксид ванадия V_2O_5 , который вводили в количестве от 5 до 15%. Исходные компоненты шихты (твердые остатки, оксид алюминия, ортоборную кислоту) дозировали весовым методом в необходимом соотношении согласно рецептуре. Шихту измельчали и смешивали сухим способом в

фарфоровой ступке до полного прохождения через сито № 01. Обжиг пигмента осуществляли в муфельной печи при температуре 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение одного часа, что способствует окончательному завершению процессов фазообразования кристаллической структуры пигментов.

Обожженные пигменты измельчали в фарфоровой ступке до остатка на сите №0063 не более 2%. Цветовую гамму разработанных пигментов оценивали визуально по шкале 1000-цветного атласа ВНИИ им. Д.И. Менделеева. В результате исследований были получены пигменты желтовато-кремового (без дополнительного содержания V_2O_5), а также желто-коричневого, серо-коричневого, зеленовато-коричневого цветов в зависимости от количества введенного хромофора.

Керамические краски представляют собой смесь окрашивающих (пигменты), стеклообразующих (флюсы) и оттеночных компонентов [2]. В качестве флюсов используют фритты, глазури, полевые шпаты, в качестве оттеночных средств – прокаленный кварц, обожженный каолин, фарфоровый бой и некоторые оксиды (кремнезем, глинозем, оксид цинка). Для декорирования керамики применяют три типа керамических красок: подглазурные, надглазурные, внутриглазурные (межглазурные). Для нанесения красок на изделие в порошок добавляют вязкую среду, представляющую собой масла или водорастворимые полимеры.

При изготовлении надглазурных керамических красок разработанные пигменты в количестве 20% измельчали и смешивали с флюсом (легкоплавкое стекло) в фарфоровой ступке. В полученную смесь добавляли скипидар. Полученные краски наносили с помощью кисти на глазурованные керамические изделия, сушили и обжигали в муфельной печи при температуре 650 °С (скорость подъема температуры – 300 °С в час, выдержка при максимальной температуре – 10 минут). Установлено, что при надглазурном покрытии цвет пигментов не изменился.

Проведенные исследования позволили получить керамические пигменты и краски с использованием твердых остатков после выщелачивания ванадийсодержащих компонентов из отработанных ванадиевых катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты / Г.Н. Масленникова, И.В. Пищ. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2009. 224 с.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики / И.Я. Гузман. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2003. 496 с.

УДК 621.357

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Е.В. Крышилович, ассист., канд. хим. наук; Касач А.А., студ.
(БГТУ, г. Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ МЕДИ ИЗ МЕТАЛЛОСодЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ

Применение для переработки металлосодержащих отходов и отработанных электролитов электрохимических методов позволяет не только утилизировать отходы, которые оказывают весьма вредное влияние на экосистему, но и извлекать цветные металлы в пригодном для повторного использования виде, предотвратить образование побочных агрессивных продуктов, многократно использовать рабочие растворы, селективно извлекать металлические составляющие сплавов, автоматизировать процесс переработки. Это является веским аргументом для обоснования актуальности и целесообразности разработки и внедрения в Республике Беларусь эффективных электрохимических технологий извлечения цветных металлов из промышленных технологических отходов.

Целью нашей работы явилось изучение электродных процессов, протекающих при электрохимическом выделении меди из твердых металлосодержащих отходов в сернокислых электролитах.

Выбор сернокислого электролита обусловлен относительно высокими скоростями анодного растворения и катодного восстановления меди, хорошей растворимостью сульфатов, а также отсутствием процессов образования побочных газообразных токсичных веществ.

Для изучения возможности извлечения меди в виде катодных осадков непосредственно в процессе утилизации металлосодержащих отходов были проведены хроновольтамперометрические исследования сернокислых рабочих растворов на титановом электроде. Выбор материала электрода определялся высокими эксплуатационными характеристиками и низкой адгезией полированной поверхности титана к восстанавливаемым металлам, что обеспечивает легкость съема катодных осадков.

Хроновольтамперометрические исследования катодных процессов, протекающих при растворении меди в сернокислых растворах, показали, что в области потенциалов от $-0,23$ В до $+0,35$ В на потенциодинамических кривых наблюдается пик катодного тока, соответствующих процессу восстановления меди.

Дополнительное введение сульфат-ионов в сернокислый электролит смещает потенциал начала осаждения металла в область положи-

тельных значений и увеличивает предельный ток и, соответственно, скорость осаждения меди, что отчасти объясняется увеличением электропроводности и ионной силы раствора.

Введение в сернокислый электролит хлорид-ионов в количестве 0,01–0,14 моль/л приводит к увеличению скорости осаждения меди в 1,5–2,5. Это объясняется увеличением концентрации соединений Cu(I) в результате образования комплексных ионов CuCl_2^- и CuCl_3^{2-} .

Установлено, что с увеличением концентрации ионов металла от 0,04 до 0,50 моль/л максимальная скорость осаждения меди увеличивается более чем в 10 раз. При более высоком содержании меди в растворе инициируется солевая пассивация анода, поэтому использование более концентрированных по ионам меди электролитов для переработки промышленного лома нецелесообразно.

При совместном присутствии в сернокислом электролите ионов меди и олова их совместное катодное осаждение возможно при введении в электролит комплексообразователей или поверхностно-активных веществ. При отсутствии добавок в сернокислом сульфатном электролите наблюдается процесс селективного восстановления этих металлов.

Повышение температуры с 20 до 30 °С во всех исследуемых электролитах приводит к увеличению предельных токов осаждения меди почти на 30%, однако катодный выход по току меди при этом уменьшается. Перемешивание электролита способствует устранению диффузионных ограничений, выравниванию концентраций ионов металла в приэлектродных областях и в объеме электролита. Наблюдаемое при этом некоторое ухудшению структуры катодного осадка может быть связано с уменьшением поляризации. Кроме того, при интенсивном гидродинамическом режиме наблюдается значительное увеличение предельных токов осаждения, особенно в условиях повышенных температур. В сернокислом электролите при совместном присутствии ионов меди и олова использование интенсивного гидродинамического режима приводит к увеличению предельных токов осаждения меди на 30% при температуре 20 °С и на 50% при температуре 35 °С. Негативное влияние перемешивания на структуру катодного осадка компенсируется повышением плотности тока.

Для оптимизации технологических параметров процесса катодного извлечения меди из сернокислых растворов была проведена серия опытов. Установлена зависимость катодного и анодного выходов по току от состава ионного электролита и параметров электролиза.

В результате проведенных исследований установлено, что процесс катодного восстановления меди из отработанных сернокислых электролитов целесообразно проводить при температуре 18–20 °С, катодной плотности тока 0,005–0,025 А/см². Использование более высоких температур нецелесообразно, так как на катоде не протекает процесс выделения водорода, и выход по току меди составляет примерно 100 %. Кроме того, повышение температуры приводит к ухудшению качества катодного осадка и интенсификации процессов гидролиза в прикатодной области.

Процесс анодного растворения металлсодержащих отходов целесообразно проводить при плотности тока 0,04–0,06 А/см². Наличие ионов меди в количестве 10–30 г/л не оказывает заметного влияния на уменьшение скорости растворения анода и анодный выход по току, так как ионы Cu²⁺ также являются окислителями. В качестве депассивирующей добавки в электролит можно вводить ионы хлора, которые при концентрациях, превышающих критическую (> 0,08 моль/л), ввиду своей специфической адсорбции значительно увеличивают скорость анодного растворения. Однако при концентрации более 0,28 моль/л и значительной поляризации на аноде может наблюдаться процесс выделения газообразного хлора, что снижает анодный выход по току и экологически небезопасно.

Введение в электролит депассиваторов (0,14–0,28 моль/л Cl⁻), комплексообразователей (0,6 моль/л NH₃, Трилона Б) не только позволяет увеличить скорость анодного растворения и анодный выход по току меди, но и существенно интенсифицировать катодный процесс с получением более компактных осадков меди.

Учитывая устойчивость хлоридных комплексов одновалентной меди, необходимо отметить ее участие в катодном процессе. Поскольку электрохимический эквивалент одновалентной меди в два раза больше, чем для двухвалентной меди, количество электроэнергии, затрачиваемой на единицу массы меди будет в два раза ниже. Это одно из важнейших преимуществ использования электролитов, содержащих анионы Cl⁻. При этом энергозатраты при осаждении меди снижаются на 20 – 30 % ввиду разряда хлоридных комплексов одновалентной меди.

Повышение температуры позволяет не только уменьшать пассивацию анодов, применять более концентрированные растворы, так как возрастает растворимость исходных компонентов, но и увеличивать электропроводность электролита, что, в свою очередь, приводит к значитель-

ному уменьшению общего напряжения электролиза и снижению удельных энергозатрат. Однако повышение температуры влечет за собой снижение катодного перенапряжения, что способствует образованию дендритообразных осадков. Такое негативное влияние температуры может несколько сбалансировать одновременное повышение рабочей плотности тока.

В качестве катода целесообразно использовать титан с гладкой поверхностью, который обеспечивает легкость съема катодного осадка, обладает высокой коррозионной стойкостью и длительным ресурсом работы.

Проведенные исследования явились теоретической основой для разработки экологически безопасных электрохимических технологий переработки медьсодержащих промышленных отходов.

УДК 621.357(047.31)

В. А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;
И. Е. Малашонок, доц., канд. хим. наук; В. И. Янушевский, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ЦИНКОВЫХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Гальванические покрытия стальных изделий цинком широко используются в декоративных целях, для снижения трения, повышения износостойкости изделий и коррозионной стойкости. Вместе с тем, гальваническое производство, в котором используется электроосаждение цинка, является одним из опасных источников загрязнения окружающей среды.

Перед гальваническим производством, которое является одним из экологически опасных производств, стоит проблема переработки отработанных электролитов.

В работе рассматриваются возможности использования отработанных растворов цинкования для получения фосфата цинка и оксида цинка, которые находят применение в качестве пигментов, обладающих высокими антикоррозионными свойствами.

В качестве объектов изучения взяты отработанные электролиты цинкования (г.Сморгонь), в составе которых были выявлены $ZnCl_2$ (20–70 г/л); NH_4Cl (200–250 г/л).

Для обезжиривания поверхностей деталей металлов чаще всего применяют раствор, в состав которого входят гидроксид натрия (5–10 г/л), карбонат натрия (20–40 г/л), фосфат натрия (20–40 г/л). Достаточно большое содержание фосфата натрия позволяет рассматривать использованные растворы обезжиривания в качестве реагента при получении фосфорсодержащих цинковых пигментов.

Методами физико-химических исследований выделены области образования фосфатов цинка из отработанных растворов цинкования, установлен состав синтезированных фосфатов. Определены основные факторы, которые влияют на состав полученных соединений.

Фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ осаждали раствором фосфата натрия. Так как отработанные растворы имеют $pH < 7$, проводилась их предварительная нейтрализация раствором соды до $pH \approx 7$.

Действием на отработанный раствор цинкования растворами Na_2HPO_4 был получен осадок, рентгеновская дифрактограмма и инфракрасный спектр которого показали наличие $(NH_4)_2ZnP_2O_7 \cdot H_2O$ и $(NH_4)_2ZnP_2O_7 \cdot 2H_2O$.

Судя по кривым ДСК и ТГ непрокаленный образец начинает разлагаться при температуре выше $30^\circ C$ с потерей аммиака и воды (рис. 1). При этом в конденсированной фазе образуется кристаллический ортофосфат цинка наряду с конденсированными фосфатами цинка.

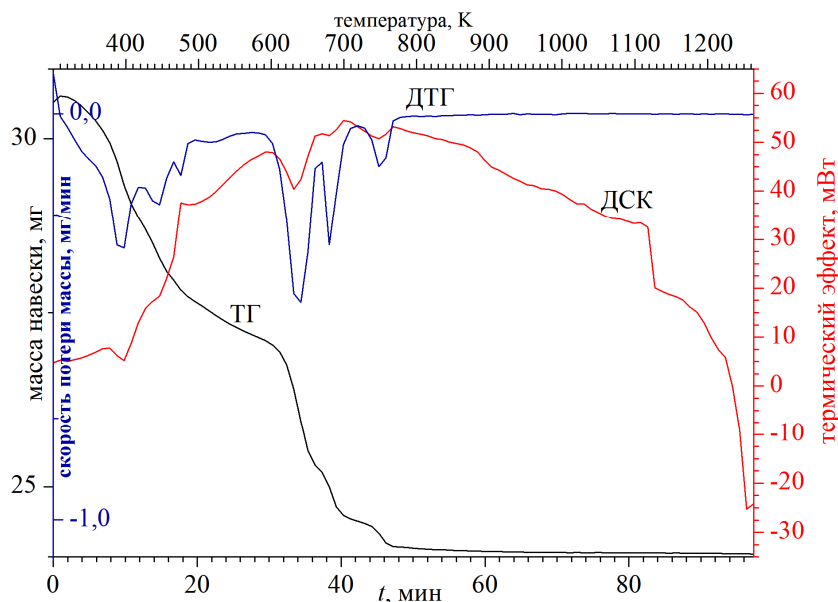
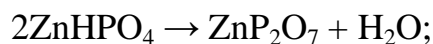


Рисунок 1 – Кривые ТГ, ДТГ и ДСК непрокаленного образца

При нагревании образца протекают следующие реакции в результате которых образуются конденсированные фосфаты:



После прокаливании до температур порядка 500°C в образце были выявлены метафосфат цинка $\text{Zn}(\text{PO}_3)_2$, циклотетрафосфат цинка $\text{Zn}_2(\text{PO}_3)_4$, дифосфат цинка $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ и ортофосфат цинка $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

В образце осадка, прокаленного при температуре $>700^\circ\text{C}$, содержится только одна фаза $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, о чем свидетельствует инфракрасный спектр поглощения прокаленного образца осадка (рис.2).

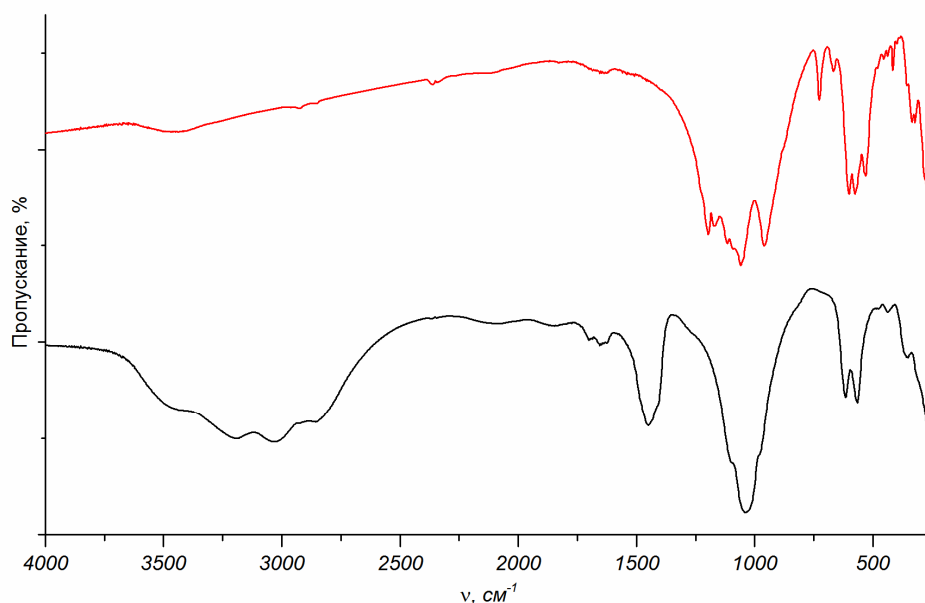
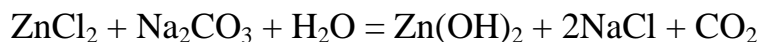


Рисунок 2 – ИК-спектры поглощения прокаленного (верхняя кривая) и непрокаленного (нижняя кривая) образцов

Основные колебательные частоты для гидратированного дифосфата цинка-аммония находятся в диапазоне $3500 - 500 \text{ см}^{-1}$. В области частот $3500-1400 \text{ см}^{-1}$ проявляются валентные и деформационные колебания ОН-групп молекул воды и NH-групп катионов аммония. Эти полосы отсутствуют в ИК-спектре прокаленного образца.

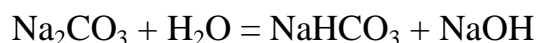
Получение *оксида цинка* из растворов цинкования вели постадийно. На первой стадии из отработанных растворов по реакции совместно-

го гидролиза между хлоридом цинка и карбонатом натрия получали гидроксид цинка:

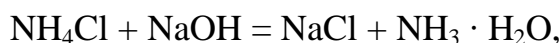


На второй стадии проводили термическое разложение гидроксида цинка и получили оксид цинка.

Следует учитывать, что в водном растворе карбонат натрия гидролизует, создавая щелочную среду:



Гидроксид цинка проявляет амфотерные свойства, легко растворяется в щелочной среде, образуя комплекс $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, ($K_{\text{нест.}} = 2,0 \cdot 10^{-18}$). Высокое содержание хлорида аммония в отработанных растворах при добавлении соды приводит к протеканию реакций:



Выделившийся в результате реакций аммиак может связывать ионы цинка в смешанные гидроксо-аммиачные комплексы или однородный прочный аммиачный комплекс $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ ($K_{\text{нест.}} = 3,2 \cdot 10^{-10}$).

УДК 579.66,

Е.М. Глушень, зав. лабораторией, канд. биол. наук;

Степанян Р.А., мл. научн. сотр.;

(Институт микробиологии НАН Беларуси, Г.Минск)

И.М. Грошев, начальник ЦЗЛ, канд. техн. наук

(ОАО «Витебскдрев», г.Витебск)

Ю. П. Шаповалов, директор

(ООО «Газоочистка инжиниринг», г. Минск)

БИООЧИСТКА ПРОМЫШЛЕННЫХ ВЕНТВЫБРОСОВ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

Деревообрабатывающие предприятия являются мощными антропогенными источниками загрязнения воздушного бассейна. Технологические процессы деревообработки связаны с выбросами в атмосферу токсичных соединений, в том числе фенола и формальдегида.

На предприятиях данного профиля приходится решать сложную техническую задачу по предотвращению выбросов в атмосферу загряз-

ненного вредными органическими веществами вентиляционного воздуха, поскольку превышение предельно-допустимых концентраций ксенобиотиков в воздушной среде отрицательно сказывается на здоровье как жителей близлежащих микрорайонов, так и работников самого предприятия.

Для предотвращения выбросов разработаны многочисленные методы очистки воздушных потоков от летучих органических соединений. Использование физико-химических методов очистки позволяет эффективно очищать производственный воздух, но они связаны со значительными тратами на расходные материалы. Кроме того, в ряде случаев при их использовании возникает необходимость утилизации вторичных загрязнений. Этих недостатков лишены биологические методы очистки, основанные на использовании микроорганизмов-деструкторов конкретных ксенобиотиков.

Наиболее эффективным и безопасным для окружающей среды признана технология биоочистки производственного воздуха, которая сочетает в себе преимущества самого широко используемого приема – абсорбционной очистки вентвоздуха и микробной деструкции загрязняющих веществ. Абсорбционно-биохимическая очистка, с экономической и экологической точки зрения, является наиболее эффективным способом удаления токсиканта из воздушных потоков. Загрязнители воздуха улавливаются и фиксируются в растворе (абсорбенте), а затем минерализуются до углекислого газа и воды. Утилизацию загрязняющих веществ в биореакторе ведут специализированные микроорганизмы-деструкторы.

Многолетний опыт применения на предприятиях России и Беларуси различных методов очистки промышленного вентиляционного воздуха от органических соединений показал, что положительный результат, как правило, достигается только при применении абсорбционно-биохимических установок (АБХУ).

Институтом микробиологии НАН Беларуси совместно с УП «Промышленные экологические системы» разработана биотехнология предотвращения выбросов в атмосферу различных органических загрязнителей, основанная на функционировании АБХУ и предназначена для очистки вентиляционного воздуха от вредных органических и сопутствующих веществ 2-, 3- и 4-го классов опасности. К таким веществам, которые находятся в газообразном состоянии, относятся: фенол, формальдегид, фурфурол, метанол, аммиак, акролеин, цианиды, бензапирен, три-

этиламин, диметиламин, ксилол, толуол, бутилацетат, ацетон, ряд углеводородов и т.д. Основная сфера использования этих установок – литейное, металлургическое, окрасочное, деревообрабатывающее и химическое производство. Экономически использование АБХУ на предприятиях весьма выгодно, так как минимальное количество необходимых расходных материалов существенно снижает затраты на их эксплуатацию. Степень улавливания большой гаммы вредных газов из вентиляционного воздуха составляет 70,0–99,9 % в зависимости от входных концентраций и физико-химических свойств вещества. Установки не образуют вторичных загрязнений, то есть в значительно большей степени соответствуют экологическим требованиям современного мира.

В настоящее время в эксплуатации находятся более 50 установок, разработанных и произведенных УП «Промышленные экологические системы», функционирующих на 42 предприятиях различной отраслевой направленности в странах СНГ, в т.ч. на таких гигантах, как ОАО «МАЗ», «Автозавод ГАЗ», ОАО «КАМАЗ-металлургия», ОАО «АЗ «УРАЛ», ОАО «Мариупольский завод тяжелого машиностроения», АО «Автодизель», а также «НПК «Уралвагонзавод», ОАО «Белорусский металлургический завод», ПТК «Гроднохимволокно», ОАО «Гродно Азот», ООО «Лебедянский машиностроительный завод», ООО «Оскольский завод нефтяного машиностроения», ЗАО «Термотрон-завод», ОАО «АЛНАС» и т.д.

С 2010 года АБХУ для решения экологических проблем начали применять на предприятиях деревообработки.

Специалистами Института микробиологии НАН Беларуси выделены высокоактивные штаммы микроорганизмы-деструкторы, способные к использованию фенола, формальдегида и сопутствующих органических веществ в качестве единственного источника углерода и энергии.

Для регенерации абсорбционного раствора микроорганизмы-деструкторы иммобилизуются в биореакторе на носителе, укрепленном на конструктивных элементах. Иммобилизация микроорганизмов на носителе является эффективным приемом, позволяющим не только удерживать в очистном сооружении значительную часть биомассы микроорганизмов-деструкторов, но и интенсифицировать процесс очистки абсорбционного раствора при высоких нагрузках по субстрату, осуществлять глубокую очистку в условиях низких концентраций веществ.

Необходимым условием соблюдения принципа безопасности технологий с использованием микроорганизмов является получение и при-

менение для очистки водных растворов нетоксичных и непатогенных бактерий-деструкторов, а также полная биодеструкция органических компонентов, содержащихся в абсорбенте.

Все микроорганизмы-деструкторы, используемые в качестве биологической загрузки в абсорбционно-биохимической установке для очистки вентвоздуха, выделены из природных источников (естественных экологических систем), т.е. не созданы искусственным путем и не содержат искусственных модификаций геномов. Микроорганизмы-деструкторы прошли токсикологическую экспертизу Министерства здравоохранения Республики Беларусь и получили положительные заключения.

Примерами эффективности биотехнологического метода очистки вентвоздуха от вредных органических соединений деревообрабатывающих предприятий является работа абсорбционно-биохимических установок, функционирующих на ОАО «Витебскдрев», ОАО «Мостовдрев», ОАО «Борисовдрев» и ЗАО «Череповецкий фанерно-мебельный комбинат». Исследования абсорбционных растворов действующих биореакторов показали высокую скорость микробной деструкции токсиканта, что подтверждается достаточной концентрацией биомассы микроорганизмов-деструкторов в абсорбентах, высокой скоростью убыли формальдегида в исследуемых образцах, а также низким показателем ХПК. Эффективность очистки абсорбционных растворов с использованием микроорганизмов-деструкторов на данных предприятиях составила 82-90% (Таблица 1.)

Таблица 1 - Степень очистки водных абсорбентов, рециркулирующих в АБХУ деревообрабатывающих предприятий

Предприятие, год внедрения	Исходная концентрация формальдегида, мг/м ³	Степень очистки, %
ОАО «Мостовдрев», 2010	2-4	85-90
ЗАО «Череповецкий фанерно-мебельный комбинат», 2012	40	90
ОАО «Борисовдрев», 2012	3-5	84-89
ОАО «Витебскдрев», 2015	4	82

В настоящее время деревообрабатывающая промышленность Беларуси динамично развивается. В республике работает более 40 крупных организаций, на которых сосредоточены наибольшие объемы переработки древесины в республике. Ежегодно на этих заводах и фабриках пере-

рабатывается почти 4 млн. кубических метров древесины. По прогнозам к 2020 году объемы потребляемой древесины превысят 8 млн. кубических метров. В связи с большим вкладом деревообрабатывающей промышленности вопросы очистки промышленного воздуха от токсикантов остаются по-прежнему актуальными. Опыт применения абсорбционно-биохимических установок на предприятиях данного профиля показывает эффективность и перспективность биотехнологических методов очистки загрязненного вентвоздуха.

УДК 621.35.:504

А.А. Черник, доц.; Е.О. Черник, зав. сектором ИВОНД;
И.М. Жарский, проф. (БГТУ, г. Минск)

С.С. Кругликов, проф. (РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва)

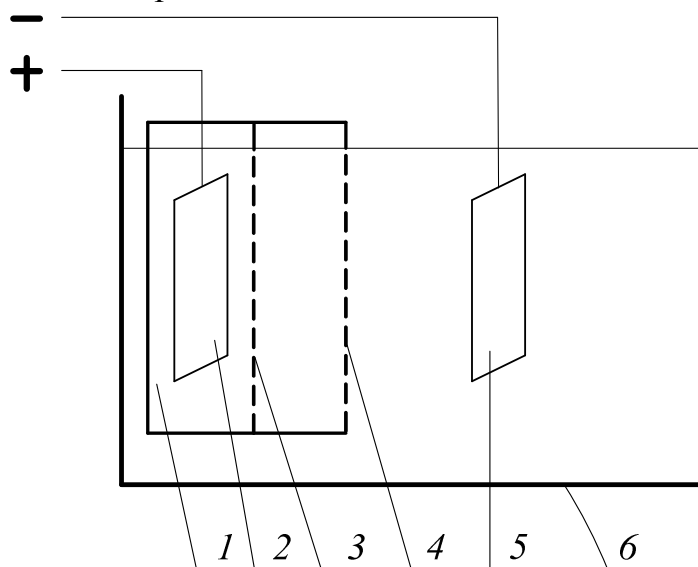
ПРИМЕНЕНИЕ ПОГРУЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МОДУЛЕЙ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ НИКЕЛЯ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

Развитие современных технологий обработки поверхности и нанесения гальванических покрытий не всегда соответствует развитию технологий утилизации и регенерации рабочих растворов. В настоящее время основным способом утилизации отработанных электролитов является реагентный метод, который требует значительных затрат на расходные материалы, воду, приводит к образованию большого количества гальванических шламов. С другой стороны, отработанные электролиты можно перерабатывать для извлечения металлов. Наиболее эффективным методом восстановления цветных и тяжелых металлов из отработанных растворов как по реализации в гальваническом производстве, так и в аппаратном исполнении является селективный электролиз[1]. Переработка отработанных электролитов промышленных предприятий электрохимическим методом позволит снизить нагрузку на очистные сооружения, вернуть в производство ценные продукты (извлеченные в виде компактного осадка металлы могут быть использованы повторно, например, в качестве материала анодов), в некоторой степени решив проблемы ресурсосбережения и импортозамещения.

В РХТУ им. Д.И.Менделеева на кафедре технологии электрохимических производств был разработан принцип модульных электролизеров

– погружных электрохимических модулей, позволяющих извлекать металлы из отработанных электролитов и ванн улавливания [2].

Данные модули могут применяться для разнообразных процессов гальванотехники, в том числе и для обработки отработанных электролитов химического никелирования [3].



1 – погружной двухкамерный модуль, анод, внутренняя мембрана, внешняя мембрана, катод

Рисунок 1 - Схема погружного электролизера для извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования

Схема модуля для обработки растворов химического никелирования представлена на рисунке 1. Модуль состоит из двух камер наполненных серной кислотой. Данные камеры отделены друг от друга катионообменной мембраной. Внешняя камера модуля отделяется от обрабатываемого электролита внешней катионообменной мембраной. В качестве анода служит свинцовая пластина, а в качестве катода – полированная нержавеющая сталь. Наличие двух камер необходимо для предотвращения проникновения анионов хлора и анионов органических кислот в анодную камеру что чревато разрушением материала анода. Данные анионы из-за неидеальной селективности мембраны в небольшом количестве переходят из утилизируемого раствора в промежуточную камеру. Там в сернокислой среде органические анионы образуют недиссоциированные молекулы и благодаря этому их дальнейшая миграция в направлении второй мембраны и через нее - в анолит прекращается, а миграция хлорид-анионов замедляется. Тем не менее, раствор серной кислоты в

камерах модуля требует периодической замены вследствие накопления хлорид анионов и органических соединений приводящих к разрушению анода.

Промышленная реализация модуля для обработки отработанных растворов химического никелирования реализована на НПООО «Система» при непосредственном участии кафедры Х,ТЭХПиМЭТ БГТУ и успешно эксплуатируется уже более 7 лет.

На предприятии используется электролит химического никелирования следующего состава, г/дм³: никель серноокислый -25, натрий фосфорноватистоокислый-20, кислота молочная (80%) -25 мл/л, кислота борная - 15, тиомочевина-1, аммиак водный до рН 4,75. При направлении на переработку электролит содержит до 10 г/дм³ ионов никеля. При обработке отработанного раствора объемом 100 дм³ применяется 2 модуля. рН в процессе электролиза поддерживается на уровне 4,5-5 посредством добавления раствора NaOH. При непрерывном электролизе с токовой нагрузкой 20 А процесс утилизации отработанного раствора заканчивался через 8 суток, при этом концентрация ионов никеля снижалась с 7 г/л до 0.3 г/л. Следует отметить, что целью оптимизации энергетических затрат происходило ступенчатое снижение силы тока в соответствии со снижением концентрации ионов никеля в утилизируемом растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мороз Е.М., Черник А.А., Жарский И.М. Извлечение ионов цинка из отработанного электролита цинкования методом мембранного электролиза. Известия СПГТИ(ТУ), СПб. – №19(45), 2013. – С. – 19-21
2. Кругликов С.С, Основные направления использования погружных электрохимических модулей (ПЭМ). Гальванотехника и обработка поверхности, №2, том XV, 2007 г., С.62-65.
3. Кругликов С.С., Черник А.А. Опыт применения погружных электрохимических модулей для утилизации отработанных растворов химического никелирования. Гальванотехника и обработка поверхности, том XVIII, №1, 2010. С.35-36.

МОЛОДЕЖНАЯ СЕКЦИЯ

Председатель – доцент кафедры промышленной экологии,

канд. техн. наук Ольга Сергеевна Залыгина

Секретарь – студентка 4 курса, 13 группы ХТиТ

Кристина Юрьевна Шеметько

В.А. Рогальчук, магистрант;
Д.Н. Боровский, ассист., канд. тех. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ В РЕЦИКЛИНГЕ ОТХОДОВ СТЕКЛА

В последние несколько десятилетий проблема утилизации отходов стала весьма серьезным вопросом. Накопление отходов на складах, захоронение и особенно сброс в водный бассейн, ведет лишь к ухудшению экологического состояния планеты, что, безусловно, в той или иной мере сказывается на состоянии здоровья каждого человека. Но избавляться от них можно разными способами – использование отходов во вторичном производстве (или рециклинге) – один из способов, который значительно снижает нагрузку на природу и улучшает её экологическое состояние. Отходы имеют свою классификацию и виды, соответственно одни переработать легче, чем другие.

Стекло является одним из немногих материалов, которые может перерабатываться бесконечно без потери качества. Переработка стекла позволяет снижать потребление энергии, экономить на пространстве свалок и сберегать природные ресурсы [1]. Переработка стекла – не новшество, стекло активно перерабатывают уже не одно десятилетие, но работы по улучшению технологии переработки не прекращаются. Переработка тары до исходного продукта для вторичного производства является важной частью процесса. Для этой цели используется разного рода помольное оборудование, ударно-центробежная мельница является одной из них.

Ударная мельница работает следующим образом: исходный материал поступает в центральную часть вращающегося ротора-ускорителя и, двигаясь от центра к периферии, разгоняется до скорости, необходимой для разрушения. При столкновении с отбойными элементами, расположенными на некотором расстоянии по периметру вокруг ротора, материал разрушается по средствам удара[2].

Расположение и форма лопаток на роторе прямым образом влияет на характер движения материала, на угол отрыва частиц при вылете из ротора, а соответственно и на эффективность измельчения. Поэтому исследования расположения и оптимальной формы лопаток по средствам компьютерного моделирования является необходимым этапом перед созданием промышленного образца.

Суть исследования заключается в определении скоростей частиц материала на выходе из ротора для двух конструкций роторов: роторы с радиально и тангенциально расположенными лопатками. За измель-

чаемый материал было выбрано стекло с плотностью 2500 кг/м^3 с размером частиц $50\div 400 \text{ мкм}$. Смоделирован процесс загрузки частиц стекла, с объёмным расходом $1 \text{ м}^3/\text{с}$, через отверстие в верхнем диске ротора и дальнейшее их движение по ротору с радиальными и тангенциально расположенными лопатками. На рисунке 1 показана траектория движения частиц по ротору с тангенциально расположенными лопатками.

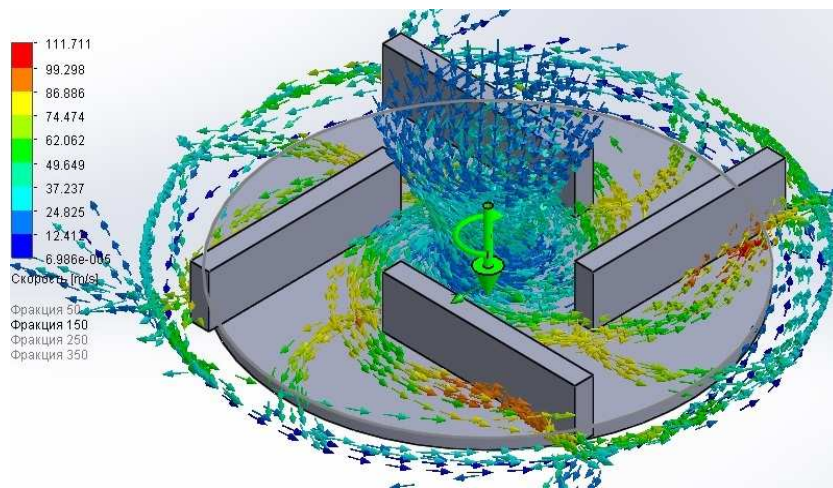


Рисунок 1 - Траектория движения частиц материала по ротору с тангенциальными лопатками

Для большей достоверности расчеты проводились для частиц разных фракций ($50\div 400 \text{ мкм}$). По результатам были построены графики, на которых отображается графическая зависимость скорости частиц от длины траектории, для частиц разных диаметров. На рисунке 2 представлен график для ротора с радиально расположенными лопастями, для ротора с тангенциальным расположением лопаток получен аналогичный график. Анализируя полученные данные, можно сказать, что ротор с тангенциальными лопатками позволяет разогнать частицы до больших скоростей, чем ротор с радиальными лопатками, при всех аналогичных начальных параметрах. В результате этого очевидно, что, изменив лишь расположение лопаток на роторе-ускорителе ударно-центробежной мельницы, можно улучшить эффективность измельчения стекла, не затрачивая при этом дополнительной энергии, а также экономя её за счет меньшего сопротивления воздуха перед лопатками. Эффективное измельчение материала в свою очередь способствует ускорению последующих стадий вторичного производства.

Ударно-центробежная мельница имеет один подвижный орган – ротор-ускоритель, что упрощает её конструкцию. По сравнению с такими видами помольных машин как бисерная или барабанная мельница, она не требует применения мелющих тел. Ударно-центробежная мельница может иметь довольно широкий диапазон производительности

сти в зависимости от размеров ротора и частоты его вращения. Например, при загрузке материала $1 \text{ м}^3/\text{с}$, ее производительность составляет $3600 \text{ м}^3/\text{ч}$.

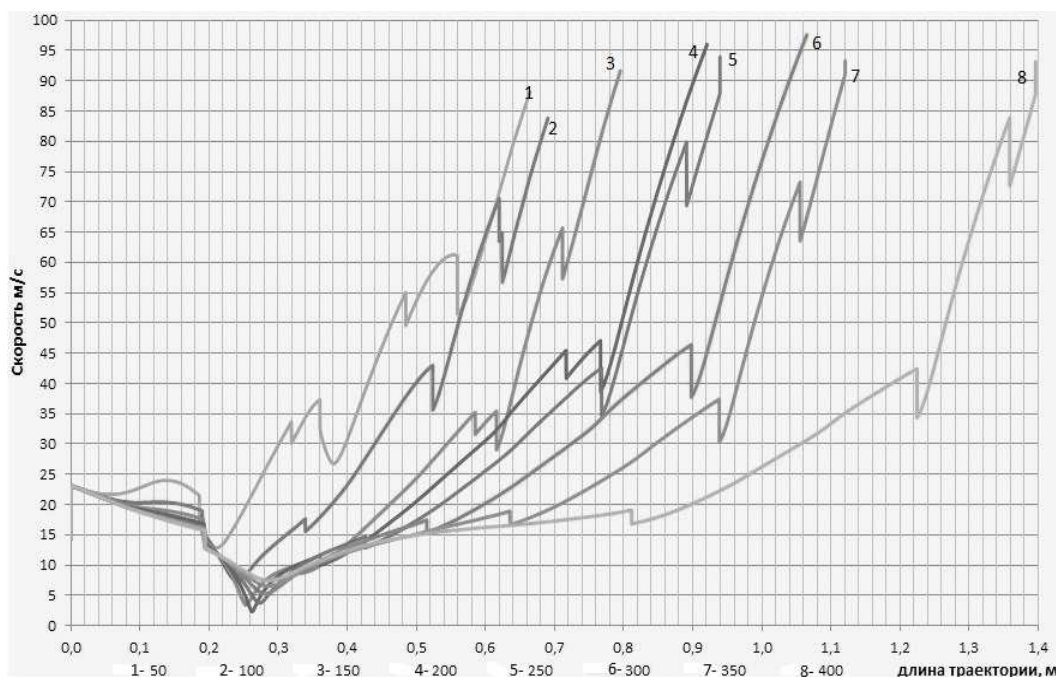


Рисунок 2 - График зависимости скорости частиц от длины траектории, для частиц разных диаметров (50-400 мкм)

Использование воздушной опоры в конструкции этой мельницы позволяет разогнать ротор до 35000 об/мин и больше, но при таких скоростях материал оказывает значительное воздействие на износ ротора, а подбор более оптимальной формы и расположения лопаток позволяет уменьшить это воздействие.

В заключении, можно сказать, что использование ударно-центробежных мельниц с вертикально расположенным валом и ротором оптимальной конструкции в переработке отходов позволит увеличить эффективность измельчения, уменьшить износ поверхности ротора-ускорителя, снизить энергетические затраты на измельчения вторичного сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобкова, Н. М. Общая технология силикатов / Н. М. Бобкова, Е. М. Дятлова, Т. С. Куницкая. – Мн: Высш. шк., 1987. – 288 с.
2. Гребенчук, П.С. Селективное измельчение метериалов в центробежной мельнице многократного ударного нагружения: дис. ... канд. техн. наук: 05.17.08 / П.С. Гребенчук. – Минск, 2011. – 166 л.

ПОЛУЧЕНИЕ ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДОБАВОК–РЕГУЛЯТОРОВ НАБОРА ПЛАСТИЧЕСКОЙ ПРОЧНОСТИ

Одним из способов улучшения физико-механических и теплофизических свойств автоклавного ячеистого бетона является использование специальных добавок. Химизация бетона является также одним из эффективных способов регулирования его реологических свойств, что позволяет создавать и осваивать производство новых видов изделий и за счет этого значительно расширять номенклатуру применяемых в строительстве материалов.

Зарубежный опыт показывает, что более 70% всего объема тяжелого бетона предполагает применение химических добавок. Такое направление в настоящее время становится актуальным и для легких бетонов, несмотря на некоторое удорожание стоимости, применение добавок экономически оправдано из-за улучшения набора пластической прочности, а так же повышения эксплуатационных параметров бетона [1–3].

На кафедре химической технологии вяжущих материалов БГТУ разработаны составы ячеистого бетона с использованием добавок-регуляторов набора пластической прочности $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Целью работы являлось исследование реологических и физико-механических свойств ячеистого бетона с использованием добавок-электролитов ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$).

В качестве сырьевых материалов для получения ячеистого бетона с маркой по плотности D500 в соответствии с СТБ 1570-2005 использовали портландцемент марки М500 с удельной поверхностью $320 \text{ м}^2/\text{кг}$, известь негашеную кальциевую с содержанием активных СаО и MgO 72–73 мас.%, песок молотый кварцевый с удельной поверхностью $280\text{--}300 \text{ м}^2/\text{кг}$, порообразователь – алюминиевую пудру ПАП-1 и воду.

Формование изделий осуществляли литьевым способом при водотвердом отношении 0,56, гидротермальную обработку – в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и соответствующей этому давлению температуре $184,0^\circ\text{C}$.

Расход сырьевых компонентов для получения образцов бетона с маркой по плотности D500 на 1 м^3 составлял, кг: молотый кварцевый песок – 135, цемент – 137, известково-песчаное вяжущее – 239.

В качестве контрольных приняты составы ячеистого бетона, полученные без применения добавок. Дозировка добавок в составе ячеистобетонных смесей составляла 0,5–1,5% от массы цемента. Испытания по определению предела прочности при сжатии проводились на образцах размером $70 \times 70 \times 70$ мм.

Установлено, что набор пластической прочности бетона с маркой по плотности D500 с добавкой $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ замедляется по сравнению с $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Это связано с силой воздействия на растворимость кремнезема катионов Fe^{2+} , которое намного больше, чем воздействие катионов Na^+ . Результаты исследования показали, что оптимальной является дозировка добавки $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,5% от массы цемента. Установлено, что прочность бетона на сжатие для указанного состава повышается в 1,2–1,3 раза по сравнению с контрольным образцом и составляет 2,7–2,9 МПа.

Максимальной прочностью по сравнению с контрольными образцами обладают образцы ячеистого бетона с дозировкой добавки $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 1,0% от массы цемента. Это обусловлено тем, что при гидратации цемента возможно изоморфное замещение в структуре клинкерных минералов. Ионы с более высоким зарядом, входящие в состав электролитов, легче встраиваются в кристаллическую решетку, чем катионы меньших зарядов. Это позволяет ускорить процесс гидратации и увеличить прочность цементного камня.

Таким образом, установлено, что использование добавок электролитов приведет к повышению темпа набора пластической прочности и улучшению физико-механических свойств ячеистого бетона. Прочность на сжатие для образцов оптимального состава увеличилась в 1,2–1,3 раза по сравнению с контрольным.

Использование добавок позволит снизить расход цемента в составе ячеистых смесей, расход пара при гидротермальной обработке, увеличить оборачиваемость форм и снизить водопотребность бетонной смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1 Мойсеевич, А.Ф., Бильдюкевич В.Л., Сажнев Н.П. Производство ячеистобетонных изделий в СНГ и за рубежом // Строительные материалы. 1992. – № 9. – С. 2–5.

2 Сажнев, Н.П. Производство ячеистобетонных изделий: теория и практика / Н.П. Сажнев [и др.]. Минск: Стринко, 2010.

3 Тейлор, Х. Химия цемента / Х. Тейлор. М.: Мир, 1996.

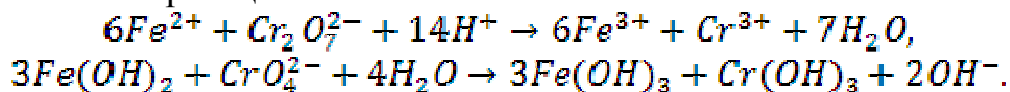
Н.А. Катеринич, студ.;
 О.С. Игнатовец, доц., канд. биол. наук
 (БГТУ, г. Минск)

**МОДЕРНИЗАЦИЯ СТАНЦИИ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД
 ПИНСКОГО ПУП «ЭЛКИС» ОБЩЕСТВЕННОГО
 ОБЪЕДИНЕНИЯ «БЕЛОРУССКОЕ ТОВАРИЩЕСТВО
 ИНВАЛИДОВ ПО ЗРЕНИЮ»**

Объектом исследования является станция очистки сточных вод Пинского производственного унитарного предприятия «ЭлКис» Общественного объединения «Белорусское товарищество инвалидов по зрению». Основные виды выпускаемой продукции: электрораспределительная аппаратура, светотехнические изделия; профили для крепления; щетки, кисти, валики малярные; крышки для укуповивания и переноски бутылей; часы электронно-механические кварцевые настенные. Особенностью технологического процесса является гальваническое покрытие стальных деталей цинком и хромом. В процессе гальванического покрытия используются стандартные растворы оксида цинка, хлорида аммония и комплексных солей, в результате чего образуются сточные воды, загрязненные ионами цинка и хрома.

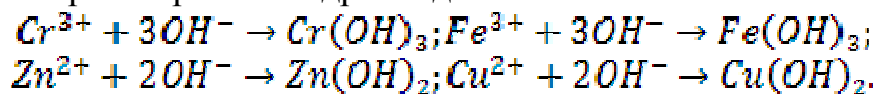
Условия сброса сточных вод гальванического производства в городскую водоотводящую сеть устанавливаются Водным Кодексом Республики Беларусь №191-3 от 15.07.1998, а также решением №781 от 10.07.2009 Пинского городского исполнительного комитета, использование чистой оборотной воды на нужды предприятия – ГОСТ 9.314-90 «Вода для гальванического производства и промывок».

По проекту стоки разделяются на два потока: концентрированные и промывные кисло-щелочные. Промывные кисло-щелочные и хромовые стоки самотеком поступают в усреднитель, концентрированные - в накопитель. Из него дозируются в усреднитель, после чего проходят очистку с промывными стоками (разбавляются). Первой стадией является очистка на электро-ионных сепараторах, включающих катодные и анодные камеры. В анодное пространство вводится раствор Fe^{2+} ; сточная вода подается в катодное пространство. Ионы Fe^{2+} через полупроницаемую мембрану под действием электрического тока проникают в катодные камеры, где Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} согласно реакции:



Прошедшие электрохимическую обработку стоки смешиваются с 3% раствором щелочи для нейтрализации и осаждения ионов хрома.

В результате подщелачивания до pH=8,5-9,0 образуются нерастворимые и слабо растворимые гидроксиды металлов:



Образовавшиеся гидроксиды железа интенсивно коагулируют примеси и другие гидроксиды в крупные плотные частицы, легко выпадающие в осадок, которые захватывают часть растворенных примесей (фосфаты, сульфаты, карбонаты, кальций, магний). Для интенсификации процесса хлопьеобразования в камеры смешения из дозатора подается 0,05% раствор флокулянта. Далее очищаемые стоки направляются для осветления в тонкослойные отстойники блоков очистки. Осветленная от загрязнений вода направляется на фильтры из вспененного полистирола. Очищенная вода подается для доочистки на 2 сорбционных фильтра, загруженных алюмосиликатным адсорбентом для окончательной очистки. После сорбционных фильтров полностью очищенная вода поступает в бак чистой воды, из которого сбрасывается в сеть производственно-бытовой канализации в соответствии с требованиями норм ПДК и подается на собственные нужды станции (промывка сорбционных фильтров, приготовление рабочих растворов щелочи, гальваника).

Нами предложены альтернативные решения для модернизации станции:

1. Демонтаж электро-ионного сепаратора ввиду малой производительности, необходимости чистки и замены катода и анода; замена тонкослойного отстойника на отстойник типа «Ламелла»; замена илоуплотнителя и обезвоживающего аппарата на выпарную установку. Первая стадия процесса очистки – внесение сульфата железа (восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} , его осаждение в виде гидроксидов), флокулянта (0,1% раствор полиакриламида) и щелочи (pH=8,5-9) в блок очистки. Для полного удаления примесей и высокой эффективности очистки осветленная вода направляется на сорбционные фильтры, после чего может использоваться на нужды предприятия. Осадок из блоков очистки поступает в выпарную установку, где под действием вторичного пара высушивается и разделяется на дистиллят (смешивается с чистой водой) и сухой концентрат (может использоваться в качестве строительного материала). Внедрение отстойников типа «Ламелла» сокращает продолжительность процесса отстаивания до 30 минут, что приводит к увеличению производительности станции; при использовании выпарной установки время высушивания и влажность осадка уменьшаются (рисунок 1).

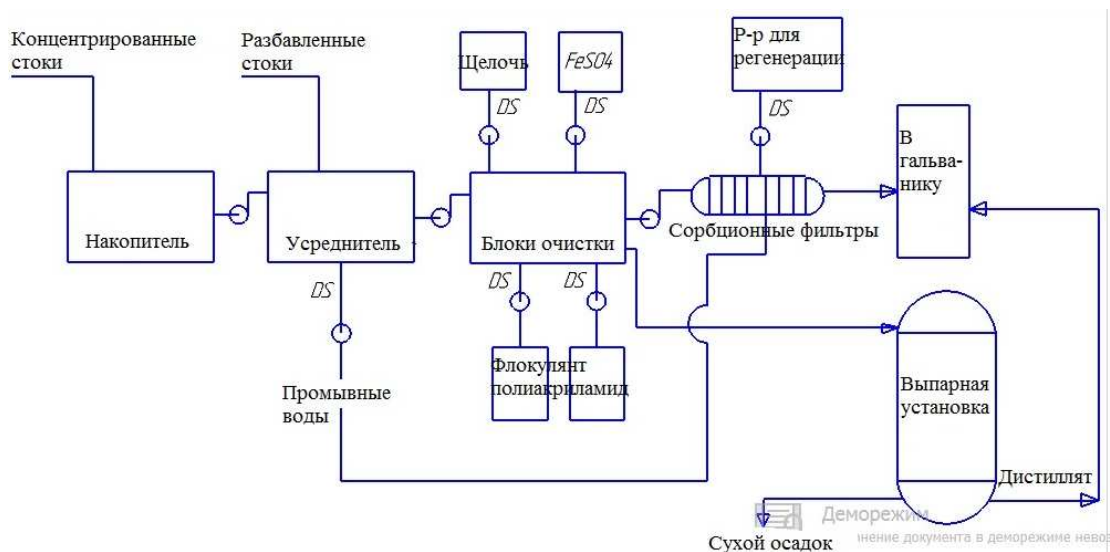


Рисунок 1 – Первое альтернативное решение для модернизации

2. В соответствии со вторым альтернативным решением (рисунок 2) щелочь также добавляется для поддержания $pH=8,5-9$ в усреднитель, что способствует формированию гидроксидов тяжелых металлов. После этого стоки поступают во флотатор, где за счет формирования пузырьков газа нерастворимые загрязнения (кроме Cr^{6+}) сорбируются на их поверхности и удаляются из сточной воды. В ходе использования флотатора гидроксиды тяжелых металлов (меди, никеля, цинка, кадмия, трехвалентного хрома, железа, магния и кальция), взвешенные вещества и СПАВы удаляются. Далее осветленная вода проходит через мембрану для достижения высокой степени очистки. После этого для удаления Cr^{6+} используем ионообменные колонны (с катионнообменной смолой в Na-форме), работающие поочередно: одна на очистку, вторая – на регенерацию. Как и в первом случае, нами предложено использование выпарной установки. В качестве наилучшего варианта для модернизации станции очистки предлагается вторая альтернатива, которая помогает решить ряд проблем с наименьшими капитальными затратами: высокая длительность процесса очистки (решается путем установки флотатора), большая занимаемая оборудованием площадь (введено современное оборудование), процесс не автоматизирован (использование датчиков реального времени: pH-метры, термометры, объема потока, давления), высокая влажность осадка (от 60% до 80% при использовании выпарной установки). При внедрении и использовании также увеличивается производительность станции очистки и эффективность очистки гальваностоков, загрязненных ионами хрома $6+$ и цинком $2+$.

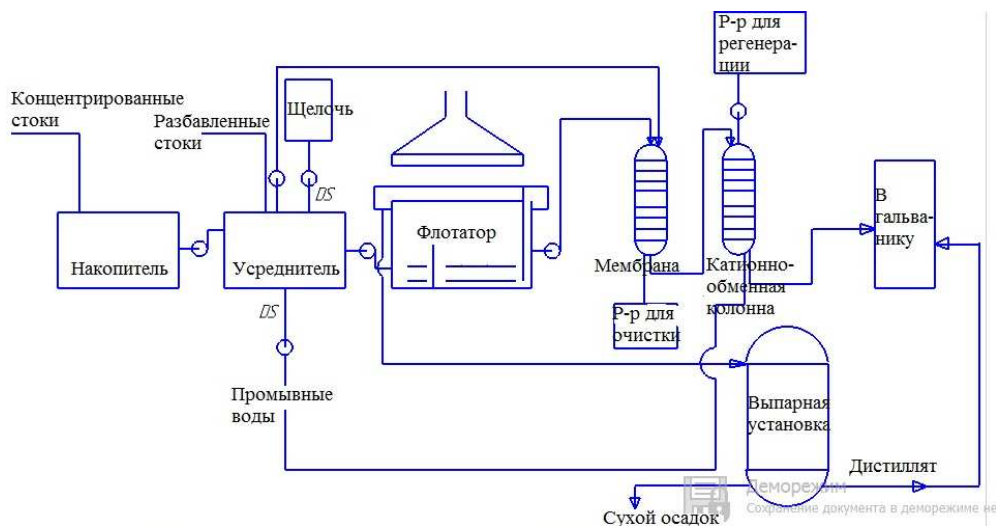


Рисунок 2 – Второе альтернативное решение

ЛИТЕРАТУРА

1. Технический паспорт предприятия УП «Элвис» ОО «БелТИЗ»: утв. Минским обществом с ограниченной ответственностью «Электротекс» 27.05.1997: текст по состоянию на 1 сентября 1997 г. – Минск: Электротекс, 1997. – 12 с.

2. Вода для гальванического производства и промывок. Общие требования: ГОСТ 9.314-90. – Введ. 01.07.91. – Москва: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации: ИПК Издательство стандартов, 1991. – 16 с.

3. Национальный Интернет-портал Республики Беларусь [<http://www.pravo.by/main.aspx?guid=6351>] / Нац. центр правовой информ. Респ. Беларусь. – Минск, 203-2016. – Режим доступа: <http://www.pravo.by>. – Дата доступа: 15.05.2016.

4. Способ глубокой очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов: пат. СО2F9/00 Россия, / В.В. Величко, В.И. Емельянов, Ю.И. Пирогова, О.А. Большаков, А.А. Поворов, Л.В. Ерохина, В.Ф. Павлова, Е.Г. Петров; патентообладатель Научно-производств. предприятие «Мембранная технология»; заявл. 10.05.95; опубл. 27.07.97 // Официальный сайт / Библиотека патентов на изобретения. – 2016. – С. 36.

5. Способ глубокой очистки сточных вод от катионов тяжелых металлов: пат. СО2F1/48 Россия, В.М. Макаров, Е.Л. Никитина, Г.А. Ефимова, А.В. Шевелев, М.Е. Касалимова; патентообладатель Федеральное гос.бюджетное учебно-образ. учреждение высшего проф. образования «Ярославский гос. технич. университет»; заявл. 27.06.12; опубл. 20.01.14 // Официальный сайт / Библиотека патентов на изобретения. – 2016. – С. 74.

Г. Вейсага, М.М. Борzych, студ.;
Н.Е. Акулич, асп.; В.Г. Матыс, канд. хим. наук;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ г. Минск)

ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ ВАНАДАТОМ НАТРИЯ

Цинковые покрытия используются в основном для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии. Коррозионная стойкость самих покрытий определяет длительность защиты покрываемых изделий от коррозионного разрушения. Вопросам повышения коррозионной стойкости цинковых покрытий в последнее время уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков и потребителей процессов цинкования. Однако при использовании оцинкованных изделий в замкнутых коррозионных средах актуальной является ингибиторная защита.

Цель работы – исследование ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий в нейтральной хлоридсодержащей среде ванадата натрия Na_3VO_4 . Методы исследования – весовой и электрохимические.

Объектами исследования служили гальванические цинковые покрытия на углеродистой стали 08кп. Для осаждения покрытий использовался процесс слабокислого цинкования ЛГ-50 [1]. Покрытия наносили при плотности тока 2 А/дм^2 в один слой толщинами 9 мкм для снятия поляризационных кривых и 18 мкм для определения весового показателя коррозии. Пассивацию цинковых покрытий не проводили.

Коррозионные испытания весовым методом проводили в 3% растворе NaCl в присутствии ванадата натрия с концентрациями $(0.5-3) \cdot 10^{-4} \text{ М}$ в течение 24-96 часов. Для определения потерь массы образцы взвешивали на аналитических весах марки Ohaus PA 213 C с точностью до $\pm 0,001 \text{ г}$. Поляризационные кривые снимались с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». Использовалась стандартная трехэлектродная ячейка ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Все измерения повторялись 2-4 раза.

Определение весового показателя коррозии (рисунок 1) в зависимости от концентрации Na_3VO_4 и времени испытаний показало: 1) с увеличением времени испытаний скорость коррозии возрастает как в присутствии ингибитора, так и без него; 2) наименьшая скорость кор-

розии и наибольший защитный эффект ингибитора отмечался при концентрациях Na_3VO_4 0,0001 и 0,0002 М; 3) при концентрациях Na_3VO_4 0,00005 и 0,0003 М и длительном времени испытаний 72 и 96 часов Na_3VO_4 показал отрицательный защитный эффект, т.е. увеличил скорость коррозии.

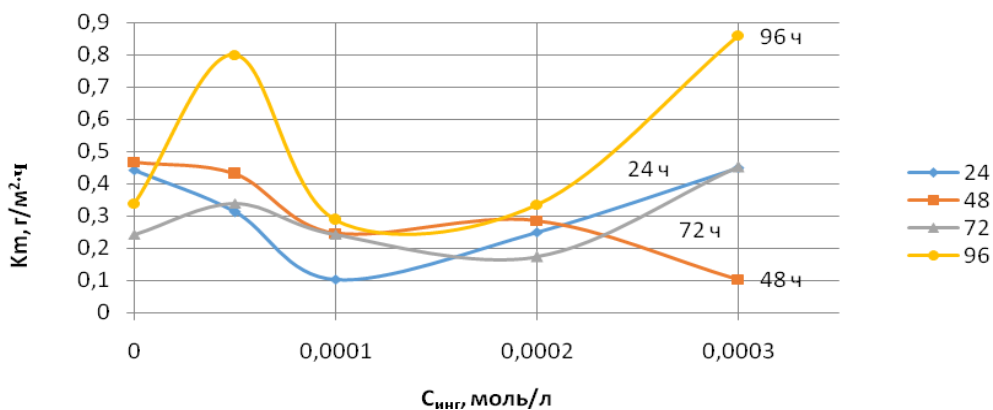


Рисунок 1 – Зависимость весового показателя коррозии от концентрации Na_3VO_4 в 3% растворе NaCl при 24 ч, 48 ч, 72 ч и 96 ч испытаний

Определение плотности тока коррозии гальванических цинковых покрытий электрохимическим методом из поляризационных кривых при разных концентрациях Na_3VO_4 в 3%-ом растворе NaCl (рисунок 2, таблица) также как при использовании весового метода показало наименьшую скорость коррозии при концентрациях Na_3VO_4 0,0001 и 0,0002 М.

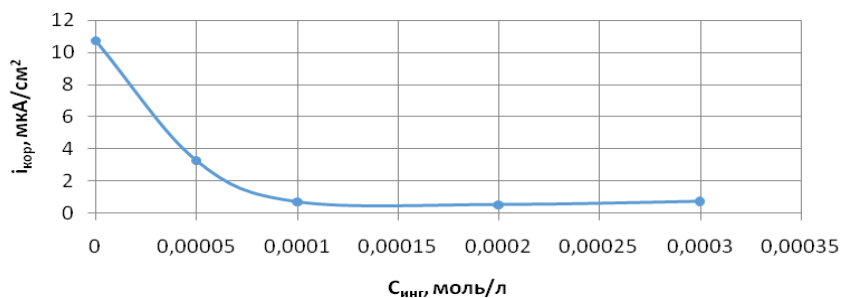


Рисунок 2 – Зависимость плотности тока коррозии цинковых покрытий от концентрации Na_3VO_4 в 3 % растворе NaCl

Таблица – Плотность тока коррозии цинкового покрытия, защитный эффект и коэффициент торможения Na_3VO_4 в 3%-ном растворе NaCl

Содержание Na_3VO_4 , моль/дм ³	$i_{\text{кор}}$, мкА/см ²	Z, %	γ
0	10,771	0	1
0,00005	3,266	69,67	3,3
0,0001	0,7034	93,47	15,3
0,0002	0,532	95,06	20,2
0,0003	0,734	93,18	14,6

Электрохимический метод четко показывает защитный эффект Na_3VO_4 при всех концентрациях. Плотность тока коррозии характеризует начальную скорость коррозии и потому качественно согласуется с характером изменения массового показателя коррозии при самом малом времени испытаний 24 часа (рисунок 1).

Защитный эффект ингибитора, определенный по токам коррозии, составляет более 90 % (таблица) при концентрациях Na_3VO_4 0,0001 М и более, в то время как на основании весовых измерений максимальный защитный эффект при концентрации ингибитора 0,0001 М и времени испытаний 24 часа составлял ~ 75 %.

На основании двух независимых методов исследования ингибиторной защиты гальванических цинковых покрытий можно сделать вывод, что оптимальная концентрация ингибитора коррозии Na_3VO_4 в 3 % растворе NaCl лежит в диапазоне 0,0001-0,0002 моль/дм³.

ЛИТЕРАТУРА

1. Процесс слабокислого цинкования - chimsn.ru [Электронный ресурс]. ООО «Химсинтез». 2014. URL: <http://chimsn.ru/bleskoobrazovately-dlya-galvanotehniki/process-slabokislogo-cinkovaniya/> (дата обращения: 25.09.2016).

УДК 620.197.3:620.193:621.357.7

Л.С. Грищенко, студ.; Н.Е. Акулич, асп.;
Н.П. Иванова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАЩИТНОЙ СПОСОБНОСТИ И КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ С БЕСХРОМОВОЙ ПАССИВАЦИЕЙ

В современном мире коррозия металлов и защита их от коррозии являются одной из важнейших научных и экономических проблем. Весьма актуальна разработка эффективных средств защиты от коррозии металлического оборудования для нефтяной, нефтегазодобывающей, перерабатывающей и транспортирующей отраслей [1].

Цинковые покрытия широко применяются для защиты от коррозии деталей машин, крепёжных деталей, стальных листов, проволоки, изделий, работающих в атмосфере, загрязнённой SO_2 , а также в закрытых помещениях с умеренной влажностью, и загрязнённых газами и продуктами сгорания. Также цинковые покрытия применяются для защиты от коррозии водопроводных труб, питательных резервуаров, предметов домашнего обихода, соприкасающихся с пресной водой при температуре не выше 60–70°C, а также для защиты стальных из-

делий от бензина и масла (бензобаки, бензино- и маслопроводы) и др. [2].

Цинковые покрытия на заключительной стадии подвергаются пассивации, которая необходима для повышения их коррозионной стойкости, сохранения декоративного вида, подготовки покрытия к окраске, а также для предотвращения образования продуктов коррозии цинка – $Zn(OH)_2$.

Процесс пассивирования металлов заключается в формировании на их поверхности тонких пленок, преимущественно окисной или окисно-солевой природы. Эффективность защитного действия таких пленок против коррозии зависит как от состава обрабатываемого металла или сплава, так и от способа их пассивирования. Традиционными растворами пассивации цинковых покрытий являются растворы на основе солей шестивалентного хрома.

Однако из-за токсичности соединений Cr (VI) Европейский союз в 2000 году запретил их использование для обработки деталей, используемых в автомобильной промышленности. В связи с этим актуальной задачей является разработка и исследование новых растворов бесхромовой пассивации цинка.

Целью данной исследовательской работы является изучение защитной способности и коррозионной стойкости гальванических цинковых покрытий с бесхромовой пассивацией.

Объектами исследования являлись пластинки из углеродистой стали марки 08кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 20×20 мм. В качестве электролита использовали цинкатный электролит следующего состава (г/л): ZnO – 8–12; NaOH – 90–120; блескообразователь Цинкамин-2 – 8–12; Очиститель ДС-ЦО – 4–6; усилитель блеска БНК – 0,5–1,5.

После осаждения цинковых покрытий образцы химически пассивировали в растворах следующего состава: Na_3VO_4 – 0,03 и 0,045 моль/дм³; NaF – 0,56 г; $K_3[Fe(CN)_6]$ – 2,6 г при температуре 20°C в течение 1–10 мин. Далее образцы промывали холодной водой и высушивали на воздухе.

На полученных образцах проводили контроль внешнего вида покрытия, контроль защитных свойств пассивных конверсионных пленок, а также исследовали коррозионные свойства покрытий в 3%-ном растворе NaCl электрохимическим методом [1].

Защитные свойства пассивных пленок на осажденном покрытии оценивали методом капли, согласно которому использовали раствор ацетата свинца с концентрацией 50 г/дм³ (ГОСТ 9.302–88) и определяли

время до появления в основании капли черного пятна контактно выделившегося свинца.

Потенциостатические поляризационные кривые снимали с использованием потенциостата ПИ-50-Pro в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с платиновым вспомогательным электродом, электродом сравнения служил хлорсеребряный электрод. Электрод выдерживали в ячейке 5–15 мин до установления стационарного потенциала. Затем снимали поляризационные кривые при скорости развертки 1 мВ/с в диапазоне потенциалов от –300 до +30 мВ относительно стационарного потенциала. Измерения проводили при температуре 20–22 °С. Плотность тока коррозии пассивированных цинковых покрытий в 3%-ном растворе NaCl определяли графически: путем экстраполяции прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых до их пересечения.

Цинковые покрытия, полученные из цинкатного электролита, являются полублестящими, имеют светло-серый цвет. После химической обработки образцов в растворе пассивации с концентрацией Na_3VO_4 0,03 моль/дм³ в течение 120 с при 20 °С на цинковых покрытиях образуется золотистая пленка конверсионного покрытия.

При увеличении продолжительности пассивации, а также увеличении концентрации ортофосфата натрия Na_3VO_4 в растворе, защитная способность пассивированных пленок улучшается (таблица). Наилучшей защитной способностью согласно результатам испытаний методом капли (время выдержки капли ацетата свинца более 80 с) обладают конверсионные покрытия, полученные обработкой в 0,03 М растворе Na_3VO_4 при 20 °С при времени пассивации цинкового покрытия более 180 с.

Значения плотностей тока коррозии пассивированных цинковых покрытий в 3%-ном растворе NaCl, определенные по поляризационным кривым, находятся в пределах 0,630–0,006 мА/см² при времени пассивации 60–600 с в растворе 0,03 М Na_3VO_4 .

Таблица – Защитные свойства конверсионного покрытия в зависимости от продолжительности пассивации в растворе Na_3VO_4 при температуре 20 °С

Время пассивации, сек	Время выдержки капли ацетата свинца, с	
	0,03 М Na_3VO_4	0,045 М Na_3VO_4
60	55	60
120	60	65
180	80	75
240	90	95
300	105	109
420	120	115
600	130	130

При увеличении концентрации Na_3VO_4 в растворе пассивации до 0,045 М, ток коррозии несколько уменьшается и составляет 0,220–0,002 мА/см² при времени пассивации 60–600 с.

Как видно из экспериментальных данных при увеличении продолжительности пассивации, а также увеличении концентрации Na_3VO_4 в растворе пассивации, ток коррозии уменьшается, и, следовательно, коррозионная стойкость пассивированных пленок возрастает.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И. В., Хорошилов А. В., Флорианович Г. М. /. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – С. 45–56

УДК 544.654.2

А.Д. Корней, магистрант;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БЛЕСТЯЩИХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Развитие новых отраслей промышленности и научно-технический прогресс невозможен без создания материалов, которые по своим физико-механическим и химическим свойствам превосходят традиционно применяемые. В этой связи совершенствование цинковых электрохимических покрытий является и по сей день одним из актуальных направлений современной гальванотехники [1].

В настоящее время использование в процессах электролиза переменного тока, толчка тока, перерыва тока обусловило создание нового направления в электрохимии – нестационарного электролиза. Применение нестационарного режима в гальванотехнике при электроосаждении металлов и сплавов, прежде всего, позволит расширить спектр их эксплуатационных свойств: повысить адгезию покрытия с основой, уменьшить размер зерен, пористость, шероховатость и наводороживание, повысить твердость и износостойкость, увеличить коррозионную стойкость и защитную способность [2].

Цель работы – разработка технологии осаждения цинкового покрытия в импульсном режиме электролиза, обеспечивающая получение покрытий с улучшенными физико-химическими свойствами. В качестве электролитов использовались: сульфатный электролит, который используется для нанесения покрытия на не сложно профилируе-

мые детали; цинкатный и аммиакатно–хлоридный электролиты, которые используются для нанесения покрытий с развитым профилем. Состав электролитов приведен в таблице 1. Осаждение цинковых покрытий происходило в стационарном и импульсном режимах с плотностью тока $i = 3, 5$ и 10 А/дм^2 с варьированием времени импульса и паузы. Для сернокислого электролита во всех режимах импульсного электролиза выход потоку на 10 % ниже чем при стационарных условиях и составляют 80%. Для цинкатного и аммиакатно–хлоридного электролитов различия в выходах по току в импульсных режимах по сравнению со стационарными не значительны и составляют в среднем 92%. Это может быть обусловлено восстановлением цинка из комплексных ионов в данных электролитах. Для всех электролитов характерна тенденция уменьшения выходов по току с увеличением плотности тока во всех режимах импульсного электролиза, но для аммиакатно–хлоридного электролита этот эффект наблюдается в меньшей степени.

Исследуемые образцы подвергались анализу морфологии поверхности с увеличением до 1000 раз. На рисунке 1 представлен вид поверхности образцов в аммиакатно-хлоридном электролите.

Из фотографий поверхности можно сказать, что осадок располагается на поверхности равномерно, наблюдается более ярко выраженное положительное выравнивание.

Таблица 1 – Состав электролитов, выбранных в НИР, для осаждения цинковых покрытий (г/л)

Электролит № 1	Электролит № 2	Электролит № 3
ZnSO ₄ – 200 г/л	ZnO – 15 г/л	ZnCl ₂ – 60 г/л
Al ₂ (SO ₄) ₃ – 20 г/л	NaOH – 150 г/л	NH ₄ Cl – 150 г/л
Na ₂ SO ₄ – 50 г/л	Очиститель ДС – 5 мл/л	ЛГ 50А – 10 мг/л
–	Цинкамин-0,2 – 10 мг/л	ЛГ 50Б – 5 мг/л
$i = 2 - 4 \text{ А/дм}^2$	$i = 1 - 5 \text{ А/дм}^2$	$i = 0,3 - 5 \text{ А/дм}^2$
T = 18 – 40 °С	T = 18 – 40 °С	T = 18 – 40 °С
pH = 3,5 – 4,5	pH = 5 – 6	pH = 5 – 6

С уменьшением времени импульса с 1 до 0,1 с и времени паузы с 0,5 до 0,01 с, наблюдается уменьшение размера зерен полученного покрытия. Покрытия становятся более гладкими и блестящими. Проводились исследования элементного состава покрытий, полученных из аммиакатно-хлоридного электролита при плотности тока 10 А/дм^2 в импульсном режиме электролиза. В таблице 3 отображен элементный состав покрытий, полученных из аммиакатно–хлоридного электролита при плотности тока 10 А/дм^2 в импульсном режиме электролиза

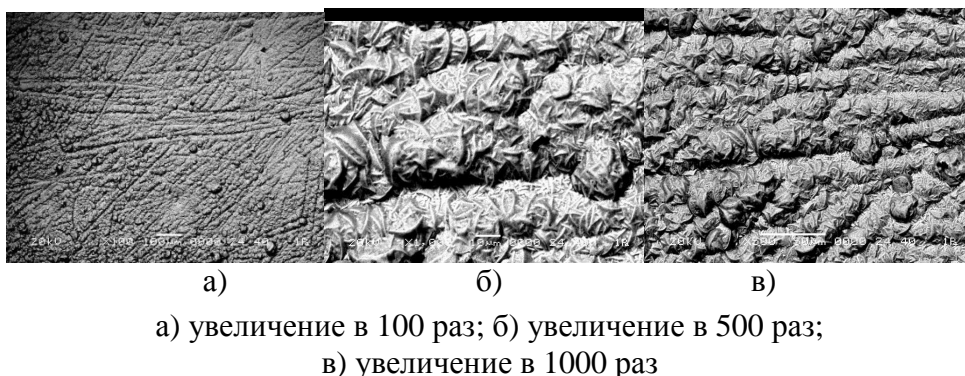


Рисунок 1 – Микрофотография защитного цинкового покрытия, образец № 1

Полученные покрытия подвергались исследованию на коррозионную стойкость. Токи коррозии определялись электрохимическим методом в 3 % растворе NaCl.

На рисунке 2 представлены анодные и катодные поляризационные кривые осаждённого цинкового покрытия полученного в импульсном режиме при плотности тока 5 А/дм² с варьированием времени паузы и импульса.

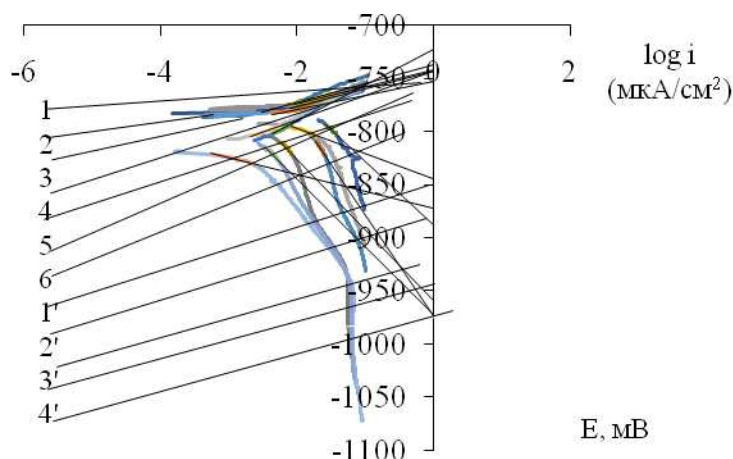


Рисунок 2 – Анодные и катодные поляризационные кривые цинкового покрытия полученного в импульсном режиме при плотности тока 5 А/дм² с варьированием времени паузы и импульса

После коррозионных испытаний образцов, полученных в различных электролитах на токи коррозии в 3% NaCl можно сказать, что наименьший ток коррозии наблюдается для образцов, полученных в аммиакатно-хлоридном электролите, который составил 36 мкА/см², в сернокислом составил около 40 мкА/см², в цинкатном – 48 мкА/см².

Коррозионную стойкость покрытий дополнительно исследовали в камере соляного тумана до появления очагов белой коррозии. Данные образцы исследовались визуальным методом после нахождения в камере соляного тумана по истечению 5 и 10 часов. Можно сказать,

что наименьшее количество очагов белой коррозии было зафиксировано при времени импульса 1 с, времени паузы от 0, 5 до 0,1 с. При уменьшении времени импульса в 10 раз и уменьшении паузы от 0,05 до 0,01 с, количество очагов белой коррозии несколько увеличивается, что более характерно для образцов, полученных в серноокислом электролите.

В ходе эксперимента установлено, что образцы, полученные в серноокислом электролите при плотностях тока 3, 5 и 10 А/дм² в импульсном режиме электролиза имеют выходы по току на 10–20% ниже, чем образцы, полученные при тех же плотностях тока в стационарном режиме электролиза, которые в среднем составили 93%. В цинкатном электролите, образцы полученные при плотностях тока 3 и 5 А/дм², как при импульсном режиме электролиза, так и при стационарном режиме имеют значительные выходы по току, около 92 %. При увеличении плотности тока до 10 А/дм² выходы по току падают на 10–15% и составляют около 80 %. При рассмотрении аммиакатно-хлоридного электролита, можно сказать о том, что при плотностях тока 3 и 5 А/дм², как при импульсном режиме электролиза, так и при стационарном выходы по току составляют 95%. При увеличении плотности тока до 10 А/дм² выходы по току варьируются от 91 до 95%. Исключение составляют образцы, полученные в импульсном режиме при времени паузы 0,1 и 0,05 с, выходы по току которых составили 81 и 85 % соответственно.

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 544.653.23, 544.654.2

А.В. Пянко, магистрант;
В.В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;
А. А. Черник, доц., канд. хим. наук;
(БГТУ, г. Минск)

ГАЗОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПЛЕНКИ НА ОСНОВЕ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ ОКСИДОВ ДЛЯ ГАЗОВЫХ СЕНСОРОВ

Решение проблем безопасности и активного мониторинга состояния окружающей среды может быть обеспечено системами контроля на основе сенсорных устройств. Для этих целей использу-

ются адсорбционно-полупроводниковые газовые датчики, позволяющие решить широкий круг задач и обладающие существенными достоинствами, к которым относятся высокая чувствительность, низкая стоимость, малые размеры, простота обслуживания [1]. Одним из основных типов химических сенсоров является адсорбционно-резистивный газовый сенсор, чувствительный слой которого формируется на основе полупроводниковых тонких пленок. Перспективным направлением в разработке химического сенсора является использование высокоупорядоченных нанопористых матриц для получения наноструктурированных металлооксидных слоев на подложках кремния.

Наиболее подходящим материалом для формирования структурированных газочувствительных слоев является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеисто-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости. [2].

Формирование хеморезистивного слоя на поверхности пористого АОА (видимая поверхность 4 см^2) осуществляли электрохимическим окислением Sn^{2+} в Sn^{4+} в растворе SnSO_4 на поверхности пористой структуры АОА, инициируя осаждение гидроксидов олова(IV) в порах АОА. Образцы пористого АОА с нанесенным слоем SnO_2 выдерживали в течение 1 мин в 1% растворе КОН. Полученные таким образом слой гидроксида на поверхности АОА после естественной сушки подвергали отжигу при температуре 750°C в течение 30 мин. Полученные таким образом слои представлены на рисунок 1.

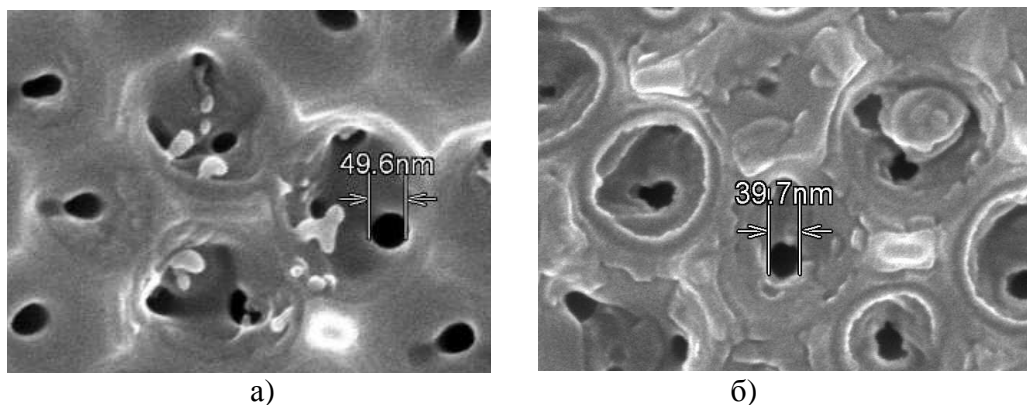


Рисунок 1 – Микрофотографии поверхности образца АОА матрицы до (а) и после (б) осаждения хеморезистивного слоя SnO_2

Диаметр пор сформированного упорядоченного слоя АОА составлял 49,6 нм, а диаметр пор после осаждения хеморезистивного слоя SnO_2 – 39,7 нм. Таким образом, диаметр пор после наполнения

уменьшился на 9,9 нм, данная величина выражает приблизительную толщину хеморезистивной пленки.

Отклики на чувствительность пленки к газу NO₂ получали путем нагрева подложки нагревателем до температуры кремниевой подложки до 300⁰С. Электрическое сопротивление образца измерялось через внешние контакты.

Тестирование газового сенсора проводилось с использованием тестовой структуры и путем получения откликов на NO₂ поверхности с наноструктурированным оксидом олова в порах АОА.

Выявлено, что сопротивление образца восстанавливается через 350 с после подачи NO₂ на поверхность хеморезистивного слоя.

Таким образом, в ходе экспериментов определены оптимальные условия, сочетающие стабильность и достаточно высокую чувствительность полученных сенсоров. Структурированные газочувствительные пленки из поликристаллического SnO₂, сформированные электрохимическим окислением ионов Sn²⁺ показали приемлемые отклики на NO₂ с максимальной чувствительностью при температуре 300⁰С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы золь-гель технологии нанокомпозитов / Максимов А.И. [и др.] // Издат. «Элмор», Санкт-Петербург, 2007. – 254 с.
2. Tungsten trioxide sensing layers on highly ordered nanoporous alumina template/ V. Khatko [et al] // Sensor & Actuators; B. Chemical, 2006, Vol.118, P.255-262.

УДК 661

А. В. Романовская, студ. ;
В. В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;
В. В. Чаевский, доц., канд. физ.-мат. наук
(БГТУ, г. Минск)

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ МЕДИ

В настоящее время одним из наиболее интенсивно развивающихся направлений в области модификации поверхности конструкционных материалов является нанесение на различные основы композиционных электролитических покрытий (КЭП), показывающих высокие физико-механические и электрохимические свойства [1]. Композиционные покрытия представляют собой металлическую матрицу, в

данном случае, из меди, содержащую дисперсную фазу, в частности, твердые и сверхтвердые частицы. Такие покрытия, как правило, обладают повышенными физико-механическими характеристиками и износостойкостью.

Использование ультрадисперсных алмазов (УДА) в качестве композиционного материала в электрохимических и химических металл-алмазных покрытиях приводит к повышению их износостойкости, существенной адгезии, резкому снижению коэффициента трения [1].

Метод электрохимического осаждения технически проще в производственной реализации, не требует сложного оборудования, не снижает прочности алмазного зерна из-за нагрева, имеется возможность покрывать изделия любой формы, есть возможность получить высокую концентрацию алмазного зерна в рабочем слое инструмента [1]. Используемые УДА представляют собой частицы, близкие по форме к сферическим или овальным (рисунок 1). Такие частицы могут образовывать устойчивые системы в электролитах [1].

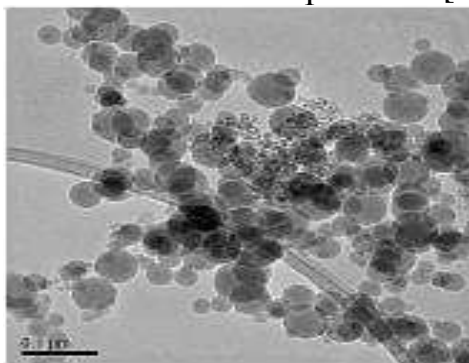


Рисунок 1 – Общий вид частиц наноалмазов

Во время осаждения взвешенные частицы УДА взаимодействуют с поверхностью растущего покрытия благодаря гидродинамическим, электростатическим и молекулярным силам. Этот процесс приводит к созданию композиционного покрытия. Частицы УДА, в отличие от обычных мелкодисперсных порошков, являются не наполнителями, а специфическими структурообразующими элементами. В связи с тем, что размеры их чрезвычайно малы (от 4 до 6 нм), содержание их в покрытии обычно невелико – от 0,1 до 1,5 %.

УДА сочетают в себе свойства одного из самых твердых веществ в природе (рисунок 2), способных участвовать в химических и электрохимических процессах [2].

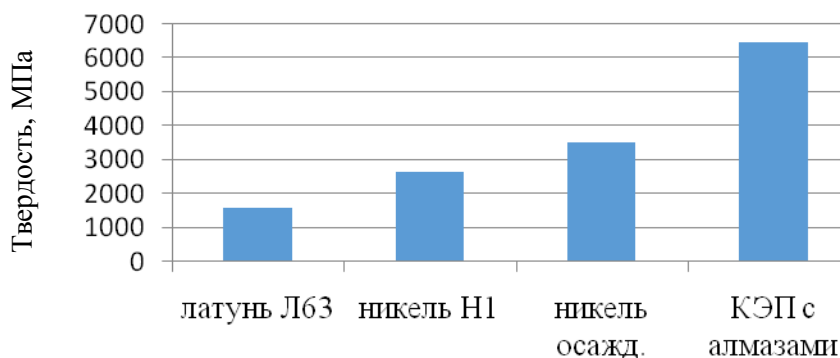


Рисунок 2 – Твердость некоторых материалов, применяемых в гальванотехнике

Увеличение концентрации УДА до 24-26 г/л в электролите приводит к росту твердости КЭП. Если продолжить повышать их концентрацию, то это приведет к увеличению количества агломератов. Образование агломератов наноалмаза приводит к снижению их подвижности в электролите и уменьшению вероятности закрепления агломерата, обладающего размером большим, чем критический размер агломерата, который при заданной плотности тока может быть закреплен слоем меди в прикатанной области. По этой причине происходит уменьшение твердости КЭП.

Известно [1], что повышение плотности тока до $2,00 \text{ А/дм}^2$ не оказывает сильного влияния на твердость КЭП.

Установлено, что значительное повышение плотности тока приводит к увеличению твердости КЭП из-за того, что с ростом плотности тока увеличивается критический размер агломерата, который может быть закреплен слоем меди в прикатодной области, но в процессе эксперимента выполнялось ограничение по току осаждения, которое было связано с качеством покрытия – его минимальной дефектностью (дендритообразование).

В ходе эксперимента плотность тока составляла $1,00 \text{ А/дм}^2$. При использовании плотностей тока больше $1,00 \text{ А/дм}^2$ происходит в некоторых случаях образование дендритов и/или увеличение внутренних микронапряжений в структуре покрытия.

В результате эксперимента было получено медное покрытие толщиной 20 мкм из стандартного электролита Уотса. Концентрация УДА в электролите составила 15 г/л. Выход по току меди – 99%. В качестве анодов были использованы медные пластины марки М0. Для обеспечения равномерного распределения дисперсной фазы по объему электролита были необходимы электрические мешалки. Скорость перемешивания определялась опытным путем.

Введение УДА в кислый электролит меднения привело к получению беспористых медных покрытий, в 1,5 раза выросла микротвердость, в 2 раза возросла эластичность покрытия, износ уменьшился в 9-10 раз, во много раз возросла коррозионная стойкость, рассеивающая способность электролита с УДА возросла в 3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Чаевский, В.В. Изучение состава и структуры Ni- и Cr- композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы на стали / Чаевский В.В, Дроздович В.Б. // Труды БГТУ, 2010. – Вып. 18, Сер. 6. Физ.-мат. науки и информатика. – С. 96-98.

2. Долматов В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза: свойства и применение // Успехи химии, 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687-708.

УДК 504.064.47:628.386

К.Ю. Шаметько, студ.; В.И. Чепрасова, асп.;
О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТЕХНОГЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ

Пигменты – это высокодисперсные порошкообразные красящие вещества, практически нерастворимые в воде, органических растворителях и других окрашиваемых средах.

По происхождению неорганические пигменты подразделяют на природные и синтетические, по назначению – на декоративные, защитно-декоративные, противокоррозионные и специальные (полиграфические, художественные, светящиеся, бактерицидные, термостойкие и др.).

Природные неорганические пигменты (например, железный сурик, охры, умбра) получают из минералов. Синтетические неорганические пигменты получают из чистых химических веществ, синтезированных искусственным путем. В их производстве используются следующие способы: химическое осаждение из водных растворов и суспензий, прокаливание смесей твердых веществ, реакциями в паровой или газовой фазе с последующей конденсацией продуктов реакций. Для придания необходимых свойств продукты синтеза и природные пигменты подвергают различной обработке: промывке, фильтрации, водному размолу, сушке, измельчению, модифицированию и т.д.

Таким образом, пигменты производятся из дорогостоящего дефицитного сырья по достаточно сложной технологии.

Вместе с тем отработанные электролиты гальванического производства характеризуются высокой концентрацией хромофорных ионов (цинка, никеля, хрома, меди и др.), что позволяет предположить возможность получения пигментов из этих техногенных отходов.

Для исследований были отобраны отработанные электролиты цинкования, никелирования и меднения различных белорусских предприятий машиностроительной отрасли, на которых используются хлораммонийные электролиты цинкования и сернокислые электролиты никелирования и меднения.

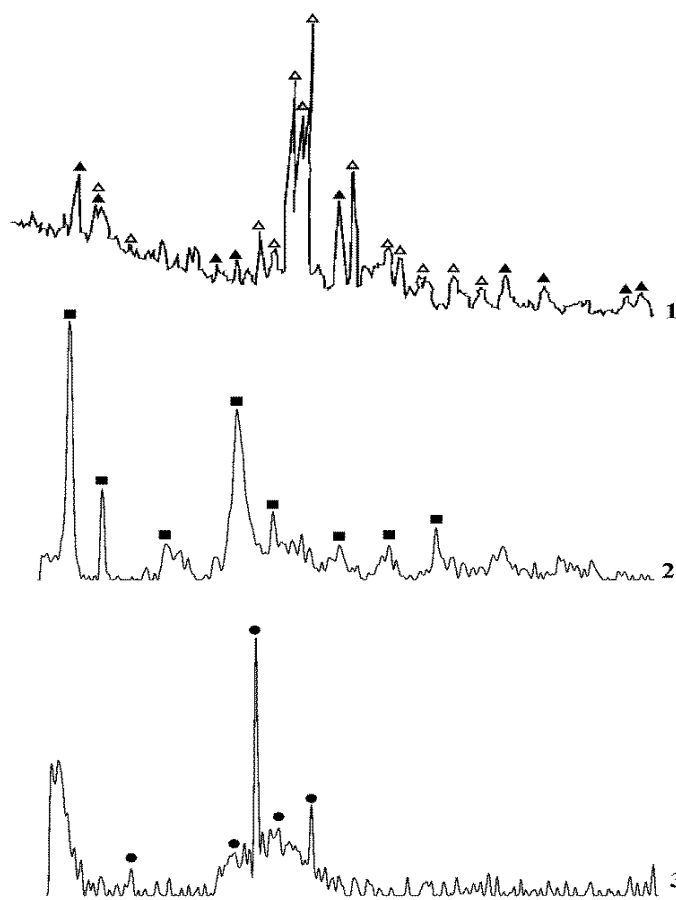


Рисунок 1 - ▲ – характеристические пики $ZnNH_4PO_4$,
△ – характеристические пики $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$,
■ – характеристические пики $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$,
● – характеристические пики $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$

Концентрация хромофорных ионов в них колеблется в следующих пределах: Zn^{2+} от 65,37 до 128,39 г/л; Cu^{2+} от 30,8 до 41,5 г/л; Ni^{2+} от 32,5 до 56,1 г/л. В качестве осаждающего реагента был выбран фосфат натрия, использование которого позволяет получить антикоррозионные пигменты. Осаждение осуществлялось при соотношении эквивалентов осадителя и катиона металла ($N_{ос}/N_{кат}$) равном единице. Полученный осадок подвергался пятикратной декантации, промывке на фильтре и высушивался при температуре 60°C.

По данным рентгенофазового анализа при осаждении ионов цинка из отработанных хлораммонийных электролитов цинкования образуется смесь $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$ и $ZnNH_4PO_4$ белого цвета (кривая 1 рис.1), при осаждении меди и никеля из отработанных сернокислых электролитов меднения и никелирования образуются $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3H_2O$ голубого цвета и $Ni_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ светло-зеленого цвета соответственно (кривые 2 и 3 рис.1).

Таким образом, отработанные электролиты цинкования, меднения и никелирования могут быть использованы для получения пигментов белого, голубого и зеленого цвета.

**ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) В ОТХОДАХ
ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА
И СЫРЬЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Для контроля содержания оксида железа (III) в отходах промышленного производства и сырьевых материалах для керамической, стекольной, строительной и др. отраслей используют различные методы: фотометрический; комплексонометрический; титриметрический титанометрический; атомно-абсорбционный и др.

Стандартизованы два фотометрических метода определения оксида железа (III) - с сульфосалициловой кислотой и *o*-фенантролином. Первый – основан на измерении оптической плотности образующегося в аммиачной среде комплекса трисульфосалицилата железа при использовании сульфосалициловой кислоты в качестве комплексообразователя. Второй – на предварительном восстановлении общего железа гидроксиламином солянокислым; двухвалентные ионы железа образуют с 1,10-фенантролином оранжево-красный комплекс, оптическую плотность которого измеряют при длине волны 510 нм.

Целью данной работы является оценка точности определения оксида железа (III) фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой по ГОСТ 19609.1 – 89 в каолине [1].

В соответствии с требованиями к аккредитованным лабораториям СТБ ИСО/МЭК 17025 точность результатов испытаний должна оцениваться неопределенностью, которая является в настоящее время единственной признанной на международном уровне оценкой точности результатов. В связи с этим была разработана методика оценки неопределенности определения содержания оксида железа (III) в каолине по ГОСТ 19609.1 – 89.

Количественное содержание оксида железа (III) определяли фотоколориметрическим методом с использованием спектрофотометра ПЭ-5300 ВИ. Массовую долю оксида железа (III) рассчитывали по формуле (1); массу оксида железа (III) в миллиграммах определяли по градуировочному графику. Для построения градуировочного графика из стандартного раствора (А), приготовленного из чистого оксида железа (III) готовят раствор Б с определенным содержанием в нем оксида железа, который используют в дальнейшем для приготовления градуировочных растворов.

Для оценки неопределенности содержания оксида железа (III) в каолине был использован метод моделирования, который основан на составлении модели зависимости измеряемой величины от всех влияющих величин, значительно воздействующих на измеряемую величину [2].

Влияющими величинами являются величины, входящие в функциональную зависимость, в соответствии с которой рассчитывается результат:

$$X = \frac{m_1 \cdot V \cdot 100}{m \cdot V_1 \cdot 1000}, \quad (1)$$

где X – массовая доля оксида железа (III), %; m_1 – масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику, мг; V – объём основного раствора, см³; m – масса навески каолина, г; V_1 – объём аликвотной части раствора, см³.

Кроме того, были составлены модели измерений определения массы оксида железа, найденной по градуировочному графику m_1 , концентрация раствора Б (C_B), концентрации раствора А (C_A):

$$m_1 = C_B \cdot V_B^i; C_B = \frac{C_A \cdot V_{\text{пип}}^{10}}{V_{1000}}; C_A = \frac{m_{\text{ж}} \cdot 1000}{V_{1000}} \quad (2)$$

где m_1 – масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику, мг; C_B – концентрация раствора Б, мг/см³; V_B^i – объём раствора Б, взятого для приготовления градуировочных растворов, см³; C_A – концентрация раствора А, мг/см³; $V_{\text{пип}}^{10}$ – объём раствора А, взятого для приготовления раствора Б, см³; V_{1000} – объём колбы, взятой для приготовления раствора Б, см³; $m_{\text{ж}}$ – масса оксида железа (III), взятого для приготовления раствора А, г; V_{1000} – объём колбы, взятой для приготовления раствора А, см³.

Таким образом, модель измерений массовой доли оксида железа (III) следующая:

$$X = \frac{m_{\text{ж}} \cdot V_{\text{пип}}^{10} \cdot V_B^i \cdot V \cdot 100\%}{m \cdot V_1 \cdot V_{1000}^2}, \quad (3)$$

Источниками неопределенности количественного определения содержания оксида железа (III) являются: масса оксида железа (III), найденная по градуировочному графику; объём основного раствора; объём аликвотной части раствора; масса навески каолина; повторяемость определения массовой доли оксида железа (III).

Стандартная суммарная неопределённость определяемой массы оксида железа (III) в исследуемом растворе $u(m_1)$ состоит из неопределенности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов $u(m_{\text{ж}}, m)$, и неопределенности обусловленной случайными колебаниями оптической плотности $u(m_{\text{изм}}, D)$:

$$u(m_1) = m_1 \cdot \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{изм}}, m)}{m} + \frac{u^2(m_{\text{изм}}, D)}{D}}; \quad u(m_{\text{изм}}, D)$$

$$= \frac{s}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(m_{\text{изм}} - \bar{m})^2}{S_{\text{изм}}^2}}; \quad S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [D_i - (a + b \cdot m_i)]^2}{m-2}}; \quad S_{\text{xx}} = \sum_{i=1}^m (m_i - \bar{m})^2, \quad (4)$$

где b – угловой коэффициент линейного градуировочного графика, a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат, p – число измерений при определении $m_{\text{изм}}$, m – количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них.

Суммарная стандартная неопределённость содержания массовой доли оксида железа (III) в каолине рассчитывается как корень квадратный из суммы квадратов относительных неопределённостей всех входных величин:

$$\frac{u_c(X)}{X} = \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{X}\right)^2} \quad (5)$$

Расширенная неопределённость U равна произведению суммарной стандартной неопределённости массовой доли оксида железа (III) в каолине $u_c(X)$ на коэффициент охвата k , равный 2 в предположении нормального распределения с вероятностью охвата 0,95: $U = k \cdot u_c(X) = 2 \cdot u_c(X)$.

Были проведены измерения концентрации железа в каолине и получены следующие результаты двух параллельных определений: 0,357 и 0,372 %. Стандартные неопределённости входных величин, рассчитанные в предположении прямого закона (погрешность весов, поправка на температуру мерной посуды), треугольного (погрешность мерной посуды), нормального (повторяемость результатов) представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Стандартные неопределённости входных величин

Входная величина	Стандартная неопределённость
1	2
m – масса навески	Погрешность весов: $u(m) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,000289$ г
V_1 – объём аликвотной части раствора	1. Калибровка: $u(V_k) = \frac{0,2}{\sqrt{6}} = 0,0816$ см ³ 2. Поправка на температуру ($t=20 \pm 5$ °C): $u(V_t) = \frac{0,02625}{\sqrt{3}} = 0,015$ см ³ , $u(V_1) = \sqrt{u^2(V_t) + u^2(V_k)} = \sqrt{0,015^2 + 0,0816^2} = 0,083$ см ³

1	2
V – объём основного раствора	1. Калибровка: $u(V_k) = \frac{0,15}{\sqrt{8}} = 0,0612 \text{ см}^3$ 2. Поправка на температуру ($t=20\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$): $u(V_t) = \frac{0,2625}{\sqrt{8}} = 0,152 \text{ см}^3$, $u(V) =$ $\sqrt{u^2(V_p) + u^2(V_k)} = \sqrt{0,152^2 + 0,0612^2} = 0,162 \text{ см}^3$
m_1 – масса оксида железа, найденная по градуировочному графику	1. Неопределённость оптической плотности: $u(m_{\text{изм.}}, D) = \frac{s}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(m_{\text{изм.}} - \bar{m})^2}{s_{xx}^2}}$; S $= \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [D_i - (a + b \cdot m_i)]^2}{m-2}}$; $S_{xx} = \sum_{i=1}^m (m_i - \bar{m})^2$, $S_{xx} = 0,045 \text{ мг}$, $S = \sqrt{\frac{0,000012}{8-2}} = 0,0014 \text{ мг}$, $u(m_{\text{изм.}}, D) =$ $\frac{0,0014}{0,65} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{8} + \frac{(0,0735 - 0,1425)^2}{(0,045)^2}} = 0,00345$ 2. Неопределённость массы: $u(m_1) = m_1 \cdot \sqrt{\frac{u^2(m_{\text{изм.}}, m)}{m} + \frac{u^2(m_{\text{изм.}}, D)}{D}} =$ $0,0735 \cdot \sqrt{\frac{0,00330^2}{0,1425} + \frac{0,00345^2}{0,1041}} = 0,0029 \text{ мг}$
δ – повторяемость определения массовой доли оксида железа	Неопределённость определения массовой доли оксида железа двух параллельных измерений: $u(\delta) = 0,011\%$

Рассчитанная по формуле 5 суммарная стандартная неопределённость равна 0,02 %, расширенная неопределённость: $U=0,04$ %. Полный результат: $(0,37\pm 0,04)$ %, т.е. неопределённость не превышает 11 % отн. Анализ бюджета неопределённости показал, что наибольший вклад (63,2 %) в неопределённость определения концентрации оксида железа вносит масса оксида железа, найденная по градуировочному графику.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 19609.1 – 89 Каолин обогащенный. Методы определения оксида железа (III).

2. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях/ пер. Р.Л. Кадиса, Г.Р. Нежиховского, В.Б. Сими́на; под ред. Л.А. Конопелько. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

А.А. Макеенко, студ.; С.В. Данилкович, студ.;
И.А. Хмызов, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, Минск)

СНИЖЕНИЕ РАСХОДА КАРБАМИДОФОРМАЛЬДЕГИДНОГО СВЯЗУЮЩЕГО В ПРОИЗВОДСТВЕ ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ

В настоящее время актуальным в производстве древесных плит является повышение качества продукции и снижение себестоимости, что решающим образом влияет на конкурентоспособность продукции. Повышение качества плит возможно путём модификации карбамидоформальдегидных смол, которые, в свою очередь, составляют значительную часть себестоимости продукции. В качестве реакционноспособных добавок целесообразно использовать высокоэффективные, нетоксичные, клеящие вещества, содержащие белки. В качестве такой добавки возможно использовать отруби. Отруби – побочный продукт мукомольного производства, представляют собой твердую оболочку зерна. Ранее отруби как добавка к карбамидоформальдегидным смолам в производстве древесных плит не использовались.

Целью работы является изучение влияния отрубей в композиции плит на их прочностные свойства и водостойкость, а также на возможность снижения расхода карбамидоформальдегидной смолы.

В работе проведен анализ литературных источников по вопросам синтеза карбамидоформальдегидных смол, механизма их отверждения, основные способы модификации с целью улучшения их клеящей способности и водостойкости.

Проведены следующие испытания модифицированной композиции связующего: определение липкости, вязкости и времени отверждения. Также было оценено влияние введения отрубей в карбамидоформальдегидную смолу на физико-механические показатели древесных плит. В результате проведения исследований разработан способ снижения расхода карбамидоформальдегидной смолы при производстве древесноволокнистых плит на 10%.

Показано, что использование отрубей увеличивает липкость связующего, следовательно, и транспортную прочность сформированных древесноволокнистых ковров. Определен оптимальный расход отвердителя, обеспечивающий требуемое время отверждения клеевой композиции, содержащей отруби – 1,5%.

Установлено, что разбухание по толщине ДВП при введении отрубей без сокращения расхода смолы уменьшилось с 30,1% до 25,2%.

Предел прочности при изгибе увеличивается с 40,9 до 48,8 МПа. Сокращение расхода смолы на 10% приводит к снижению показателей, однако добавление пшеничных отрубей в количестве 3% к а.с. смоле позволяет получить результаты соответствующие показателям плит при традиционном (12%) расходе карбамидной смолы. При проведении исследований изготавливали древесноволокнистые плиты расчетной плотностью 970 кг/м³. Результаты определения физико-механических показателей приведены в таблице.

Таблица – Физико-механические показатели ДВП

Состав клеевой композиции	Расход смолы, % к а.с. волокну	Влажность, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Разбухание, %	Содержание свободного формальдегида, мг/100г а.с. плиты
Карбамидоформальдегидная смола	12	5,4	40,9	30,1	10,2
Карбамидоформальдегидная смола с отрубями, 3%	12	5,5	48,8	25,2	7,6
Карбамидоформальдегидная смола	10,8	5,5	34,3	34,6	10,0
Карбамидоформальдегидная смола с отрубями, 3%	10,8	5,6	39,7	30,8	7,1

Таким образом установлено, что использование отрубей в композиции позволяет повысить прочность и водостойкость плит, либо сократить на 10% расход связующего без ущерба для физико-механических показателей. Целесообразность применения пшеничных отрубей объясняется их невысокой стоимостью и высокой эффективностью.

УДК 665.64.097.3

Е.Н. Дорошко, студ.; И.Ю. Козловская, канд. техн. наук, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ХАРАКТЕРИСТИКА ПРОЦЕССОВ НЕФТЕПЕРЕРАБОТКИ КАК ИСТОЧНИКА ОБРАЗОВАНИЯ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Каталитические процессы нефтепереработки, как одни из самых многотоннажных процессов, являются крупным источником образования отходов. Даже процессы с непрерывной регенерацией способствуют переходу в отвалы значительного количества катализаторов вследствие потери ими своих первоначальных свойств в результате изменения удельной поверхности, структуры пор, уменьшения активности.

В настоящее время свыше 80 % нефти перерабатывается с использованием каталитического крекинга, риформинга, гидрогенолиза сернистых соединений, гидрокрекинга и других каталитических процессов, являющихся источником образования отходов отработанных катализаторов.

В таблицах 1 и 2 приведены важнейшие каталитические процессы нефтепереработки [1], а также перечень образующихся отработанных катализаторов в соответствии с Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь [2].

Таблица 1 – Каталитические процессы нефтепереработки

Процесс	Катализатор	Условия проведения
Крекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с добавками редкоземельных элементов; Pt, Cr	740–790 К; 0,2–0,3 МПа
Риформинг	Полиметаллические катализаторы: Pt, Re, Ir (Cl, SO ₄) / Al ₂ O ₃	740–790 К; 0,8–1,5 МПа
Гидроочистка	Алюмокобальт-молибденовый, алюмоникель-молибденовый, алюмоникель-молибден-силикатный	600–680 К; 3–5 МПа
Гидрокрекинг	Цеолитсодержащие катализаторы с нанесенными соединениями Ni, Co, Mo и добавками Pt, Pd; WS ₂ /Al ₂ O ₃ ; (Co-Mo)/Al ₂ O ₃ и др.	520–740 К; 5–15 МПа
Изомеризация	Pt, Pd (Cl, F)/Al ₂ O ₃ ; цеолиты	360–770 К; 0,5–4 МПа

Наибольшее количество отработанных катализаторов образуется в процессе каталитического крекинга. Мировой объем потребления катализаторов крекинга составляет 300 тыс.т в год [3], что приводит к образованию соответствующего количества отходов.

Таблица 2 – Наименование отработанных катализаторов нефтепереработки [2]

Код	Наименование отходов
5950100	Катализаторы, содержащие алюминий, отработанные
5950200	Катализаторы, содержащие кремний, отработанные
5950300	Катализаторы, содержащие кобальт, отработанные
5950400	Катализаторы, содержащие никель, отработанные (3 класс опасности)
5950500	Катализаторы, содержащие хром, отработанные (3 класс опасности)
5950600	Катализаторы, содержащие цинк, отработанные
5950700	Катализаторы, содержащие ртуть, отработанные (1 класс опасности)
5950800	Катализаторы, содержащие сурьму, отработанные
5950900	Катализаторы, содержащие платину, отработанные
5951000	Катализаторы, содержащие палладий, отработанные
5951200	Катализаторы, содержащие молибден, отработанные (4 класс опасности)
5951400	Катализатор никельхромовый отработанный
5951500	Отработанные катализаторы, содержащие никель, медь
5951600	Отработанные катализаторы, содержащие медь (3 класс опасности)
5952000	Катализаторы отработанные, содержащие благородные металлы
5952200	Катализаторы, содержащие драгоценные металлы, испорченные или отработанные
5959900	Прочие катализаторы испорченные загрязненные и их остатки, не вошедшие в группу VIII B

В таблицах 3 и 4 приведены характеристики некоторых катализаторов крекинга, выпускаемых ведущими мировыми фирмами производителями, а также объем образования отработанного катализатора в мире.

Таблица 3 – Характеристика катализаторов крекинга

Показатель	Фирма-производитель и марка катализатора					
	Grace			Akzo-Nobel		Enhelhard
	Kristal -242	Futura -140	Brilliant -242	Advans- 937	Kobra	NaphthaMax
Содержание, % мас.: Al ₂ O ₃	49	42	49	43,5	44,4	44
Na ₂ O	0,25	0,25	0,25	–	–	–
PЗЭ ₂ O ₃	2,8	2,7	2,8	2,32	1,97	2,4
Удельная поверхность, м ² /г	280	290	300	99	134	162
Насыпная плотность, кг/м ³	700	700	710	870	940	860
Микроактивность	79	79	79	69	72	72

В Беларуси ежегодно образуется около 3500 т отработанного катализатора каталитического крекинга, который относится к отходам четвертого класса опасности (код отхода 5959900, наименование отхода – «Прочие катализаторы испорченные загрязненные и их остатки, не вошедшие в группу VIII B»).

Таблица 4 – Объемы образования отработанного катализатора крекинга

Регион	Число установок каталитического крекинга	Количество отработанного катализатора, т/год
Северная Америка	176	161 000
Азиатско-Тихоокеанский регион	48	43 800
Латинская Америка	37	33 800
Европа	34	31 000
Ближний Восток/Африка	17	15 500
Восточная Европа	13	12 000
Другие	11	10 000
Всего	336	306 600

Таким образом, можно сделать вывод о целесообразности его использования в качестве алюмосиликатного сырья или переработки с получением соединений редкоземельных элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Технология переработки нефти и газа. Процессы глубокой переработки нефти и газа, нефтяных фракций: учеб.-метод. пособие / Ткачев С.М.; Полоцкий государственный университет. – Новополоцк, 2006. – 345 с.

2. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь: утв. постановлением Мин-ва природных ресурсов и охраны окружающей среды Респ. Беларусь от 7 марта 2012 г. № 8.

3. Marafi, M. Spent catalyst waste management: a review: Part I Developments in hydroprocessing catalyst waste reduction and use / M. Marafi, A. Stanislaus // Resources, Conservation and Recycling. – 2008. – Vol. 52, № 6. – P. 859–873.

УДК 628.3.034.2

А.В. Шестель, студ.; Л.А. Шибека, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЗОЛЬНЫХ ОСТАТКОВ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Текстильная промышленность (главным образом красильно-отделочные производства) относится к числу водоемких отраслей, вносящих значительный вклад в общее количество сточных вод, образующихся в промышленном комплексе Республики Беларусь.

Целью работы является исследование процессов очистки сточных вод, образующихся на предприятиях по отделке и окраске тканей, с использованием зольных остатков торфяной и древесной золы.

Объектом исследований выступали предварительно очищенные сточные воды, образующихся на одном из текстильных предприятий Республики Беларусь. Отбор сточных вод для исследований производился перед сбросом их в городскую канализационную сеть (после проведения многоступенчатой очистки на заводских очистных сооружениях). Несмотря на очистку, в данных сточных водах наблюдаются превышения концентраций, допустимых для сброса в городскую канализационную сеть по ряду показателей: содержанию хлоридов, ПАВ, взвешенных веществ, сухому остатку и температуре. Сточные воды характеризуются также высокой цветностью.

В работе использовались четыре образца золы: торфяная (№1) и древесная зола, образующиеся на деревообрабатывающем предприятии; зола, образующаяся при сжигании торфобрикета в бытовых условиях (№2), и торфяная зола, образующаяся на торфобрикетном заводе (№3).

Эффективность процесса доочистки сточных вод, образующихся при окраске и отделке полотна, с использованием зольных остатков оценивали по величине оптической плотности раствора до и после взаимодействия фаз. Для этого навеску зольного остатка помещали в химический стакан и приливали определенный объем сточной воды. В течение 2 часов пробу периодически перемешивали и определяли оптическую плотность раствора после разделения твердой и жидкой фаз. Исследования проводили при различных концентрациях зольного остатка в пробе.

Установлено, что степень очистки сточных вод изменяется в диапазоне 17-79,1% при концентрации зольного остатка в растворе 5-100 г/л. Максимальная степень очистки сточных вод (79,1%) характерна для образца торфяной золы №2, образующегося при сжигании торфобрикета в бытовых условиях. Эта зола содержит минимальное (из исследуемых образцов торфяной золы) количество частиц с размером менее 0,25 мкм, характеризующихся высокой зольностью, и относительно высокое количество частиц с размером от 0,25 до 10 мкм.

Наименьшая эффективность очистки сточных вод наблюдается при использовании древесной золы. Степень очистки для этого образца изменяется в диапазоне 29,1-54,1% (в зависимости от концентрации зольного остатка в растворе), что, вероятно, обусловлено особенностями структуры, химическим и дисперсным составом частиц золы. Максимальная степень очистки сточных вод при использовании торфяной золы №1 составляет 64,6% при концентрации зольного остатка в растворе 100 г/л, а для торфяной золы №3 – 60,8% (при концентрации – 15 г/л).

Для установления оптимального времени взаимодействия золы со сточной водой в работе проведены исследования по определению эффективности очистки стоков при концентрации зольного остатка 75 г/л (образец №2) с различным временем взаимодействия фаз – 10, 20, 30, 60, 90 и 120 мин. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Эффективность очистки сточных вод в зависимости от времени взаимодействия фаз

Время взаимодействия зольного остатка со сточной водой, мин.	Степень очистки, %
10	46,4
20	57,1
30	42,8
60	60,7
90	64,3
120	79,1

Из представленных результатов видно, что оптимальным временем взаимодействия зольного остатка и сточной воды является 2 часа. При данной продолжительности взаимодействия фаз наблюдается максимальная степень очистки 79,1 %.

Представленные результаты свидетельствуют о возможности использования торфяной и, в меньшей степени, древесной золы в процессах доочистки сточных вод от красильно-отделочных предприятий. Выбор конкретных условий проведения процесса очистки должен определяться путем пробного эксперимента с учетом состава и объема образующихся стоков, дисперсного и химического состава зольных остатков, наличия на предприятии оборудования для очистки сточных вод и др.

УДК 661.333.1

А.Д. Битук, студ.; А.С. Маевская, студ.;
Л.С. Ещенко, проф., д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТА-НАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА (II)

Для получения железосодержащих пигментов используют железный купорос, который при термообработке преобразуется в α - Fe_2O_3 , имеющий насыщенный красный цвет. В работе [1] представлены результаты исследования влияния различных факторов на состав и свойства продуктов, получаемых термической обработкой смеси же-

лезного купороса и извести. Отмечено, что малярно-технические характеристики продуктов термообработки определяются, главным образом температурой процесса и соотношением $H_2O : CaO$.

В данной работе для оптимизации процесса производства железозоксидного пигмента-наполнителя использовали метод математического планирования. Исходя из проведенных ранее [1] исследований переменными параметрами явились: температура термообработки (X_1), массовое соотношение $H_2O : CaO$ (X_2) и продолжительность процесса (X_3).

Нижний и верхний предел варьируемых параметров был следующим: $X_1 - 500-650$ °С; $X_2 - 0,25-3,0$; $X_3 - 45-120$ минут. Железный купорос и известь смешивали с водой, смесь гомогенизировали и термообработывали в слое с толщиной 0,7 – 0,9 мм. Процесс получения пигментов-наполнителей проводили при условиях, указанных в матрице планирования эксперимента. Для полученных образцов определяли укрывистость согласно известной методике и рассчитали степень конверсии сульфата железа, которые явились выходными параметрами.

Условия синтеза и результаты исследований представлены в таблице 1. Исходя из значений Y_1 проведен регрессионный анализ данных и получено уравнение зависимости укрывистости от температуры термообработки (X_1), массового соотношения $H_2O : CaO$ (X_2) и продолжительности (X_3):

$$Y_1 = 66,95 - 0,0726X_1 - 1,75X_2 - 0,0236X_3 \quad (1)$$

Таблица 1– Значения входных и выходных параметров согласно матрице планирования эксперимента

№	Температура (X_1), °С	Массовое соотношение $H_2O : CaO$ (X_2)	Продолжительность (X_3), мин	Укрывистость (Y_1), г/м ²	Степень конверсии (Y_2), %
1	650	3,0	120	13,53	96,56
2	500	3,0	120	20,72	83,13
3	650	0,25	120	14,57	89,23
4	500	0,25	120	29,33	81,01
5	650	3,0	45	13,94	95,23
6	500	3,0	45	23,85	79,20
7	650	0,25	45	17,87	88,32
8	500	0,25	45	29,56	80,21

Согласно уравнению регрессии (1) наименьшее значение укрывистости достигается при температуре термообработки 650°С, массовом соотношении $H_2O : CaO$ равном 3,0 и продолжительности процесса равном 120 минут. Анализ уравнения регрессии показывает, что

наименьшее влияние на значение укрывистости оказывает продолжительность термообработки, а более значимое - количество вводимой в смесь воды.

Исходя из значений Y_2 проведен регрессионный анализ данных и получено уравнение зависимости степени конверсии от температуры термообработки (X_1), массового соотношения $H_2O : CaO$ (X_2) и продолжительности (X_3):

$$Y_2 = 38,58 + 0,0762X_1 + 1,4X_2 + 0,0234X_3 \quad (2)$$

Согласно уравнению (2), степень конверсии максимальная при температуре термообработки $650^\circ C$, массовом соотношении $H_2O : CaO$ равном 3 и продолжительности процесса равном 120 минут. Из анализа уравнения регрессии следует, что на значение степени конверсии сульфата железа (II) продолжительность термообработки, влияет не существенно, более значимое влияние оказывает количество вводимой в смесь воды, что совпадает с влиянием этих факторов и на значение укрывистости. Следовательно, укрывистость зависит от степени конверсии сульфата железа, что объясняется содержанием $\alpha-Fe_2O_3$ в образующихся продуктах.

Исходя из результатов исследований, установлен режим получения пигмента-наполнителя, при котором были получены опытные образцы (температура термообработки – 650 ; массовое соотношение $H_2O : CaO = 3,0$; продолжительность – 60 мин.). Результаты определения дисперсности исследуемого образца, полученные с помощью лазерного микроанализатора, представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Размер частиц и их распределение по размерам

Размер частиц, мкм	Содержание, %	Размер частиц, мкм	Содержание, %
0,05 – 1,0	13,27	5,0 – 10,0	53,52
1,0 – 2,0	11,33	10,0 – 20,0	5,08
2,0 – 3,0	5,35	20,0 – 50,0	0
3,0 – 4,0	2,89	4,0 – 5,0	8,56

Гистограмма распределения частиц по размерам, которая представлена на рисунке 1. Из гистограммы видно, что в основном присутствуют частицы размером от 5 до 10 мкм, их количество составляет 53,52%. Частиц, которые имеют размеры более 10 мкм, не превышает 5,08%.

Остальную часть 41,4% составляют частицы с размерами до 5 мкм. Частицы с размерами от 4 до 14 мкм являются кристаллами гипса, а более мелкодисперсные частицы принадлежат $\alpha-Fe_2O_3$.

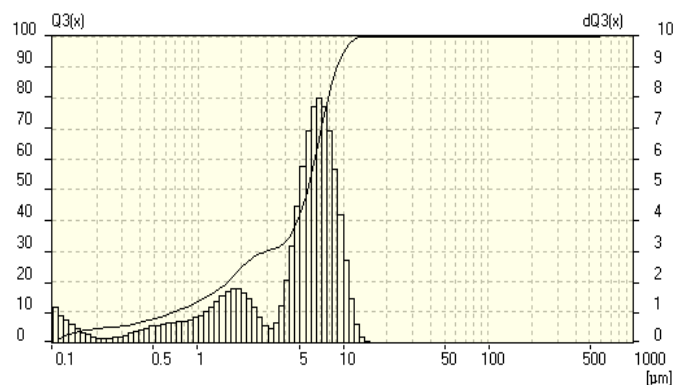
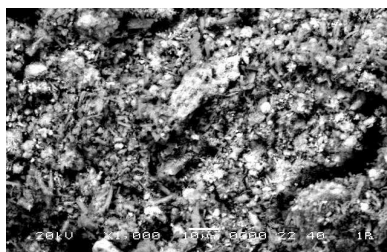


Рисунок 1 – Гистограмма распределения частиц по размерам для исследуемого образца

Микрофотография исследуемого образца пигмента-наполнителя представлена на рисунке 2.



увеличение $\times 1000$

Рисунок 2 – Микрофотография исследуемого образца

На снимке, отчетливо видны крупные продолговатые частицы игольчатой формы, что характерно для частиц гипса. Более мелкие частицы по форме близкие к сферическим, характерны для гематита $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Исходя из анализа полученных образцов (укрывистость, дисперсность) можно сделать вывод, что они соответствуют требованиям, предъявляемым к пигментным материалам, используемым для окрашивания в строительной промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Маевская А.С., Ещенко Л.С. Получение пигмента-наполнителя на основе железного купороса /А.С. Маевская. Сборник научных работ «67-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов» БГТУ, 2016.

Н. В. Валовень, магистр.; К. В. Шкредова, студ.
Е. А. Флюрик, доц., канд. биол. наук
(БГТУ, г. Минск)

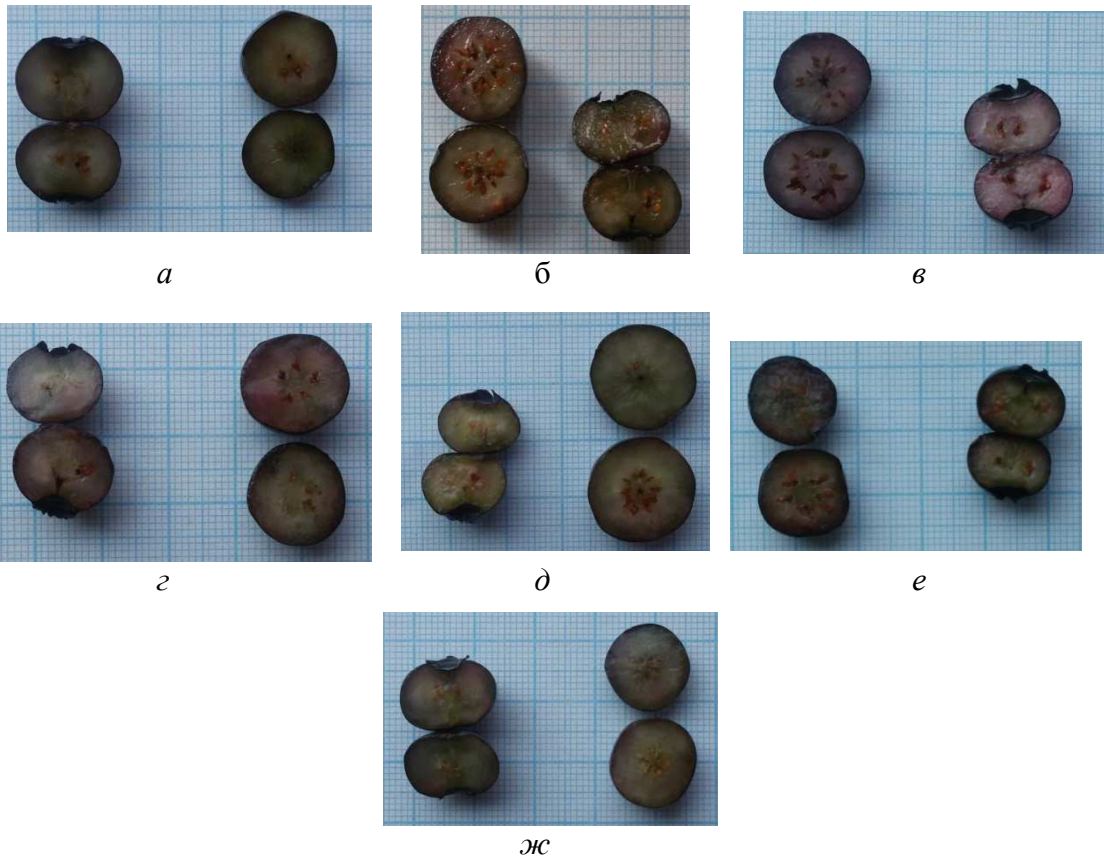
БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ПОТЕНЦИАЛ РАЗЛИЧНЫХ СОРТОВ ГОЛУБИКИ ВЫСОКОРОСЛОЙ

В настоящее время сырье, содержащее биологически активные вещества (БАВ), применяется для получения различных лекарственных препаратов, которые характеризуются высокой эффективностью и малой токсичностью, что позволяет использовать их длительное время для профилактики и лечения многих заболеваний без риска возникновения побочных явлений. Поэтому применение экстрактов лекарственных растений вместо синтетических средств открывает новое направление в медицине и их преимущество в том, что они экологически чистые и практически не вредны для организма человека. В настоящее время является актуальным получение экстрактов и настоек из растительного сырья богатого БАВ, которое произрастает на территории Республики Беларусь, но пока не нашло широкого применения, поэтому нам представляется перспективным использование с этой целью не только плодов голубики, но и ее листьев, которые необходимо заготавливать осенью (после сбора плодов).

Голубика – ветвистый листопадный кустарник высотой до 2,5 м. Например, голубика высокорослая представляет собой группу сортов голубики, произошедших от нескольких дикорастущих видов голубики (щитковая, узколистная, южная). Ягоды голубики ценятся за высокие вкусовые качества и широкий спектр БАВ, витаминов, которые обуславливают разнообразное благоприятное воздействие их на организм человека. Плоды голубики используются как в свежем, так и в переработанном виде, а также применяются в качестве сырья для изготовления лекарственных препаратов.

В настоящее время в Республике Беларусь голубика нашла широкое применение и возделывается не только для удовлетворения запросов отечественного рынка, но и для экспорта.

Ранее нами были проведены исследования по определению содержания БАВ в ягодах и листьях голубики узколистной, которые подтвердили наличие целого комплекса БАВ, таких как полифенолы, антоцианы, дубильные вещества, углеводы и витамины и в ягодах, и в листьях. На рисунке представлены плоды сортов голубики высокорослой, с которыми в настоящее время на кафедре биотехнологии и биоэкологии проводятся исследования (образцы предоставлены кафедрой охотоведения)



а – Блюкроп, *б* – Гербер, *в* – Джерси, *г* – Нортланд, *д* – Патриот,
е – Рубель, *ж* – Элизабет

Рисунок – Плоды различных сортов голубики высокорослой

В настоящее время были проведены органолептические исследования плодов вышеуказанных сортов. Кроме того, установили, что плоды сортов Рубель и Элизабет лучше поддаются сушке и хранению. Хуже всего хранятся плоды сортов Нортланд и Блюкроп.

Дальнейшая наша работа будет направлена на определение содержания БАВ в плодах, ягодах голубики высокорослой и проведении сравнительного анализа всех полученных данных для отбора наиболее перспективных сортов голубики, а также на исследование листьев голубики высокорослой с целью определения возможности их использования в качестве растительного сырья для производства лекарственных препаратов.

Т.С. Хильченко; К.А. Акушевич, студ.;
О.В. Нестер, инж.; Р.М. Маркевич, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД МОЛОЧНОГО ПРОИЗВОДСТВА ГРАНУЛИРОВАННЫМ АКТИВНЫМ ИЛОМ

Сточные воды предприятий по переработке молока характеризуются неравномерностью их качественного состава, расхода и значений рН, что нарушает нормальный режим работы очистных сооружений, значительно ухудшают эффективность биологической очистки. Это обуславливает необходимость усреднения состава и расхода сточных вод, а также применение их предварительной физико-химической обработки с высокими затратами на реагенты [1]. При биологической аэробной очистке сточных вод образуется большое количество избыточного активного ила, что является существенным недостатком, так как требует дополнительных расходов на его переработку и обезвреживание.

Применение гранулированного активного ила приведет к минимальному образованию избыточной биомассы, улучшению седиментационных свойств ила, повышению качества и сокращению времени очистки.

Целью данной работы являлось изучение процесса очистки сточных вод молочного производства с использованием гранулированного и флокулированного активного ила. Объектами исследования послужили сточные воды молочного производства, флокулированный и гранулированный активный ил.

С целью формирования гранул активного ила в аэробных условиях иловую смесь инкубировали в емкости с мешалкой объемом 2 дм³. Исходной иловой смесью заполняли емкость на 1/3 объема, доводили до рабочего объема сточными водами молочного производства и инкубировали в отъемно-доливном режиме с подпиткой 1 раз в 10 сут. Для этого иловую смесь переносили в мерный цилиндр (рис.1), отстаивали в течение 7 мин, сливали 2/3 объема надосадочной жидкости, доводили до рабочего объема свежей порцией сточных вод. В процессе инкубирования концентрация кислорода поддерживалась в пределах 4–5 мг/дм³, значение рН составляло 6,8–8,5, температура около 25°С.

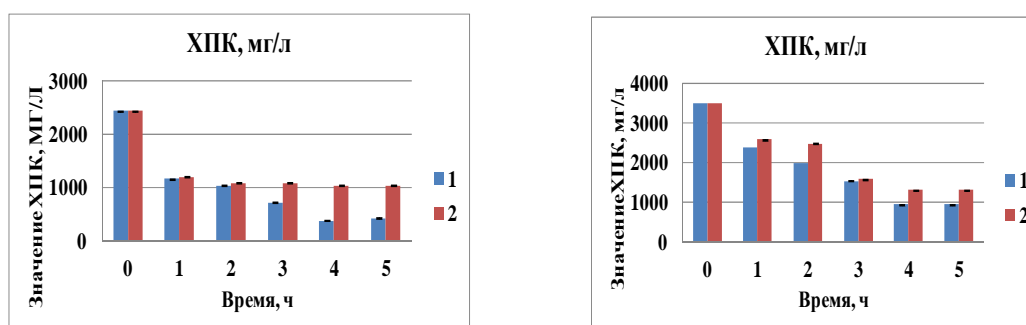
Иловый индекс исходной смеси составлял 230 мл/г. Гранулированный ил обладал значительно лучшими седиментационными свойствами, значение илового индекса – 76,5 мл/г.



а – гранулированный активный ил; б – исходный активный ил

Рисунок 1 – Осаждение ила через 7 мин отстаивания

Для изучения динамики снятия загрязнений сточных вод (по показателю ХПК) готовили смеси гранулированного и флокулированного активного ила со сточными водами с равными дозами ила по сухому веществу. Полученные смеси инкубировали в приведенных выше условиях, отбирая пробы для определения ХПК бихроматным методом. Динамика снятия значений ХПК представлена на диаграммах (рис.2).



1 – гранулированный активный ил; 2 – исходный активный ил

Рисунок 2 – Динамика снятия значений ХПК

Как видно из диаграмм, уже на 3-ем часу очистки показания ХПК меньше на сточных водах очищаемых гранулированным активным илом, то есть можно сократить пребывание сточных вод в аэротенке за счет более быстрой очистки. Кроме того, гранулированный ил более устойчив к токсикантам, при использовании гранулированного активного ила происходит минимальный прирост биомассы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Процесс очистки сточных вод молочного предприятия [Электронный ресурс] – Режим доступа: http://www.pergam.ru/articles/dairy_wastewater_treatment.htm. Дата доступа: 12.09.2016.

УДК 628.316.12:546.146

А.С. Василевский, О.В. Сиялко, студ.; Е.Г. Сапон, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОДОТ ФОСФАТОВ ОТСЕВОМ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА

Сброс фосфатов с городскими сточными водами является основной причиной эвтрофикации природных водных объектов. Фосфор является лимитирующим фактором численности организмов низших трофических уровней водных экосистем – бактерий, водорослей и др. Избыточное поступление его соединений в экосистемы приводит к «цветению» воды в период вегетации и неблагоприятно сказывается на состоянии водных объектов. В связи с этим, актуальным является вопрос совершенствования очистки сточных вод от фосфатов.

Один из эффективных методов удаления фосфатов из сточных вод основан на использовании сорбционных материалов. Наибольший интерес вызывает использование недорогих доступных материалов на основе природного сырья или отходов. Необходимым условием применения материала для очистки от фосфатов является наличие в его составе соединений кальция, алюминия, железа и магния, которые способны образовывать с ними трудно растворимые соединения. Как правило, эти материалы являются кальцийсодержащими и проявляют высокую эффективность при $pH > 7$.

В Беларуси, среди доступных материалов соответствующего состава выделяется электросталеплавильный шлак (ЭШ) – отход четвертого класса опасности, образующийся при плавке металлолома в электродуговых печах Белорусского металлургического завода, объем его образования превышает 500 тыс. т/год. Усредненный оксидный состав отсева ЭШ фракции 0–0,25 мм представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Усредненный оксидный состав ЭШ, масс. % [1]

CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	MgO	MnO
47,52	17,5	15,0	7,55	3,52	2,16

Как видно, из таблицы 1 в составе ЭШ преобладают оксиды кальция, что обуславливает его щелочную природу.

Целью работы заключалась в исследовании эффективности очистки реальных сточных вод от фосфатов отсевом ЭШ.

Объектами исследования были сточные воды, поступающие на очистные сооружения города Минска, а также иловые воды и фугат, образующиеся в результате уплотнения и механического обезвожива-

ния осадков сточных вод. В работе использовали ЭШ крупностью менее 0,25 мм.

В сточные воды дозировали мелкодисперсный ЭШ в дозах, указанных в таблице 2. Для проверки влияния взвешенных веществ на процесс очистки, эксперимент проводили для фильтрованных и нефильтрованных сточных вод. Пробы оставляли при перемешивании на четыре часа, затем ЭШ отфильтровывали на мембранном фильтре (размер пор 0,2 мкм). До и после контакта с ЭШ в сточных водах анализировали рН и концентрацию фосфатов. Концентрацию фосфатов определяли фотометрическим методом по СТБ ИСО 6878-2005 «Определение фосфора. Спектрометрический метод с молибдатом аммония». Значение рН – по СТБ ИСО 10523-2009 «Качество воды. Определение рН».

Результаты экспериментальных исследований эффективности использования ЭШ для очистки сточных вод от фосфатов представлены в таблице 2. Степени очистки сточных вод от фосфатов представлены на рисунке 1, информация об эффективности очистки иловой воды и фугата представлена на рисунке 2.

Как видно из данных таблицы 2, концентрация фосфатов при дозировании ЭШ в предварительно профильтрованную сточную воду снижается до 2,9 и 0,97 мгР/дм³ при дозе сорбента соответственно 1,5 и 2 кг/м³.

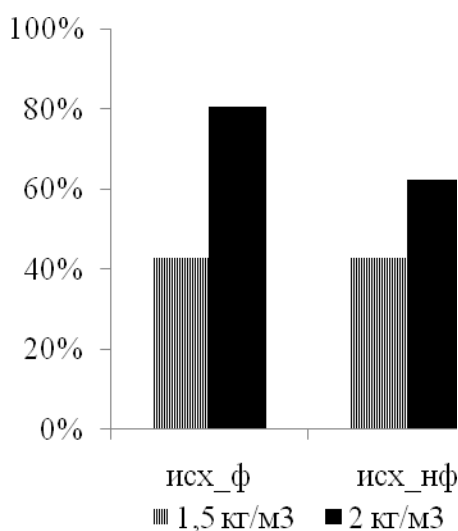
Таблица 2 – Результаты экспериментальных исследований

Очищаемая вода		доза ЭШ кг/м ³	рН исходной воды	рН после очистки	Концентрация фосфатов до очистки, мг Р/дм ³	Концентрация фосфатов после очистки, мг Р/дм ³
Сточная вода	ф.	1,5	8,22	9,26	5,09	2,90
	неф.			9,13		2,92
Сточная вода	ф.	2	7,94	8,81	4,93	0,97
	неф.			8,37		1,86
Иловая вода	ф.	10	7,53	9,70	50,93	1,56
	неф.			9,56		2,24
Фугат	ф.	10	7,43	8,935	98,38	5,34
	неф.			8,56		13,12

ф. – фильтрованная проба; неф. – нефильтрованная проба

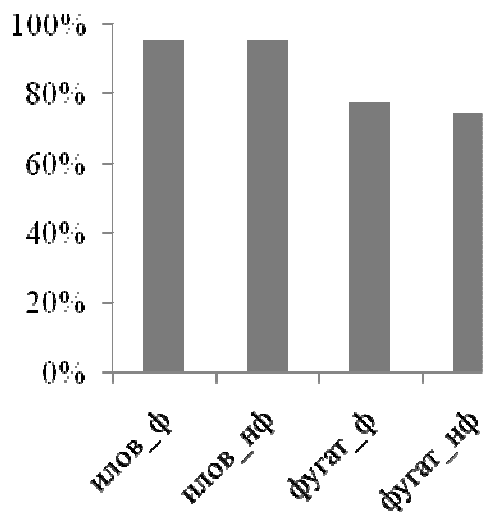
Следует отметить, что на степень очистки сточных от фосфатов сильное влияние оказывает наличие в пробе взвешенных веществ.

Так, при дозе ЭШ 2 кг/м³, степени очистки предварительно отфильтрованной и нефильтрованной воды соответственно равны 80,4% и 62,2%. Это может быть связано с тем, что взвешенные вещества экранируют поверхность сорбента, ограничивая его сорбционную емкость.



ф – без взвешенных веществ,
нф – в присутствии взвешенных веществ

Рисунок 1 – Степень очистки сточных вод



ф – без взвешенных веществ,
нф – в присутствии взвешенных веществ

Рисунок 2 – Степень иловой воды и фугата

При очистке иловой воды и фугата ЭШ также показал высокую степень удаления фосфатов, которая находилась в диапазоне 74-95%. Остаточные концентрации для отфильтрованных проб иловой воды и фугата, соответственно, равны 1,56 и 5,34 мгР/дм³.

К недостаткам использования ЭШ можно отнести повышение рН очищенных вод более 8,5. Однако, в связи с небольшими объемами образования иловой воды и фугата, данный фактор не будет оказывать существенного влияния на процесс биологической очистки.

В результате экспериментальных исследований на реальных сточных водах было подтверждено, что отсев ЭШ обладает высокой эффективностью удаления фосфатов и может быть использован на очистных сооружениях.

УДК 504.064

Т.В. Галанина, доц., канд. с.-х. наук; Я.С. Михайлова, магистрант
(КузГТУ, г. Кемерово)

ЭКОЛОГО-ЭКОНОМИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В РЕГИОНАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ УПРАВЛЕНИЯ ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА

Актуальность реализации стратегии устойчивого развития на уровне региона с учетом рыночных преобразований, обосновывает целесообразность построения модели управления эколого-экономической системой (ЭЭС).

Понятие ЭЭС используется многими исследователями наряду с близкими по смыслу понятиями «биоэкономическая система», «природно-экономическая система», «эколого-хозяйственная система». Основная суть понятия ЭЭС - это интеграция экономики и природы, представляющая собой взаимосвязанное и взаимообусловленное функционирование общественного производства и протекание естественных процессов в природе. Существует две основные интерпретации понятия ЭЭС - глобальная и регионально-территориальная или локальная.

Современное состояние эколого-экономического развития любого региона, как системы взаимосвязанных факторов, имеет прямое воздействие на смежные сферы жизнедеятельности общества [1].

Для разработки модели управления ЭЭС региона, на наш взгляд, необходимо значительное количество научных исследований, основанием которых служит эколого-экономический мониторинг. Особое внимание при этом должно уделяться экологической составляющей в связи с тем, что просчеты в данной сфере в дальнейшем, как показывает практика и отмечают некоторые ученые [2, 3], оказывают негативное влияние на социальные и экономические показатели состояния территорий.

Предмет регионального мониторинга – сложная совокупность социально-экономических процессов и явлений в регионах страны. При этом выделяются следующие комплексные направления регионального мониторинга: экологическое; экономическое; медико-биологическое; общественно-политическое; социальное; научно-техническое. На основании данных направлений можно сформулировать основные задачи регионального эколого-экономического мониторинга:

- организация наблюдения, получение достоверной и объективной информации о протекании на территории социально-экономических процессов;

- оценка и системный анализ получаемой информации, выявление причин, влияющих на характер протекания социально-экономических процессов;
- выявление факторов, вызывающих экономические и социальные угрозы в настоящее время и в перспективе;
- обеспечение органов управления, предприятий, учреждений и организаций, независимо от их подчиненности и форм собственности, граждан информацией, полученной при осуществлении эколого-экономического мониторинга;
- разработка прогнозов развития социально-экономической ситуации;
- подготовка рекомендаций, направленных на преодоление негативных и поддержку позитивных тенденций, доведение их до органов регионального управления.

Создание мониторинга на первом этапе функционирования генерирует следующие задачи:

- сбор информации об индикаторах и показателях протекающих процессов;
- проверка их на достоверность и объективность;
- системный анализ и оценивание полученной информации;
- определение корреляционных связей;
- построение математической модели комплексной системы мониторинга;
- выявление репрезентирующих факторов;
- корреспондирующая деятельность.

Наибольшее внимание необходимо уделить формированию информационной базы мониторинга (ИБМ), что является сложной задачей, широко обсуждаемой в кругах экологов и экономистов [4]. Эколого-экономический мониторинг может содержать различный набор индикаторов и показателей в зависимости от поставленной задачи применяемой модели, нормативной базы, хозяйственной специфики региона. Кроме того, целесообразно коррелирование с другими базами, например, базой государственной статистики, базой отходов производства и потребления и т.д. Мониторинг используется также как регулятор вышеперечисленных процессов в регионе, в том числе для организации системы управления отходами.

Исходя из вышеприведенного, можно выделить следующие основные принципы формирования ИБМ эколого-экономических преобразований в регионе:

1. ИБМ социально-экономических преобразований в регионе должна быть органично встроена в систему информационного обеспечения, контроля и регулирования социально-экономического разви-

тия региона, содержать информацию, необходимую федеральным органам государственного управления, отражая при этом специфику региона и особенности его развития.

2. Обязательное наличие в ИБМ социально-экономических преобразований региона полной информации о системе целей в каждой конкретной области реформирования, факторах, показателях и индикаторах развития объектов реформирования.

3. Основой формирования системы целей и характеризующих их показателей являются законодательные акты, постановления, программы органов государственного управления, а также инструктивно-методические материалы по направлениям реформирования.

4. Агрегированные показатели, характеризующие ход и результаты социально-экономических преобразований в регионе, должны быть наглядными, простыми в интерпретации, доступными для анализа и использования в практике управления.

5. При формировании ИБМ социально-экономических преобразований, кроме системы государственной статистики, необходимо использование информации специализированных систем (банковской, биржевой, системы трудоустройства).

Несмотря на то, что невозможно учесть влияние всех факторов экологического характера на уровень и динамику общих агрегированных показателей социально-экономического развития, чрезвычайно важным представляется учет тех, которые поддаются исчислению. В дальнейшем целесообразно оценивать показатели национального богатства и валового внутреннего продукта (ВВП), исчисленные с учётом и без учёта влияния экологического фактора. Уровень ВВП, не учитывающий воздействие социально-экономической деятельности на окружающую среду, генерирует завышенную оценку экономического развития. В настоящее время на основе учёта издержек потребления природного капитала разрабатывается методология исчисления экологически скорректированного ВВП с целью выявления проблем устойчивого развития.

Авторы считают, что без использования эколого-экономического мониторинга региональное управление будет малоэффективным с «дефицитом» оптимальных условий для улучшения состояния природной среды региона.

Полученную в ходе проведения мониторинга информацию необходимо использовать для выработки показателей, участвующих в построении модели ЭЭС, т. к. широко используемые в настоящее время показатели, такие как валовой национальный продукт (ВНП) и величины индивидуальных ресурсов или потоков загрязняющих ве-

ществ, не обеспечивают достаточной информацией для оценивания устойчивости развития.

Степень участия экологических и экономических факторов в эколого-экономической модели может быть различной. В одних случаях - в «чисто» экономической модели, например, наряду с выпуском основной продукции, учитывается и выпуск «побочной продукции» - отходов, как загрязнителей среды; в других - моделируются взаимосвязи экологических факторов и результаты расчетов используются в прогнозных или плановых производственных задачах. Аналогичное значение имеет модель природной экосистемы, содержащая уравнения баланса живого органического вещества (биомассы). Практическое применение (для прогнозирования воздействия структуры экономики на окружающую среду) в ряде стран приобретают расширенные модели межотраслевого баланса, включающие не только производственные отрасли, но и отрасли, уничтожающие вредные отходы.

Таким образом, развитие эколого-социо-экономического (регионального) мониторинга обеспечивает возможности для построения наиболее оптимальной модели ЭЭС региона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мониторинг и оценка эколого-социо-экономического развития территории / М.В. Россинская [и др.]. – Шахты: ФГБОУ ВПО «ЮРГУЭС», 2012.
2. Галанина, Т.В. Экологические последствия при различных классах техногенных воздействий / Т.В. Галанина // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2009. – Т. 7. – № 12.
3. Михайлов, В.Г. Исследование эффективности управления природоохранной деятельностью на Кемеровском ООО ПО «Химпром» / В.Г. Михайлов, С.М. Бугрова // В мире научных открытий. – 2013. – № 10.
4. Баумгартэн, М.И. Об адекватности математической модели базе данных экологических параметров / М.И. Баумгартэн, Т.В. Галанина // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Информационно-телекоммуникационные системы и технологии». – Кемерово: КуГТУ, 2014.

УДК 661.743.3

А.И. Егоров, асп. (КузГТУ имени Т.Ф. Горбачёва, г. Кемерово)

ИЗВЛЕЧЕНИЕ АДИПИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ КИСЛОГО СТОКА ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

При производстве капролактама на КАО «Азот» города Кемерово в цехе Анон-2 (отделение «Окисление») при окислении циклогексана воздухом образуются водно-кислые стоки. В настоящее время методом утилизации водно-кислого стока является сжигание в специальных печах. В связи с ужесточением экологических норм по выбросам для предприятий и экономической ситуацией обостряется вопрос использования отходов производства с экологической и экономической точек зрения. Одним из выходов является извлечение востребованных продуктов для продажи или возвращения их в производство, что приводит к уменьшению загрязнения окружающей среды от сжигания отходов и к увеличению прибыли предприятия за счёт использования извлечённых веществ.

Экономически наиболее целесообразно, из всех присутствующих кислот в водно-кислом стоке, выделение адипиновой кислоты. С каждым годом увеличивается потребность в её производстве. Это связано с увеличением числа производств, использующих адипиновую кислоту как сырьё.

Адипиновая кислота ($C_6O_4H_{10}$) является двухосновной предельной карбоновой кислотой. Адипиновая кислота – белое кристаллическое твёрдое вещество с температурой плавления $153^{\circ}C$, без запаха [1].

Адипиновая кислота – динамично развивающийся продукт химической промышленности. С каждым годом увеличивается потребность в её производстве. Это связано с увеличением количества производств, использующих адипиновую кислоту как сырьё. Существуют следующие способы использования адипиновой кислоты [2]:

- является сырьем (используется около девяноста процентов всей производимой кислоты) в производстве нейлона 66, а также ее полиуретанов и эфиров;

- является основным компонентом средств, предназначенных для удаления накипи;

- применяется для удаления материала, который остался после заполнения швов между плитками из керамики;

В России адипиновую кислоту используют, в основном, для производства пластификаторов, полиамидов, полиуретанов [3].

Из-за недостатка собственного производства адипиновую кислоту, в основном, экспортируют из Германии, Китая и Украины.

Экспериментальная часть

Образцы водно-кислого стока (25-30°C) производства капролактама были отобраны в отделении «Окисление» перед подачей их в цех, где стоки сжигаются. Был определён состав водно-кислого стока по данным лабораторных анализов с массовой долей компонентов в процентах. Вещества определяли методом жидкостной хроматографии. Результаты лабораторных анализов представлены в табл. 1.

Таблица 1 - Состав водно-кислого стока

Состав стока	Содержание, %
уксусная и муравьиная кислоты	0,3
капроновая, каприловая и каприновая кислоты	0,5
валериановая кислота	0,1
пропионовая и изомасляная кислоты	0,3
щавелевая кислота	2,8
малоновая кислота	0,8
янтарная кислота	2,1
глутаровая кислота	6,2
адипиновая кислота	8,2
вода	78,7

Как видно из лабораторных анализов в водно-кислом стоке содержится 21,3 % карбоновых и дикарбоновых кислот (38,5 % составляет адипиновая кислота из всех кислот, образующихся вместе с водой в водно-кислом стоке).

Было отобрано девять образцов по 100 мл и выбраны различные температурные режимы воздействия на образцы: 25; 60; 70; 80; 90; 100; 105°C. Нагревание проводили на водяной бане. После нагревания семь образцов подвергались встряхиванию в течение 3 минут. В процессе встряхивания образцов с температурой выше 80°C образовывались газы. Параллельно образцы, нагретые до температуры 100 и 105°C, не подвергались встряхиванию. Затем образцы охлаждались при комнатной температуре в течение суток. Далее образцы фильтровали и отфильтрованную часть взвешивали и определяли объём раствора. Результаты после нагревания, охлаждения и фильтрования (состав, количество раствора и хлопьев) представлены в табл. 2. Затем отфильтрованный образец, который нагревали до 80°C, был помещен в сушильный шкаф для определения максимальной температуры сушки. Начальная температура сушки 50°C увеличивалась каждые 15 минут на 10°C. До температуры 110°C никаких изменений с образцом не происходило и масса уменьшалась равномерно. При температуре 120°C появился резкий запах кислоты и уменьшение массы. По ре-

зультатам эксперимента выбрана температура сушки 95-105°C. Сушка ввелась в течение 7 часов.

Таблица 2 - Результаты после нагревания, охлаждения и фильтрования образцов водно-кислого стока

Температура, °С	После нагревания	Спустя 10 мин.	Спустя сутки
30	без изменений	без изменений	без изменений
60	без изменений	без изменений	без изменений
70	без изменений	без изменений	без изменений
80	без изменений, 95 мл раствора	без изменений, 95 мл раствора	88 мл раствора, 5,32 г хлопьев
90	без изменений, 84 мл раствора	В 84 мл раствора 7 мл хлопьев	71 мл раствора, 9,56 г хлопьев
100	без изменений, 64 мл раствора	В 63 мл раствора 23 мл хлопьев	34 мл раствора, 28,02 г хлопьев
100 (без встряхивания)	без изменений, 64 мл раствора	без изменений, 63,5 мл раствора	41 мл раствора, 19,56 г хлопьев
105	В 30 мл раствора, 15 мл хлопьев	В 28 мл раствора 18 мл хлопьев	9 мл раствора, 17,14 г хлопьев
105 (без встряхивания)	В 30 мл раствора 15 мл хлопьев	В 28,5 мл раствора 16 мл хлопьев	15 мл раствора, 11,56 г хлопьев

Единственным образцом, который после семи часов сушки практически не содержал влаги, был образец нагреваемый до температуры 105°C со встряхиванием. Этот образец направлен на жидкостную хроматографию. Содержание кислот в образце после сушки представлены в табл. 3.

Таблица 3 - Содержание кислот в образце водно-кислого стока после сушки

Наименование вещества	Содержание, %
муравьиная и уксусная кислоты	0,04
изовалерьяновая, изомасляная и пропиновая кислоты	5,24
валерьяновая кислота	0,32
капроновая кислота	0,23
каприловая кислота	1,29
каприновая кислота	4,42
щавелевая кислота	0,19
малоновая кислота	2,12
янтарная кислота	1,32
глутаровая кислота	3,10
адипиновая кислота	75,65

В результате эксперимента получено увеличение на порядок (от 8,2 до 75,65 %) содержание адипиновой кислоты, что делает возмож-

ным её извлечение из водно-кислого слоя с целью дальнейшего использования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А. Органическая химия: Учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко. – СПб.: «Иван Фёдоров», 2002. – 624с.
2. Адипиновая кислота: свойства, применение. [Электронный ресурс] // Выживание – Пользности - Наука. – 2013. Режим доступа: <http://www.vigivanie.com/nauka/1476-kislota>. - [10.05.1].
3. Выделение адипиновой кислоты из водно-кислых стоков производства капролактама / Соколова А.А. // Вестник МИТХТ им. М.В. Ломоносова. – 2013. – Т. 8. – № 6. – С 78-81.

УДК 622.648

Е.С. Злобина, магистрант;
А.В. Папин, доц., канд. техн. наук;
А.Ю. Игнатова, доц., канд. биол. наук
(КузГТУ, г. Кемерово)

НОРМАТИВНАЯ ПЛАТА ЗА ХРАНЕНИЕ И РАЗМЕЩЕНИЕ УГОЛЬНЫХ ШЛАМОВ

Отходы угольной отрасли наносят непоправимый ущерб окружающей среде. Водоемы, воздух загрязнены мелкими частицами пыли и минеральных примесей, которые уносятся ветром и дождевой водой с полигонов и хранилищ тонкодисперсных угольных отходов. Многочисленные породные отвалы искажают ландшафты городов, приводят к дисбалансу в экосистемах, нарушают естественные круговороты в природе. Страдает и фауна: животные лишаются привычной среды обитания, от шумового и вибрационного загрязнения они вынуждены мигрировать и искать новые места жительства.

Ввиду того, что уголь, добываемый из недр земли насыщен минеральными примесями, его подвергают обогащению. Образуется большое количество отходов (угольных шламов), которые методом масляной агломерации возможно перевести в пригодную для использования форму.

В качестве наиболее комплексного и селективного метода переработки угольных шламов предпочтение было отдано методу масляной агломерации, так как позволяет получить из отходов ценную топливную и химическую продукцию, новый товарный продукт – низкозольный высококалорийный углемасляный концентрат [1, 2].

По технологии обогащение проводится с использованием мобильной установки, производительностью более 20 тонн в сутки углемасляного концентрата.

Для оценки эффективности процесса проводится технический анализ исходного сырья и полученного концентрата (определяется зольность, влажность и выход летучих веществ) [2]. Так как основная цель обогащения по методу масляной агломерации обеспечить приемлемость перерабатываемого сырья для дальнейшего использования, зольность углемасляного концентрата должна быть меньше зольности шламов.

Полученный концентрат для удобства транспортировки и хранения возможно брикетировать. Это не сказывается на его качественных характеристиках. Теплота сгорания полученных брикетов не уступает калорийности угля. Это доказывает возможность использования углемасляного концентрата в энергетической и коксохимической промышленности.

За хранение, транспортировку, утилизацию любого промышленного отхода установлена плата (тарифы). В зависимости от опасности по отношению к окружающей среде, людям, периоду распада в естественных условиях отходы делятся на 4 класса опасности:

- I класс - чрезвычайно опасные отходы (ртутьсодержащие приборы, гальванические электролиты, химические реактивы);
- II класс - высоко опасные отходы (аккумуляторы, кислоты);
- III класс - умеренно опасные отходы (отходы клеев и лакокрасочных материалов, отработанные масла и фильтры);
- IV класс - малоопасные отходы (нефтепродукты);
- V класс - практически неопасные отходы (пластик, резина, металл).

Угольные шламы, на переработку которых направлен проект, являются отходами IV класса опасности, за размещение которых с предприятий взимается плата.

Для расчёта платы за размещение отходов (P_0) используется следующая формула:

$$P_0 = \sum_{i=1}^n C_{ли} \cdot M_{ли} + 5C_{ли} \cdot (M_i - M_{ли}) [3],$$

где i -вид отхода ($i=1,2,3...n$); $C_{ли}$ – ставка платы за размещение 1 т i -ого отхода в пределах установленных лимитов, руб.; $M_{ли}$ – фактическое размещение i -ого отхода в пределах установленных лимитов; M_i – общее количество размещения данного отхода.

Нормативы платы за размещение отходов устанавливаются индивидуально для нетоксичных и токсичных отходов и прописываются в нормативных документах. В качестве примера можно привести дей-

ствующее Постановление Правительства РФ от 12.06.2003 г. №344 (с изменениями на 24.12.2014 г.) «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в поверхностные и подземные водные объекты, в том числе через централизованные системы водоотведения, размещение отходов производства и потребления» [4].

Согласно приложению №1 данного документа «утверждены следующие нормативы платы за размещение отходов производства и потребления» (таблица).

Таблица

Вид отхода (по классам опасности для окружающей среды)	Единица измерения	Нормативы платы за размещение 1 единицы измерения отходов в пределах установленных лимитов размещения отходов*
4.Отходы IV класса опасности (малоопасные)	тонна	248,4

Рассмотрим пример.

Пусть выход шламов на обогатительных предприятиях составляет 125 кг с 1 т перерабатываемого угля. Шламы отвозят на полигоны/шламохранилища, не подвергая утилизации в течение 3-х и более лет. Рассчитать размер нормативной платы за размещение и хранение угольных шламов за 1 год.

Так как шламы относятся к отходам IV класса опасности, нормативная плата за 1 единицу измерения отходов (тонну) составляет 248,4 рублей.

При часовой нагрузке по углю в 1000 тонн, шламов за 1 час работы фабрики будет образовываться 125 000 кг или 125 тонн. Процесс на обогатительной фабрике непрерывный, поэтому за сутки образуется $125 \cdot 24 = 3000$ тонн шламов, за месяц (30 дней) – 90 000 тонн, а за год (12 месяцев) - 1 080 000 тонн.

Плата за размещение отходов (P_0) рассчитывается по формуле:

$$P_0 = \sum_{i=1}^n C_{ли} \cdot M_{ли} + 5C_{ли} \cdot (M_i - M_{ли})$$

$$P_0 = 1 \cdot 248,4 + 5 \cdot 248,4 \cdot (1\,080\,000 - 90\,000) = 1\,229\,580\,248,4 \text{ рублей.}$$

С учётом «годового» коэффициента (на 2016 год – 2,56), итого получается 3 147 724 800 рублей.

$$1\,229\,580\,248,4 \cdot 2,56 = 3\,147\,724\,800 \text{ рублей.}$$

Если шламы складироваться на специализированных полигонах и промышленных площадках, оборудованных в соответствии с установленными требованиями и расположенных в пределах промышленной

зоны источника негативного воздействия и переработка отходов не осуществляется, то к полученной сумме применяется коэффициент 0,3. Итоговая сумма платы за складирование шламов составит 944 317 440 рублей:

$$3\ 147\ 724\ 800 \cdot 0,3 = 944\ 317\ 440 \text{ рублей.}$$

Но если складирование производится на необорудованных полигонах и промплощадках, то коэффициент не применяется и плата составит 3 147 724 800 рублей.

Ввиду невысокой производительности мобильной установки (до 5 тонн/сутки), потребуется около 14 лет, чтоб с помощью 1 установки переработать копившееся годами огромное количество угольных шламов. Но если предприятия заинтересованы в экономии бюджетных средств и готовы внедрять инновационные разработки в производственный процесс, то переработка угольных шламов методом масляной агломерации с использованием мобильной установки позволит сократить размер платы за хранение и размещение промышленных отходов.

Получаемый углемасляный концентрат, по анализу внутреннего рынка, будет стоить практически в 2 раза дешевле своего прямого аналога – концентрата из рядового угля. Это указывает на целесообразность и экономическую эффективность переработки угольных шламов по методу масляной агломерации.

Исследования поддержаны грантом программы У.М.Н.И.К.-2014.

Договор № 3821ГУ1/2014 от 30.10.2014

Исследования выполнены в рамках государственного задания № 10.782.2014/К

ЛИТЕРАТУРА

1. Папин А.В. Разработка нового метода обогащения минералов на основе масляной агломерации/ Жбырь Е.В., Неведров А.В., Солодов В.С. //Химическая промышленность сегодня. 2009. №1. С. 36-39.
2. Пат. РФ № 2494817 Россия Способ обогащения угольного шлама и угля / А. В. Папин, В. С. Солодов, А. Ю. Игнатова и др. // КузГТУ. Заяв. 20.03.2012, опубл. 10.10.2013.
3. Учебник: экология и экономика природопользования [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://uchebnik.biz/book/302-yeкологиya-i-yekonomika-prirodopolzovaniya/77-146-plata-za-xranenie-i-razmeshhenie-otxodov.html>
4. Постановление Правительства РФ от 12 июня 2003 года №344 (с изменениями на 24 декабря 2014 года) «О нормативах платы за выбросы в атмосферный воздух загрязняющих веществ стационарными и передвижными источниками, сбросы загрязняющих веществ в по-

верхностные и подземные водные объекты, в том числе через централизованные системы водоотведения, размещение отходов производства и потребления».

УДК 628.168.3

Я.Ю. Иванова, асп.; Т.Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук
(КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева)

ПРИМЕНЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ РЕАГЕНТОВ ДЛЯ ХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ НАГРЕВА

Достаточно распространенная проблема, возникающая при эксплуатации водогрейных котлов и теплообменных аппаратов – это образование карбонатно-кальциевых отложений. Эти отложения приводят к значительному перерасходу топливных и водных ресурсов, снижению эффективности работы оборудования, а зачастую и выходу его из строя. Таким образом, успешное решение проблемы накипеобразования, обеспечивающее чистоту поверхностей систем водопользования и бесперебойность работы оборудования.

Основными путями решения этой проблемы являются: периодическая химическая очистка оборудования путем растворения отложений, либо стабилизационная обработка воды химическими реагентами. Выбор отмывочного реагента применяемого для очистки оборудования зависит от состава отложений и от использованного конструкционного материала. Ранее для предотвращения накипеобразования и солеотложения применяли в основном фосфатирование неорганическими фосфатами, полифосфатами, а так же проводили подкисление кислотами.

Фосфаты относятся к реагентам, связывающим соли жесткости в малорастворимые соединения. Механизм стабилизационной обработки воды при добавлении фосфатов в небольшой концентрации связан с их адсорбцией на поверхности зародышевых кристаллов CaCO_3 . Это вызывает замедление дальнейшей кристаллизации и стабилизацию пересыщенных растворов $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Стабилизирующим действием обладают соли различных фосфорных кислот, и наиболее часто применяют тринатрийфосфат, гексаметафосфат и триполифосфат, с помощью которых можно стабилизировать карбонатную жесткость.

В основе действия тринатрийфосфата (Na_3PO_4) лежит перевод накипи в шлам. Реагент формирует в воде малорастворимый ортофосфат кальция, который, адсорбируясь на гранях кристаллов карбоната кальция, вызывает изменение их формы. В результате вместо на-

кипи образуется рыхлый, легко удаляемый шлам. Гексаметафосфат ($\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$) обладает поверхностно-активными свойствами и адсорбируется на поверхности зародышей кристаллов карбоната кальция в виде пленки гексаметафосфата кальция и натрия. Пленка препятствует росту микрокристаллов, то есть тормозит рост кристаллов повышением их растворимости. Триполифосфат ($\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) в воде разлагается с выделением тринатрийфосфата.

Гексаметафосфат и триполифосфат относятся к так называемым кислым фосфатам. Поэтому их целесообразно применять лишь при наличии в воде свободной щелочи (NaOH) или одновременном введении в воду соды (NaHCO_3 или Na_2CO_3). Защитное действие фосфатов ограничивается карбонатной жесткостью 5,5–6,0 ммоль/л. При добавлении фосфатов меньше, чем содержание кальция, магния и железа, образуются труднорастворимые фосфатные комплексы этих элементов. Они образуют плотную пленку, которая предотвращает непосредственное соприкосновение воды с металлом, защищая его от коррозии [1].

В настоящее время все чаще прибегают к использованию органических соединений – комплексонов, которые способны образовывать устойчивые комплексные соединения с катионами металлов. Комплексоны, добавляемые в подпиточную воду, не умягчают обрабатываемую воду, не выводят соли жесткости, а препятствуют образованию накипи на теплопередающих поверхностях. С помощью их применения для стабилизационной обработки воды возможно решить ряд задач:

- стабилизация насыщенных растворов;
- ингибирование коррозии;
- удаление отложений накипи и продуктов коррозии с поверхности теплообменного оборудования.

Первыми в теплоэнергетике были применены комплексоны класса полиаминополикарбонавых кислот – производные аминокислот, содержащих не менее двух карбоксильных групп – CH_2COOH , связанных между собой алифатическими или ароматическими радикалами. Наиболее широкое применение получили: этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), динатриевая соль этой кислоты (комплексон III, трилон Б), нитрилотриуксусная кислота (НТА). Однако карбоксилсодержащие комплексоны практически не взаимодействуют с катионами металлов в сильнощелочной и сильнокислой средах, а также растворимы в воде.

Замена карбоксильных групп фосфоновыми – $\text{PO}(\text{OH})_2$ позволяет повысить диапазон комплексообразующих свойств при любых

значения значения рН. С 80-х годов в теплоэнергетике получили распространение фосфоорганические комплексоны, их соли – комплексонаты (фосфонаты) металлов и композиции на их основе: оксиэтилендифосфоновая кислота (ОЭДФ); нитрилотриметиленфосфоновая кислота (НТФ); их цинковые соли [2]. Ингибирование процесса солеотложения с помощью фосфонатов основано на пороговом эффекте: при малых концентрациях фосфонаты тормозят процесс образование зародышей кристаллов карбонатов солей жесткости, и, таким образом, происходит стабилизация насыщенных растворов солей жесткости и железа и предотвращение их распада и образования осадков. Пороговый эффект изменяется в зависимости от природы осадка и ингибитора. Фосфонаты эффективны для предотвращения осадкообразования таких малорастворимых веществ, как карбонаты, сульфаты и фосфаты кальция. Преимущества этого класса комплексонов заключается в том, что если карбоксилсодержащие соединения позволяют отмывать системы в условиях остановки их работы, то фосфорсодержащие, предоставляют возможность отмывки в процессе эксплуатации водооборотной системы, путем дозирования их раствора с увеличенной концентрацией. Однако следует отметить, что этот эффект проявляется в малоизученном диапазоне концентраций. Так же экспериментально установлено, что фосфонаты могут разрушать уже образовавшиеся карбонатные отложения, так как в присутствии фосфонатов происходит перестройка кристаллов CaCO_3 , рост отдельных кристаллов приводит к возникновению механических напряжений в слое накипи, что вызывает ее растрескивание.

Механизм действия ингибирования солеотложений фосфорорганическими комплексонами и комплексонатами длительное время оставался невыясненным. Анализ взаимодействия фосфоновых кислот и других комплексонов с ионами солей, образующих отложения, был проведен Н.М. Дятловой и др. [3]. Существуют различные предположения по поводу механизма действия этих препаратов. Предполагается, что происходит адсорбция их на поверхности кристаллов, в результате которой рост кристаллов прекращается, а так же существенную роль играет комплексообразование, хотя комплексообразующая способность признается менее важной по сравнению с адсорбционными свойствами.

Наибольшей эффективностью действия при ингибировании накипи в водооборотных системах обладает ОЭДФ. Ее применение в рекомендуемых концентрациях не усиливает коррозионного воздействия на медные сплавы и сталь. Основным преимуществом ОЭДФ является использование небольших доз для достижения высокого эф-

фекта очистки: в 100-200 раз меньших, чем при использовании H_2SO_4 , в 5-10 раз меньших, чем при фосфатировании неорганическими фосфатами. Кроме того, возможно ингибирование солеотложений в водах со значительно большей карбонатной жесткостью, например, до 10 ммоль экв/дм³, что значительно выше допустимого значения при использовании полифосфатов. Благодаря этому сокращается потребление воды, уменьшается сброс за счет повышения коэффициента концентрирования (упаривания) [4].

Все вышерассмотренные реагенты и их количество необходимо подбирать, исходя из условий применения (область техники; температурный режим и т. д.). При применении их в других технологических условиях, возможно, не удастся добиться необходимого эффекта, т.к. необходимая концентрация (доза) реагента, исходя из адсорбционного механизма работы фосфонатов зависит от количества образующейся накипи, т.е. от температуры нагрева и концентрации ионов Ca^{2+} и CO_3^{2-} . Количество $CaCO_3$ может быть определено с помощью величины карбонатного индекса, равного произведению общей щелочности на кальциевую жесткость воды. В результате проведенных исследований [5] было предположено, что должен существовать еще какой-то важный фактор, влияющий на дозу фосфоната. Этим фактором оказалось влияние органических веществ, находящихся в природной воде, используемой в теплосети. Органика, присутствующая в воде каждого теплоисточника, различна: природная (соединения гуминовых, фульвокислот и т.п.); антропогенная, связанная с жизнедеятельностью человека; техногенная (сбросы от промышленных предприятий). Поэтому необходимо экспериментально определять дозу фосфоната для каждого объекта индивидуально.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сомов, М. А. Водопроводные системы и сооружения. – М.: Стройиздат, 1988. – 399 с.
2. Кондратьева, Е. Н. Хемолитотрофы и метилотрофы. – М.: Издательство МГУ, 1983. – 171 с.
3. Дятлова, Н. М. Комплексоны и комплексонаты металлов / Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов. – М.: Химия, 1988. – 544 с.
4. Раилкин, А. И. Процессы колонизации и защита от биообращаний. – СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 1998. – 272 с.
5. Балабан-Ирменин, Ю. В. Применение антинакипинов в энергетике низких параметров / Ю. В. Балабан-Ирменин, Г. Я. Рудакова, Л. М. Маркович. – М.: Новости теплоснабжения, 2011. – 208 с.

Н.В. Галузий, асп.; Т.Г. Черкасова, проф, д-р хим. наук
(КузГТУ, г. Кемерово)

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ УТИЛИЗАЦИИ СЕРНОКИСЛОТНОГО ОТХОДА

Сернокислотные производства, использующие газовую, комовую или чешуйчатую серу, столкнулись с проблемой утилизации отхода- кека серного. Серный кек – это твердый отход, светло-серого цвета, который образовывается при плавлении и фильтрации серы при производстве серной кислоты. Содержание серы в нем варьируется от 27% до 76%. Данный отход, относящийся к IV классу опасности, не востребован на рынке и запрещен к захоронению на полигонах, что приводит к его накоплению и, как следствие, к загрязнению окружающей среды.

В ходе данной работы были рассмотрены различные направления утилизации данного отхода:

1. В качестве добавки к бетону;
2. Извлечение из него серы;
3. Для производства строительных материалов или получение из него полимерной серы, для дальнейшего изготовления строительных материалов и дорожных покрытий;
4. Для производства фунгицидных шашек.

Анализ полученных результатов

1. Изучение возможности использования кека серного в качестве добавки к бетону.

Из литературы известно, что основными компонентами бетонов является цемент, песок и вода. В зависимости от назначения в состав бетонов могут вноситься добавки, как минерального, так и органического происхождения в количестве до 20 % (масс.) При этом расход основных компонентов на замес либо остаётся без изменения, либо уменьшается на величину добавки [1].

В ходе выполнения лабораторных испытаний было установлено, что образцы бетона, полученные с добавкой 5 и 10 % кека серного от массы смеси имеют прочностные характеристики на 8,9 и 8,2 %, соответственно, выше контрольного образца. Дальнейшее увеличение добавки отхода до 17% приводит к снижению прочности.

Использование кека серного в качестве добавки к бетону кажется на первый взгляд наиболее экономически привлекательным, но использование обычной серы или кека без модификатора приводит к об-

разованию со временем микротрещин, что приводит к резкому снижению прочности данных бетонов.

2. Извлечение серы из кека:

2.1. Термическим методом с подводом тепла через стенку аппарата.

За основу был взят известный способ - термический метод извлечения серы из руд [2]. Степень извлечения целевого продукта, при этом методе, составила 73% с содержанием Sэл. - 99,67%.

2.2. Методом экстракции

В мировой практике известны многочисленные примеры технологий экстракции серы из руд с помощью сероуглерода, бензина, ароматических углеводородов, хлорированных углеводородов и т. д. Экстракционные способы получения серы по таким показателям, как чистота получаемого продукта и полнота извлечения, имеют неоспоримые преимущества по сравнению с другими методами [3-4].

В качестве экстрагента нами были выбраны: бензол и диметилформамид (ДМФА), так они обладают сравнительно неплохой сероёмкостью при повышенной температуре, высокой температурной зависимостью растворимости серы.

Выход извлеченной серы (в лабораторных условиях), используя в качестве экстрагента ДМФА, составляет не менее 84 % от содержания серы в исходной пробе. Для более полного удаления серы из кека (до остаточного содержания 0,37 %) требуется проводить двухступенчатую экстракцию. Недостатком данной технологии также является большая продолжительность процесса (4 часа), низкая емкость ДМФА по сере (требуется использовать большой объем растворителя), загрязненность выделенной кристаллической серы продуктами осмола, которые в следствие их хорошей растворимости в ДМФА извлекаются из кека, поэтому требуется дополнительная стадия очистки серы (промывка горячим ДМФА). Требуется стадия очистки шлама от растворителя. Затруднена полная регенерация растворителя. Образуется большое количество промывных вод, сильно загрязненных ДМФА.

Наиболее перспективным из данного направления был бы метод экстракции с бензолом, так как в результате проведенных исследований была получена кристаллическая сера по содержанию основного вещества, золы и органических примесей соответствующая качеству серы сорта 9995 или 9990 согласно норме по ГОСТ 127.1-93. Выход извлеченной серы (в лабораторных условиях) составляет (69-91) % от содержания серы в исходной пробе.

Однако, учитывая невысокую стоимость серы (за 2015г. от 4000 до 7000 руб. за тонну), при учете содержания серы в кеке, нормы об-

разования кека при производстве серной кислоты (4,32 кг на 1 тонну кислоты) и сколько мы получим серной кислоты из этой серы – данный способ не является экономически привлекательным.

3. Использование кека серного для производства строительных материалов и дорожных покрытий.

Изучение и анализ отечественного и зарубежного опыта использования серы для производства серобетона и сероасфальта позволил начать исследования в данном направлении [5].

Первое направление – получение серобетонных изделий. Получение серобетонных изделий – периодический многостадийный процесс при постоянном перемешивании и заданном температурном режиме, который включает:

- ✓ Плавление кека серного.
- ✓ Модифицирование содержащейся в кеке серном серы – в плав добавляется модификатор (смесь дициклопентадиена и отхода производства капролактама на стадии получения циклогексанола – продукт осмола); в результате смешения серы и модификатора происходит процесс сополимеризации.

- ✓ Получение серобетона – в аппарат с расплавленным кеком после модификации загружаются сухие инертные материалы.

- ✓ Получение готового изделия - после смешения готовый серобетон сливается в заготовленные обогреваемые пресс-формы.

Второе направление - получение полимерной серы, для дальнейшего изготовления строительных материалов и дорожных покрытий.

Способ получения полимерной серы, включает измельчение технической серы, ее нагрев до температуры плавления в реакторе, добавлением серного кека модификатора. В качестве модификатора используется побочный продукт производства капролактама – масло ПОД.

Оба этих метода представляются наиболее перспективными, так как составляющая серосодержащего отхода кека серного в материалах и покрытиях может иметь больший удельный вес при экологической чистоте производства и отсутствии неприятного запаха, свойственного низшим меркаптанам. Предлагаемые процессы предполагают удешевление получаемой продукции.

4. Производство фунгицидных шашек.

В связи с содержанием в кеке в среднем около 50% серы, то применение его в качестве базового сырья, для создания импортозамещающего производства фунгицидных дымовых шашек различного назначения, представляется возможным. Кроме того, кек хорошо го-

рит, с выделением диоксида серы, который и является антисептиком. Содержащиеся же в составе кека неорганические соединения (оксид кремния, сульфаты железа и т.д.), как показывают исследования, нисколько не ухудшают показателей шашек.

Из выше изложенного можно сделать вывод, что, в нынешних реальных условиях, наиболее перспективными являются последние два направления:

1. производство строительных материалов и дорожных покрытий;
2. производство фунгицидных дымовых шашек.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шевченко В.А. Технология и применение специальных бетонов [Текст]: учебник/ Шевченко В.А. Красноярск: СФУ, 2012.
2. Порфирьева Р.Т. Химическая технология серы [Текст]: учебное пособие /Р.Т. Порфирьева, Т.Г. Ахметов, А.И. Хацренов [и др.]. Казань: КГТУ, 2009.-74с. «Технология газовой серы, М, Химия, 1992г.
3. Бусев А.И. Аналитическая химия серы [Текст]: учебник/ А.И. Бусев, Л.Н. Симонова. М.: Наука,1975.
4. Егоров А.П. Курс технологии минеральных веществ [Текст]: учебное пособие/А.П. Егоров, А.И. Шерешевский, И.В. М.: ГХИ, 1950.
5. Еремин О.Г. Отечественный и зарубежный опыт использования серы для производства сероасфальта [Текст]/Еремин О.Г./Сера и серная кислота 2013: материалы 4-й международной научно-практической конференции. М.: ФГУП «Институт» Гинцветмет», 2013.

В.Г. Михайлов, доц., канд. техн. наук;
Н.Н. Голофастова, доц., канд. эконом. наук
(КузГТУ, г. Кемерово)

СИСТЕМА ОЦЕНИВАНИЯ И УПРАВЛЕНИЯ ОТХОДАМИ УГЛЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ПРЕДПРИЯТИЯ

В условиях экологически напряженного региона с развитой угледобывающей и углеперерабатывающей промышленностью актуальным представляется создание эффективной системы оценивания и управления отходами конкретного предприятия, включающей два основных блока.

Блок оценивания, предназначенный для анализа структуры и динамики продуктов переработки рядового угля.

Блок управления отходами, состоящий из организационно-экономических, технологических и других решений, направленных на снижение экологической нагрузки на окружающую среду и улучшение технико-экономических показателей предприятия.

Для апробации предложенной схемы исследования использовались данные обогатительной фабрики «Листвяжная», введенной в эксплуатацию в 2007 году. Это предприятие уделяет большое внимание экологической безопасности, используя современную автоматизированную систему управления технологическим процессом и производством. В частности, отходы углеобогащения используются для рекультивации техногенного ландшафта бывшей шахты «Инская».

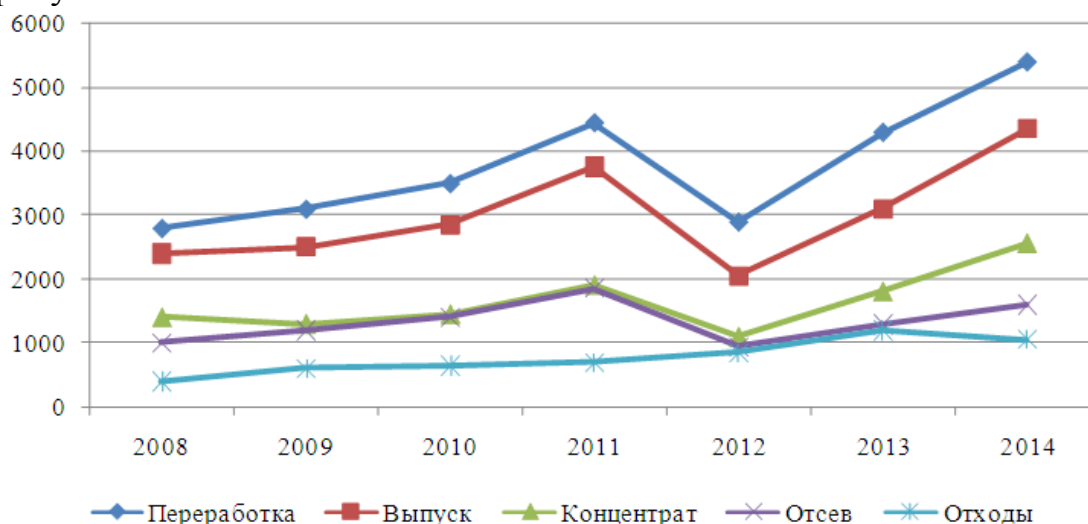
Оценивание эффективности функционирования эколого-экономической системы обогатительной фабрики может производиться с помощью экономических показателей (переработка, выпуск, концентрат, отсев и отходы), представленных в таблице и на рисунке.

Данные таблицы позволяют сделать вывод о структуре продуктов переработки рядового угля обогатительной фабрики. Если рассматривать такой показатель, как «Выпуск», то он имеет максимальное значение в объеме переработки в 2008 г. (85,71 %) и минимальное в 2012 г. (70,69 %). Важной характеристикой является удельный вес концентрата, также имеющий максимальное значение 2008 году (50,00 %) и минимальное в 2012 г. (37,93 %). Существенные колебания удельного веса наблюдаются по показателю «Отсев» от минимального в 2014 г. (29,63 %) до максимального в 2011 г. (41,57 %). Оценка качества перерабатываемого угля и эффективность управления локальной эколого-экономической системой «Обогатительная фабрика – окружающая среда» может быть произведена с помощью удельного веса показателя «Отходы», имеющего широкий разброс значений от 14,29 % в 2008 г. до 29,31 % в 2012 г.

**Таблица – Структура продуктов переработки рядового угля
на ООО «ОФ «Листвяжная»**

Показатель	Ед. изм.	2008	2009	2010	2011	2012	2013	2014
		тыс. т	2800	3100	3500	4450	2900	4300
Переработка	%	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
	тыс. т	2400	2500	2850	3750	2050	3100	4350
Выпуск	%	85,71	80,65	81,43	84,27	70,69	72,09	80,56
	тыс. т	1400	1300	1450	1900	1100	1800	2550
Концентрат	%	50,00	41,94	41,43	42,70	37,93	41,86	47,22
	тыс. т	1000	1200	1400	1850	950	1300	1600
Отсев	%	35,71	38,71	40,00	41,57	32,76	30,23	29,63
	тыс. т	400	600	650	700	850	1200	1050
Отходы	%	14,29	19,35	18,57	15,73	29,31	27,91	19,44

Повышение адекватности оценки экономических параметров эколого-экономической системы можно достичь путем исследования динамики показателей переработки рядового угля, представленных на рисунке.



**Рисунок – Динамика показателей переработки рядового угля
ООО «ОФ «Листвяжная», тыс. т**

Из рисунка видно, что по показателям «Переработка», «Выпуск» и «Концентрат» наблюдается аналогичная ситуация – увеличение до 2011 года, спад в 2012 году и подъем на новый уровень в 2013 и 2014 годах. Другая положительная тенденция имеет место по показателю «Отсев» - после максимального значения в 2011 году (1850 тыс. т) и минимального в 2012 г. (950 тыс. т) темпы роста замедляются до 1600 тыс. т в 2014 г. Динамика показателя «Отходы» более плавная – поступательный рост до 2013 г. (1200 тыс. т) и существенное снижение в 2014 г. (1050 тыс. т).

Несмотря на эффективную природоохранную деятельность, данное предприятие является источником образования разнообразных отходов, поэтому, ужесточение экологического законодательства [1], в том числе перспектива увеличения повышающих коэффициентов при расчете платы за негативное воздействие с 5 до 100 требует оценивания также комплексных эколого-экономических показателей.

Проведенный анализ эффективности функционирования локальной эколого-экономической системы «углеперерабатывающее предприятие – окружающая среда» показал, что, по экономическим показателям, включающим продукты переработки угля, наблюдается большой разброс, как абсолютных значений, так и удельного веса отдельных позиций, что характеризует недостаточную адаптивность предприятия к внешним воздействиям. Кроме того, существенную долю в структуре продуктов переработки занимают отходы. Оценивание эколого-экономических показателей также позволяет сделать аналогичные выводы [2].

Для повышения эффективности управления отходами данного предприятия необходимы организационно-экономические и технологические решения [2], направленные на снижение доли отходов и увеличение доли концентрата в продуктах переработки рядового угля. В частности, устойчивая тенденция высокой платы за сверхнормативное негативное загрязнение окружающей среды требует пересмотра разрешительной документации и инвентаризации источников загрязнения. Необходимо отметить, что современные условия для предприятий, в том числе активно функционирующих на внешнем рынке, связаны с актуальностью использования системы экологического менеджмента, сертифицированием продукции и технологических процессов по стандартам серии ISO-14001. Другим самостоятельным решением повышения эффективности управления отходами может быть использование предприятием наилучших доступных технологий для снижения экологической нагрузки на окружающую среду, что определяется современными экологическими вызовами.

Высокая эколого-экономическая эффективность достигается применением технологических решений. Полученные результаты исследований ряда авторов доказывают целесообразность вовлечения отходов углеобогащения в хозяйственную деятельность с применением механизма эколого-экономической оценки и выбора вариантов направлений их использования, включающего экономико-математическую модель [3], целевой функции которой является максимизация суммы эффектов по направлениям такой деятельности с учетом влияющих факторов и принятых ограничений [4]. Например, отходы обогатительных фабрик с высоким содержанием влаги и ар-

геллитов с алевролитами, которые при высокой влажности размокают и превращаются в глину – природную связующую добавку, являются эффективным вариантом для технологии производства брикетов шнековыми экструдерами. Окускование мелкодисперсных штыбов и шламов позволит не только обеспечить предприятия дополнительными энергетическими ресурсами и уменьшить экологическую нагрузку на окружающую среду, но и стабилизировать работу основных переделов – накопления, подготовки сырья и вторичного использования [5]. Проведенные исследования показали, что предлагаемый вариант производства аглопорита из мелкодисперсных отходов обогащения угля на ООО «ОФ «Листвяжная» позволит получить дополнительную чистую прибыль около 119 млн. руб. в год [4].

Предлагаемая система оценивания и управления отходами может быть рекомендована предприятиям с аналогичными технологическими циклами и источниками негативного воздействия на окружающую среду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов, В.Г. Управление экологическими рисками в процессе добычи и переработки угля / В.Г. Михайлов, А.Г. Коряков, Г.С. Михайлов // Физико-технические проблемы разработки полезных ископаемых. – 2015. – № 5.
2. Михайлов, В.Г. Управление локальной эколого-экономической системой углеперерабатывающего предприятия / В.Г. Михайлов, Т.В. Киселева, В.А. Карасев // Научно-технические проблемы разработки и использования минеральных ресурсов. – 2016. – № 2.
3. Баумгартэн, М.И. Об адекватности математической модели базы данных экологических параметров / М.И. Баумгартэн, Т.В. Галанина // Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Информационно-телекоммуникационные системы и технологии». – Кемерово: КузГТУ, 2014.
4. Ефимов, В.И. Использование отходов углеобогащения и оптимизация ресурсов по экологическому фактору / В.И. Ефимов, И.Б. Никулин, В.Л. Рыбак // Известия Тульского государственного университета. Науки о Земле. – 2014. – № 1.
5. Ефимов, В.И. Изготовление брикетов из угольных шламов обогатительных фабрик / В.И. Ефимов, И.Б. Никулин // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). – 2012. – № 4-10.

А.В. Папин, доц., канд. техн. наук;
А.Ю. Игнатова, доц., канд. биол. наук; В.С. Попов, студ.
(КузГТУ, г. Кемерово)

ИЗУЧЕНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ТОПЛИВНЫХ БРИКЕТОВ НА ОСНОВЕ ОСТАТКА ПИРОЛИЗА АВТОШИН И ВТОРИЧНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одним из главных факторов, загрязняющих окружающую среду в мире, является рост количества отработанных шин. С каждым годом количество пневмоколесного транспорта на душу населения увеличивается, что приводит к появлению огромного количества отработанных шин. В России данная проблема имеет высокий уровень актуальности. В нашей стране ежегодно выходит из эксплуатации около 1 млн. тонн шин, а учитывая, что в одну тонну шин входит около 650 кг резины, 150 кг текстиля, 200 кг металла, амортизированную шину можно считать важным источником вторичного сырья [1].

Отработанные шины крайне огнеопасны, и в случае возгорания температура их горения близка температуре горения каменного угля. При горении шин, в атмосферу выбрасываются вредные продукты сгорания, в том числе канцерогены. Данные отходы очень специфичны, не поддаются гниению, саморазрушению, занимают земельные площади, загрязняя населенные пункты, водоёмы и воздух.

Рост числа бытовых отходов в виде пластмасс также является острой экологической проблемой. Потребление пластмасс в развитых странах составляет около 100 кг на душу населения. Соответственно вырастают объёмы полимерных отходов. Так, по данным Минприроды РФ, в России ежегодно образуется 70 млн. т твердых бытовых отходов, 3 % составляет пластмасса, это около 2 млн. т полимерных отходов в год.

Исходя из этого можно сделать вывод о целесообразности переработки полимеров. В тоже время отработанные шины являются ценным источником вторичного сырья и могут быть использованы для производства альтернативного топлива. Существует множество методов переработки рассматриваемых видов отходов.

Рассмотрим подробнее методы переработки полимеров. Они подразделяются на:

1. Захоронение;
2. Сжигание;
3. Пиролиз;

4. Гидролиз;

5. Вторичная переработка полимеров.

Захоронение полимерных отходов требует вывода из хозяйственного оборота огромных территорий, которые впоследствии на долгие годы будут не пригодны для использования, также загрязняются грунтовые воды. В целом данный метод крайне нерационален и примитивен.

Сжигание полимерных отходов производится без предварительной сортировки полимеров. В отличие от захоронения не загрязняет почву и грунтовые воды, но при этом во время сжигания полимеров образуются летучие вещества способствующие интенсификации парникового эффекта, а в определенных случаях разрушающие озоновый слой. Для приведения данного производства к международным стандартам ISO 9001 требуется установка дорогостоящего очистного оборудования, в следствии чего данный метод становится нерентабельным.

Пиролиз является более перспективным методом, заключающимся в термическом разложении полимерных отходов и получении из них высококалорийного топлива, сырья, полуфабрикатов и мономеров, применяемых в разных технологических процессах и при синтезе полимеров. Объёмы выбросов загрязняющих веществ при пиролизе равны половине от выбросов при сжигании тяжелых бытовых отходов на мусоросжигающих заводах.

Гидролиз или обратная поликонденсация позволяет при направленном действии воды по местам соединения компонентов разрушать поликонденсаты до исходных соединений. Сам процесс осуществляется под действием высоких температур и давлений. Данный метод является более выгодным по сравнению с пиролизом, так как требует меньших энергетических затрат и возвращает в оборот высококачественные химические продукты.

Вторичная переработка полимеров является наиболее экологически и экономически рентабельным методом. Существует множество различных методов переработки вторичных полимеров, все они состоят из стадий сбора, сортировки, мойки-сушки, измельчения, пластификации, гранулирования. Это создаёт экономические трудности при организации переработки. В России наиболее применим механический рециклинг вторичных полимеров, из-за своей дешевизны и простоты процесса. Данный метод может быть реализован на месте скопления отходов, что сокращает транспортные расходы [3].

В мире используется значительное количество различных технологий по переработке изношенных покрышек: восстановление, за-

хоронение, использование цельных шин, сжигание в цементных печах для получения энергии, переработка в крошку (любым способом – криогенным, с помощью озона, механическим), пиролиз [4].

Наиболее перспективным из ныне известных методов является термическое разложение углеводородного сырья или так называемый пиролиз. Заключаящийся в разложении сырья при температуре 450°C, в ходе которого получают полупродукты: газ, жидкотопливная фракция, углеродсодержащий остаток и металлокорд. Из данных продуктов применения не нашёл только углеродсодержащий остаток из-за своих неудовлетворительных свойств. Метод пиролиза позволяет перерабатывать целые шины.

Главным преимуществом пиролиза является его экологическая безопасность, в следствии протекания процесса в отсутствии амфотерного воздуха, в результате чего в пиролизных газах в малых концентрациях содержится диоксид серы, оксиды азота и оксид углерода. Газ частично возвращается в топку реактора для поддержания процесса. Оставшаяся часть газа сжигается на сече или поступает на котёл утилизатор.

Нами разрабатывается способ утилизации полимерных отходов совместно с обогащённым твёрдым остатком пиролиза автошин путем получения композитного брикетированного топлива.

Обогащённый концентрат смешивали со связующим – вторичным полимером в соотношении 8-9 % к массе исходного концентрата, после загружали в пресс форму, разогревали до расплавления связующего полимера, прессовали и на выходе получали прочный брикет рис.



Рисунок - Образец брикетированного топлива

При сжигании топливных брикетов повышается на 25-35 % КПД топочных устройств, снижаются на 15-20 % выбросы сернистого газа, более чем в 2 раза – выбросы твердых веществ с дымовыми газами. Учитывая эти факторы, становится очевидным перспективность перевода котельных на топливные брикеты, при этом существенное

изменение конструкций топок не потребуется. Освоение производства топливных брикетов в значительной мере повышает эффективность использования топлива за счет ресурсосбережения [5]. В качестве связующего при брикетировании нами предлагается использовать вторичные полимеры. По нашему мнению, наиболее подходящим связующим для композитного топлива из твердого остатка пиролиза автошин являются отходы вторполимеров – полиолефинов (ПЭВД, ПЭНД, ПП) и полиэтилентерефталат.

В современных условиях экологизации производства переработка тяжёлых бытовых отходов, таких как вторичные полимеры и изношенные автошины является одной из приоритетных задач с точки зрения экономики и экологии, а также является перспективным направлением развития бизнеса. В России и странах СНГ переработка данных видов ТБО только набирает свои обороты. Требуется организации сбора, сортировки и первичной обработки отходов, внедрения новых технологий, а также финансовой поддержки со стороны государства. Эти проблемы специфичны, но тем не менее их нельзя назвать неразрешимыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасова, Т.Ф. Экологическое значение и решение проблемы переработки изношенных автошин / Т.Ф. Тарасова, Д.И. Чапалда // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2006. – № 2-2. – С. 130-135.
2. Черп, О.М., Винченко, В.Н. Проблемы твердых бытовых отходов: комплексный подход. М.: Эколайн – Ecologia. 1996 г, с. 17.
3. Вторичная переработка пластмасс. Под ред. Ф.П. Ла Мантиа. С-Петербург: «Профессия» 2006. 400 с.
4. Вольфсон С.И. Методы утилизации шин и резинотехнических изделий / С.И. Вольфсон, Е.А. Фафурина, А.В. Фафурин // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 1. – С. 74-79.
5. Лисовский В.А. Переработка утилизированных шин – энергоэффективное мероприятие // Проблемы сбора, переработка и утилизация отходов: Сб. научн.статей. – Одесса: ОЦНТЭИ, 2001. – С.150–154.

С.С. Солодянкин, асп.;
 А.В. Неведров, доц., канд. техн. наук;
 Т.Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук
 (КузГТУ, г. Кемерово)

РАЗРАБОТКА ТЕХНИЧЕСКИХ МЕРОПРИЯТИЙ ПО ПЫЛЕПОДАВЛЕНИЮ ПРИ ПОГРУЗКЕ КОКСОВОЙ ПЫЛИ

На современных коксохимических предприятиях большое значение придается безопасности, защите окружающей среды от вредных выбросов. Во время выдачи кокса из коксовой печи в тушильный вагон происходит разрушение коксового пирога и образуется значительное количество коксовой пыли, которая улавливается специальными устройствами [1]. В процессе тушения кокса на установке сухого тушения также образуется значительное количество пыли, которая улавливается в циклоне.

Использование пылеулавливающих устройств во время выдачи и тушения кокса позволяет не только улучшить экологическую обстановку за счет снижения выбросов коксовой пыли, но и сохранить коксовую пыль. Коксовая пыль фракция 02 (3) мм; 0-5 мм (ТУ 0763-200-00190437-2004) является товарным продуктом коксохимического производства и наряду с коксом используется в металлургическом и литейном производстве, в производстве электротехнических изделий.

В зависимости от зольности коксовая пыль разделяется на марки ПК-1, ПК-2 и ПК-3 (табл.1).

Таблица 1 - Характеристика коксовой пыли

Наименование показателей	Нормы для марок			Методы испытаний
	ПК-1	ПК-2	ПК-3	
Зольность (A^d , % мас., не более)	13	17	23	ГОСТ 11022
Массовая доля общей влаги в рабочем состоянии топлива (W_t^f , % мас.)	1-10	1-10	1-10	ГОСТ 27588

Марка ПК-1 встречается довольно редко, в основном на предприятиях коксовая пыль соответствует маркам ПК-2, а еще чаще ПК-3.

На установках сухого тушения кокса и установках безпылевой выдачи кокса сосредоточено большое количество тонкодисперсной коксовой пыли, применение которых в качестве отошающей добавки в шихту для коксования позволит получить ощутимый экономический и экологический эффекты [2].

Коксовая пыль не находит широкого применения среди внешних потребителей в связи со сложностью ее транспортировки. Про-

цессы ее загрузки и транспортировки вызывают высокую запыленность окружающей среды.

Были проведены исследования по разработке технических мероприятий по пылеподавлению при погрузке и транспортировке коксовой пыли.

Сначала исследовалось содержание пыли в воздухе зоны погрузки коксовой продукции. Исследование проводилось с помощью следующих средств измерения: термометр ТЛ-2; весы ВЛР-200; вакуумный пылесос КО-3-26; аспиратор ПУ-4Э.

Результаты исследований содержания коксовой пыли в воздухе зоны погрузки коксовой пыли представлены в табл. 2.

Таблица 2 - Содержание пыли в воздухе зоны погрузки коксовой пыли в вагоны*

Дата отбора	ПДК, мг/м ³	Концентрация,** мг/м ³	
		в 30 м от погрузки	в 50 м от погрузки
05.03.2015	6,0	422,8	393,7
11.03.2015		402,4	381,4
13.03.2015		381,2	369,3
15.03.2015		413,9	396,8
18.03.2015		379,0	354,8
21.03.2015		365,7	356,5
25.03.2015		402,7	391,4
29.03.2015		386,4	364,7
01.04.2015		376,8	395,1
		Ср. 392,3	Ср. 378,2

*отбор проб проводился от источника выброса по направлению ветра;

**концентрация АПФД – аэрозоли преимущественно фиброгенного действия – коксовая пыль.

Таким образом, концентрация пыли в воздухе зоны погрузки коксовой пыли превышает ПДК в $392,3:6=65,38$ раз.

Коксовая пыль собирается и накапливается в специальном бункере, откуда загружается в железнодорожные полувагоны и транспортируется к месту использования.

Коксовая пыль представляет собой летучий продукт, легко выделяющийся в процессе загрузки полувагона и транспортировки, что приводит к загрязнению окружающей среды и ее потерям.

Для обеспечения защиты окружающей среды и сохранности перевозимой коксовой пыли был разработан гибкий вкладыш для перевозки коксовой пыли в железнодорожных полувагонах. В гибком вкладыше из тканого полотна для перевозки сыпучих грузов в железнодорожных полувагонах коробчатой формы, повторяющей внутрен-

ную форму полувагона, снабженном на верхней грани загрузочными горловинами, верхняя грань выполнена в форме усеченной пирамиды, на боковой поверхности которой расположены два дополнительных клапана, затянутые фильтрующей тканью. Дополнительно детали верхней грани вкладыша соединены между собой швами. Загрузочные горловины выполнены на основании усеченной пирамиды, образующей верхнюю грань гибкого вкладыша. Дополнительные клапаны расположены по одному справа и слева от загрузочных горловин на противоположных по отношению друг к другу сторонах граней боковой поверхности усеченной пирамиды.

Дополнительные клапаны, затянутые фильтрующей тканью, в количестве двух обеспечивают хорошую очистку вытесняемого из полувагона воздуха от уносимой коксовой пыли. При большем количестве дополнительных клапанов усложняется технология изготовления гибкого вкладыша и повышается его стоимость.

Количество горловин подбирается таким образом, чтобы обеспечить необходимую равномерность загрузки в продольном и поперечном направлениях полувагона.

Данная разработка была внедрена на ОАО «КОКС». Сравнительная характеристика содержания пыли в воздухе зоны погрузки коксовой пыли в полувагоны без пылеподавления и с использованием гибкого вкладыша представлена в табл. 3.

При использовании данной разработки обеспечивается защита окружающей среды от выбросов коксовой пыли и сокращаются ее потери.

Таблица 3 - Концентрация коксовой пыли в воздухе зоны погрузки в полувагоны

Дата отбора	Погрузка пыли без пылеподавления		Дата отбора	Беспылевая погрузка пыли	
	концентрация, мг/м ³			концентрация, мг/м ³	
	в 30 м от погрузки	в 50 м от погрузки		в 30 м от погрузки	в 50 м от погрузки
			04.04.2015	2,8	2,0
05.03.2015	422,8	393,7	08.04.2015	3,1	2,1
11.03.2015	402,4	381,4	10.04.2015	3,4	2,7
13.03.2015	381,2	369,3	12.04.2015	2,3	2,0
15.03.2015	413,9	396,8	15.04.2015	3,4	2,8
18.03.2015	379,0	354,8	17.04.2015	2,8	2,6
21.03.2015	365,7	356,5	19.04.2015	3,5	2,9
25.03.2015	402,7	391,4	22.04.2015	2,2	2,6
29.03.2015	386,4	364,7	24.04.2015	3,8	2,7
01.04.2015	376,8	395,1	29.04.2015	2,1	3,1
	Ср. 392,3	Ср. 378,2		Ср. 2,9	Ср. 2,6

Применение данной разработки позволит снизить концентрацию коксовой пыли в воздухе зоны погрузки в полувагоны более чем на 99 %, повысить экологическую безопасность коксохимического предприятия, снизить запыленность воздуха рабочей зоны, улучшить условия труда рабочего персонала, сократить потери готовой продукции (кокса).

Работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки Российской Федерации №10.782.2014К.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дикарь, В.Л. Основы экологии и природопользования / В.Л. Дикарь, А.Г. Дейнека, И.Д. Михайлив. – Харьков; ООО «Олант», 2002. – 384 с.

2. Подрезов, А.В. Очистка газов от мелкодисперсной пыли /А.В. Подрезов и др. // Экология и промышленность России, 2004. – №11. – С. 20-22.

УДК 691

Е.В. Соколова, магистрант; Л.В. Заревская, канд. техн. наук, доц.;
П.А. Любин, магистрант; А.А. Гавриленко, магистрант
(ВлГУ, г. Владимир)

ФАСАДНЫЙ ОТДЕЛОЧНЫЙ МАТЕРИАЛ НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ

Фасады зданий и памятники архитектуры в условиях большого города нуждаются в защите от агрессивных воздействий окружающей среды. Развитие автомобильного транспорта привело к массовому выбросу в окружающую среду твердых продуктов сгорания топлива, адсорбция которых, помимо разрушающего действия стеновых панелей, проявляется в виде трудносмываемых загрязнений на поверхности.

Именно поэтому в последнее время проводятся интенсивные исследования по разработке и производству самоочищающихся или устойчивых к загрязнению изделий и покрытий в самых различных отраслях экономики. При этом формирование заданной наноструктуры поверхности может быть выполнено с помощью нескольких основных методик: создание («черчение») рельефа лазерным лучом или плазменным травлением; анодное окисление (алюминия) с последующим покрытием специальными веществами; придание формы и создание микрорельефа гравировкой; покрытие поверхности слоем металлических кластеров, комплексами «поверхностно-активное вещество – полимер» или сополимеров, самоорганизующихся в нанострукту-

ры; нанесение суспензий наночастиц с морфологией, препятствующей образованию агломератов.

Все они в той или иной мере могут быть отнесены к нанотехнологии поверхности, научно-практической деятельности человека по конструированию, изготовлению и применению наноразмерных объектов или структур (поверхностей) с заданными свойствами, либо аналогичных объектов или структур, созданных методами нанотехнологий.

В настоящее время находят достаточно широкое применение технологии, основанные на практической реализации "лотос-эффекта". В середине 70-х годов прошлого века немецкими учеными-ботаниками Боннского университета Вильгельмом Бартхлоттом и Кристофом Найдуйсом было открыто явление самоочистки листьев и цветков некоторых растений. Этот феномен объясняется особым наноструктурированным состоянием их поверхности.

С помощью электронных микроскопов исследователями было обнаружено, что листья и цветки некоторых растений выделяют воскоподобное вещество кутин, представляющее собой смесь высших жирных кислот и их эфиров, которые образуют на поверхности особую структуру (нанорельеф) в виде «шипов» (рис.1).

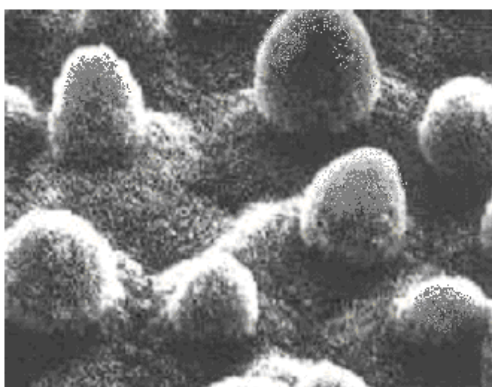


Рисунок 1- Поверхность листа лотоса под электронным микроскопом [1]

Таким образом, лотос-эффект основан исключительно на известных физико-химических явлениях и не привязан только к живым системам; в силу этого самоочищающиеся поверхности технически можно воспроизвести для различных материалов и покрытий.

В течение тысячелетий наночастицы добавлялись при производстве керамики, поэтому именно их осмысление и научное применение составляют нанотехнологию. Наночастицы имеют большую площадь поверхности по отношению к объему, обеспечивая потенциал огромной химической активности. В настоящее время в области наночастиц проделана большая работа оксидом нанотитана (нано-

TiO_2) [2,3]. Добавка нано- TiO_2 очень эффективна для самоочищающихся композитов и дает дополнительные преимущества для охраны окружающей среды. Бетон с содержанием нано- TiO_2 работает как инициатор фотокаталитической деструкции таких загрязняющих веществ, как оксиды азота, оксиды углерода, летучая органика, хлорфенолы и уксусные альдегиды, содержащиеся в выбросах транспортных средств и предприятий [4].

Владимирская область – входит в состав «Золотого кольца» и является всемирным наследием ЮНЕСКО. Во Владимиро-суздальском княжестве белым известняком были выстроены практически все значимые сооружения, такие как: Золотые Ворота, Успенский и Дмитриевский соборы.

В настоящее время стоит проблема защиты памятников архитектуры Владимирской области от воздействия выхлопных газов.

В то же время она богата месторождением доломита, представляющими собой сырьевую базу для производства строительных материалов широкого спектра применения.

Ними были подробно изучены структура (рис. 2) и химический состав отходов доломита (табл.1), представляющим собой сырьевую базу для производства строительных материалов широкого спектра применения.

Таблица 1. Химический состав доломитовых отходов Владимирской области.

SiO_2 %	Al_2O_3 %	Fe_2O_3 %	FeO %	CaO %	MgO %	Na_2O %
2,8	0,47	0,21	<0,05	36,17	15,64	0,08
K_2O %	MgO %	P_2O_5 %	TiO_2 %	$S_{общ}$ %	H_2O %	П.П.П. %
0,16	0,01	0,02	0,03	<0,05	<0,05	44,22

Даже беглый анализ представленных материалов, говорит о том, что это ценное минеральное сырье, достойное пристального внимания производителей композиционных материалов.

Изучение структуры доломитовых отходов показывает, что частицы доломита настолько дисперсированы, что достигают фракции порядка 10^{-9} мм (рис. 3), что позволяет рассматривать их использование в качестве нанодобавки к композиционным материалам.

С учетом имеющихся данных был разработан состав для отделки и защиты фасадов от загрязнений, в состав которого вошли:

связующее (магнезиальное вяжущее, полученное при отжиге отходов доломита и его последующего измельчения);

-консервант (метацид);

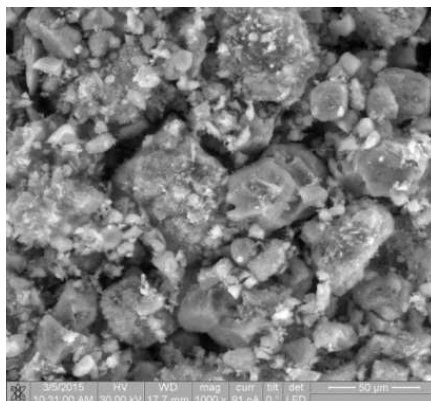


Рисунок 2 - Электронно-микроскопические исследования отходов доломита

- сгуститель (клей на органической основе);
- распределитель модифицирующей добавки (поликарбоксилатный суперпластификатор);
- многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), модифицированные фотокаталитически активными наночастицами в виде соединений титана, отдельно осажденными на поверхность МУНТ;
- вода остальное.

Полученные результаты с применением современных методов структурного анализа: механических испытаний, гидрофобности (контактного угла смачивания), фотокаталитических свойств (самоочищение) свидетельствуют о перспективности использования таких материалов для фасадной отделки.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Балабанов «Нанотехнологии на основе «эффекта лотоса» в автомобильной промышленности». Нанотехнологическое сообщество «Нанометр», 2009
2. H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou. Abrasion resistance of concrete containing nanoparticles for pavement [Износостойкость бетона, содержащего покрытия]. *Wear* 2006; 260(11–12):1262–6.
3. H. Li, M.-H. Zhang, J.-P. Ou. Flexural fatigue performance of concrete containing nanoparticles for pavement [Усталость при изгибе бетона, содержащего наночастицы для дорожного покрытия]. *Int J Fatig* 2007; 29(7):1292–301.
4. F. Vallee, B. Ruot, L. Bonafous, L. Guillot, N. Pimpinelli, L. Cassar, et al. Cementitious materials for self-cleaning and depolluting facade surfaces [Цементирующие материалы самоочищающихся и фасадных поверхностей]. In: RILEM proceedings (2005), PRO 41 (RILEM international symposium on environment-conscious materials and systems for sustainable development); 2004, p. 337–46.

УДК 674.8(075.8)

Грошев И.М., начальник ЦЗЛ, доц., канд. техн. наук;
Дойлин Ю.В., зам. ген. директора по сбыту, маркетингу и снабжению
(ОАО «Витебскдрев»)

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ПРОИЗВОДСТВА ДРЕВЕСНОВОЛОКНИСТЫХ ПЛИТ СРЕДНЕЙ ПЛОТНОСТИ (МДФ)

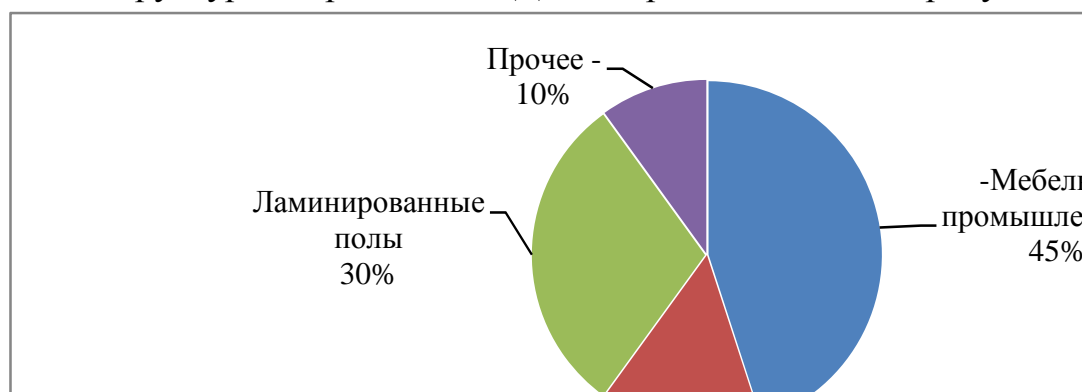
Древесноволокнистые плиты средней плотности (Medium Density Fiberboards) известны в мире под аббревиатурой МДФ. В первые плиты были изготовлены в США. С 80-х годов прошлого столетия получили распространение в Европе и многих странах мира. Однородная, мелкодисперсная структура позволяет обеспечивать качественную профильную обработку, лакировать и облицовывать плиты, пропитанными меламиновой смолой, бумагами, шпоном, декоративным бумажно-слоистым пластиком, непрозрачными полимерными пленками. МДФ широко применяются в качестве конструкционного материала в производстве мебели, строительстве и других отраслях.

В связи с широким распространением в мире получены различные продукты на основе МДФ с дифференцированными свойствами для разнообразных назначений:

- тонкие плиты МДФ толщиной 2,5-8 мм, названные ХДФ (HDF);
- типичные плиты МДФ толщиной 10-28 мм.

Плиты могут выпускаться одно- и трехслойными, пониженной и высокой объемной плотностью, с дополнительными потребительскими свойствами – трудногорючие, биостойкие, атмосферостойкие и др.

Структура потребления МДФ в Европе показана на рисунке



Рисунок

Одним из недостатков производства МДФ является повышенное требование к древесному сырью и содержанию коры в щепе, чистоте и равномерности щепы. Не все целлюлозосодержащие растения могут

использоваться в технологическом процессе производства МДФ (например: стебли хлопчатника, льна, конопля).

Технологический процесс производства МДФ вызывает мощное негативное воздействие на окружающую природную среду и на условия труда работающих на производстве. Эти две противоречащие друг другу проблемы необходимо приводить в соответствие с экологическим и санитарно-гигиеническим законодательством, что не всегда приводит к желаемому.

Основные производственные участки МДФ генерирующие вредные факторы и вещества:

1. Склад древесного сырья и подготовки щепы – древесная кора, частицы древесины, минеральные загрязнения (песок и др.), древесная пыль, биогенные загрязнения (насекомые, дереворазрушающие грибы);

2. Моечная установка для щепы: сточные воды – , песок, частицы древесины, растворенные в воде органические (кислоты, углеводы) и неорганические соединения (соли, металлы);

3. Шнековый питатель рафинера (шнек между паросборником и варочным котлом): сточные воды (отжимная вода) – частицы древесины, растворенные органические соединения (кислоты, углеводы, лигнин). Отжатая вода содержит до 5г/л сухого вещества в том числе до 3 г/л древесного волокна различного размера, имеет высокую температуру до 90°C и рН 7-8, общее солесодержание более 3 г/л;

4. Сушка волокна: отходящий воздух – водяной пар, древесная пыль, аэрозоли (терпены), газообразные органические соединения (муравьиная, уксусная кислота), компоненты проклеивающих добавок и (или) продукты их разложения (аммиак, нефтепродукты, формальдегид), тепловые выделения;

5. Пресс: отходящий воздух – аэрозоли нефтепродуктов (масло, парафин), древесная пыль органические кислоты (муравьиная, уксусная), аммиак, окислы азота и углерода, шум;

6. Охладитель плит: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, древесная пыль, температура и шум;

7. Формирование ковра: отходящий воздух – формальдегид, аммиак, шум, тепловые выделения, древесная пыль;

8. Участок приготовления клеевой композиции: воздух рабочей зоны – формальдегид, аммиак, шум;

9. Склад готовой продукции: воздух рабочей зоны – формальдегид;

10. Шлифование плит: воздух рабочей зоны – шум, древесная пыль, формальдегид;

11. Линия ламинирования: отходящий воздух-формальдегид, шум, древесная пыль, тепловые излучения;

12. Линия изготовления напольных покрытий: отходящий воздух-формальдегид, шум, аэрозоль нефтепродуктов, древесная пыль;

13. Энергетическая установка: отходящий воздух-продукты неполного сгорания топлива (окислы азота и углерода, зола), тепловые излучения, шум, двуокись углерода, пары воды;

14. Неорганизованные выбросы: отходящий воздух-формальдегид, древесная пыль;

15. Химводоподготовкаи обратный осмос: сточные воды-соли натрия, кальция.

Потенциальные опасности и вредности: электромагнитные излучения, физические факторы (микроклимат, освещение), продукты возгорания и взрыва пыли и диатермического масла, движущиеся части оборудования, электрический ток и кабеля, насыщенный пар и сжатый воздух, бункера пыли, древесного волокна, массопровод (blowline), ёмкости для хранения парафина и карбамидноформальдегидной смолы, пусковые механизмы, участки нагревания, гидравлические контуры, лестницы, ступеньки, площадки и др.

Особую опасность для окружающей природной среды и работающих на производстве представляет формальдегид, который выделяется практически при всех технологических операциях при изготовлении МДФ. Эмиссия формальдегида по различным участкам показана ниже (по данным фирмы IMAL)*:

1. Циклон сушилка - 3,5 мг/м³;
2. Циклон улавливания волокна- 0,9 мг/м³;
3. Участок горячего прессования - 2,5-9-12 мг/м³;
4. Участок хранения и приготовления связующего < 0,1 мг/м³;
5. Участок формирования древесноволокнистого ковра-0 мг/м³;
6. Участок после прессовой обработки - < 1 мг/м³ до 2,6 мг/м³;
- 6.1 Веерный охладитель плит - 2,6 мг/м³;
- 6.2Участок 1-го складирования плиты - 1,6 мг/м³;
7. Участок шлифования плит < 0,05 мг/м³;
8. Участок ламинирования плит < 0,2 мг/м³;
9. Склад готовой продукции < 0,1 мг/м³;
10. Энергоцентр :1.NO_x< 200 мг/м³.
2.CO < 100 мг/м³
3.пыль < 100 мг/м³

*1. Данные приведены для карбамидоформальдегидной смолы с содержанием свободного формальдегида не более 0,2% и мольном соотношении формальдегид/карбамид 1/1 – 1/1,2.

*2. В зависимости от вида применяемой смолы содержание формальдегида в отходящих газах может изменяться от 0,6-0,8мг/м³ до 5-7 мг/м³.

Кроме основного компонента – формальдегида в отходящей газовой смеси присутствует аммиак, который образуется при отверждении КФС в горячем прессе, а также при использовании мочевины (карбамида) в качестве акцептора формальдегида. Оксид углерода, диоксид азота, диоксид серы, углеводороды, нефти выделяются при неполном сгорании древесной пыли, термомасла, парафина. Продукты неполного сгорания древесных частиц, термомасла и парафина, выделяясь в производственное помещение и окружающую среду образуют «голубой дым» (газо-пыле-паро-масляной туман), что приводит к возникновению не желательных запахов в окружающей среде.

Количественный и качественный состав выбросов из вентсистем участка прессования представлен в таблице.

Таблица

Ингредиенты	Вентсистемы (мг/м ³)/(г/сек)					
	В-23 А	В-23 Б	В-23	В-22	В-21	В-2
CH ₂ O	3,76/ 0,0060	3,17/ 0,0251	3,79/ 0,0390	3,79/ 0,0198	3,13/ 0,0460	1,45/ 0,128
Пыле-парафиновая смесь (в т.ч. парафин мг/м ³)	2,38/ 0,0038	1,82/ 0,0096	2,73/ 0,0281	4,08/ 0,0210	0,90/ 0,0129	0,84/ 0,0742
	0,27	0,14	0,21	0,20	0,03	0,01
NH ₃	11,70/ 0,0184	12,10/ 0,0638	20,33/ 0,2092	5,20/ 0,0271	5,33/ 0,0365	3,08/ 0,2719
CO	1,88/ 0,030	0,38/ 0,0026	1,41/ 0,0145	0,88/ 0,0046	0,63/ 0,0091	н/обн
C _x H _x	80,5/ 0,1284	80,5/ 0,5508	80,5/ 0,8278	80,5/ 0,4208	н/обн	н/обн
SO ₂	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн	н/обн
NO ₂	4,10/ 0,0064	2,05/ 0,0142	2,10/ 0,0216	2,05/ 0,0110	2,05/ 0,0295	н/обн
Температура отходящих газов в месте отбора проб	36-42°С					

40000 м³/час воздуха из общего объема (участка горячего прессования) направлялось в энергоцентр на термическое обезвреживание, остальной объем выбрасывался в атмосферу без очистки.

Замеры, проведенные городским центром гигиены и аккредитованной заводской лабораторией на рабочих местах, показали значительные превышения формальдегида, а в ряде проб аммиака-в среднем в 1,5-2,5 раза (возле пресса до 5 раз), что недопустимо при ПДК формальдегида в воздухе рабочей зоны 0,5мг/м³. Кроме этого было

обнаружено присутствие аэрозолей нефтепродуктов, древесной пыли и продуктов неполного сгорания древесины. Т.е. фактические результаты несколько отличались от данных фирма IМАL, например, на участке формирования древесноволокнистого ковра, фактическая концентрация формальдегида составляла более $2,0\text{мг/м}^3$ вместо 0мг/м^3 , на участке шлифования плит концентрация формальдегида составляла до $1,5\text{мг/м}^3$ вместо $0,05\text{мг/м}^3$.

Повышенные концентрации формальдегида – результат установки приточных воздухозаборных устройств в зоне выбросов древесной пыли и формальдегида от участка прессования, склада древесного топлива, производства древесностружечных плит карбамидоформальдегидных смол. Концентрация пыли и формальдегида соответственно $0,42 - 0,74\text{мг/м}^3$ и $0,13 - 0,25\text{мг/м}^3$, что приводило к вторичному загрязнению воздуха производственных помещений. Высота факельных выбросов составляло $3,0\text{ м}$ над уровнем кровли, что недостаточно для рассеивания загрязнений. Не было предусмотрено и очистка вентвыбросов от формальдегида. Для обеспыливания приточного воздуха применялись тканевые фильтры.

Горячий воздух от пресса направлялся в рекуператор, где очищался от парафина и пыли, что приводило к забиванию фильтров и частой их замене. Тепло идет на подогрев приточного воздуха. Направление загрязненного воздуха от пресса на очистку, и далее в энергоцентр не рационально, так как энергетическая ценность очищенного воздуха незначительна.

Основной причиной загрязнения воздуха рабочей зоны возле пресса, формирующей машины и участка приготовления клея являлось недостаточное удаление отходящих газов от пресса равное $40000\text{ м}^3/\text{час}$, тогда как объём вытяжного зонта пресса составляет более 100 м^3 .

Одной из причин загрязнения воздуха рабочей зоны и атмосферного воздуха являлось также несогласованные действия заказчика (УКС облисполкома), проектировщика и поставщика оборудования, что и привело к вышесказанному.

В целях снижения отрицательного влияния отходящих газов было принято решение о модернизации приточно-вытяжной системы с увеличением объема удаленного воздуха от пресса до $120000\text{ м}^3/\text{час}$, увеличением высоты факельных выбросов до 6 метров , направлением $90000\text{ м}^3/\text{час}$ отходящих газов на биохимическую очистку и $40000\text{ м}^3/\text{час}$ в энергоцентр минуя рекуператор. Модернизация позволила свести к минимуму (до уровня ПДК) содержание формальдегида в рабочей зоне прессования, формирования волокнистого ковра, при-

готовления клея, а также концентрацию древесной пыли и формальдегида в зоне воздухозаборников приточной системы и привести в соответствие с санитарно-экологическими нормами концентрацию формальдегида, окислов азота, углерода и древесной пыли в атмосферном воздухе санитарно-защитной зоны предприятия и селитебной территории на границе с предприятием.

Несмотря на то, что производство МДФ осуществляется сухим способом объём водопотребления и водоотведения сопоставим с производством ДВП мокрым способом с объёмом производства 10 млн. м² плиты в год, примерно 30 и 50 м³/час соответственно, в том числе 5-8 м³/час сточных вод от участка размола древесной щепы и до 25 м³/час от участка ХВО и обратного осмоса без учета расхода свежей воды на хоз-питьевые нужды. Сточные воды имеют высокую концентрацию взвешенных веществ, растворенных органических и неорганических соединений, что вызывает необходимость их очистки.

Для этих целей нами закуплено и установлено оборудование по физико-химической очистке сточных вод, что позволило повторно использовать осветленную воду в производстве ДВП, а образующейся осадок (до 1т в месяц) в качестве топлива в энергоцентре. Вода от промывки системы дозирования и приготовления клея, ёмкости для хранения смолы, содержащие остатки смолы разбрызгиваются на древесные отходы, которые потом идут на сжигание в энергетической установке.

Учитывая большую площадь водосбора с кровли и территории возле производственных корпусов, было закуплено и смонтировано оборудование для очистки ливневых стоков производительностью 10 л/сек (от участка покрытий напольных ламинированных). Основной объём ливневых вод направляется на очистные сооружения производственно-ливневых вод производительностью 20 м³/ч. Вода после очистки, как указывалось выше, направляется на повторное использование в цех ДВП или в горколлектор на городские очистные сооружения. При обильном выпадении осадков и таянии снега, с разрешения городского комитета по природным ресурсам избыток сточных вод сбрасывается в реку Западная Двина.

Общие затраты на решение экологических и санитарно-гигиенических проблем по цеху МДФ составили более 10 % от стоимости технологического оборудования.

Таким образом, при производстве плит МДФ на разных производственных участках выделяются различные виды и в разном количестве вредные производственные факторы и вещества, загрязняющие атмосферный воздух и воздух рабочей зоны-шум, тепловые и электро-

магнитные излучения, физические факторы (освещение, микроклимат) древесная пыль, формальдегид и другие интенсивные по запаху вещества, а также эмиссии вызванные сжиганием топлива и сточные воды.

Сжигание древесной пыли в отходящих газах на сегодняшний день, в той или мере решено, в том числе использование уловленной пыли.

Труднее решаются вопросы очистки и повторного использования осветлённой воды и образующегося при очистке осадка (требуется классификация и санитарно-гигиеническая оценка), снижение водопотребления и водоотведения. Сложная ситуация складывается при удалении из сточных вод химических соединений (ХПК) и солей, а также формальдегида, фенола и нефтепродуктов при сбросе осветлённых сточных вод в водные объекты. Затраты при этом возрастают в разы, а желаемого эффекта можно не достичь.

Особое внимание, в свете последних экологических событий по защите озонового слоя и атмосферного воздуха от загрязнения, следует обратить на очистку отходящих газов, содержащих формальдегид, аммиак и другие летучие органические и неорганические соединения, образующиеся при гидротермическом разложении древесины и компонентов проклеивающих добавок, вызывающих высокую интенсивность запаха 1-3 балла (по шкале Райта) и влияющее на озоновый слой земли.

СОДЕРЖАНИЕ ПЛЕНАРНАЯ СЕКЦИЯ

<i>Марицунь В.Н., Войтов И.В.</i> Обращение с осадками очистных сооружений канализации в Республике Беларусь.....	5
<i>Стиглазов А.В., Кордикова Е.И., Карпович О.И., Боброва В.В.</i> Некондиционные отходы термопластичных полимеров и их переработка в изделия технического назначения.....	9

Секция ОБРАЩЕНИЕ С ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ

<i>Шепелева Н.И., Марицунь В.Н., Войтов И.В.</i> Создание «энергетических» плантаций как способ вовлечения осадков сточных вод в хозяйственный оборот.....	14
<i>Трич Ю.А.</i> Организационные аспекты развития системы обращения с отходами в странах европейского союза и Республике Беларусь.....	18
<i>Шелег В.К., Ковчур А.С., Денисенко С.М.</i> Очистка промышленных сточных вод полиэлектролитом СLP.....	22
<i>Чепрасова В.И., Залыгина О.С.</i> Исследование влияния времени старения на структуру и свойства пигментов, полученных из отработанных электролитов цинкования.....	29
<i>Янута Ю.Г., Абрамец А.М., Якута Е.А.</i> Особенности использование торфяной золы применительно к зольным отходам ОАО «ТБЗ УСЯЖ».....	33
<i>Сапон Е.Г., Марицунь В.Н.</i> Механизм очистки сточных вод от фосфатов электросталеплавильным шлаком.....	35
<i>Шибека Л.А., Антухевич С.А.</i> Использование ионообменных смол в процессах очистки природных вод от железа.....	39
<i>Ашуико В.А., Иванова Н.П., Кандидатова И.Н., Салыцкич О.И.</i> Фосфатсодержащие пигменты, полученные на основе отходов травильных растворов гальванических производств.....	42
<i>Матус О. И., Игнатенко А.В.</i> Методы контроля обеззараживания осадков сточных вод.....	46
<i>Брушко Н.В., Стасевич О.В.</i> Альтернативный способ переработки отходов сахарной свеклы.....	51
<i>Нестер О.В., Маркевич Р.М.</i> Сравнительная оценка очистки сточных вод молочного производства гранулированным и флокулированным активным илом.....	53
<i>Игнатенко А.В.</i> СВЧ обезвоживание осадков сточных вод.....	56
<i>Лихачева А.В., Бессмертная М.С.</i> Совершенствование процесса биоком-постирования осадков сточных вод РУП «Завод газетной бумаги».....	59
<i>Гребенчикова И.А., Шкадун А.А.</i> Доочистка анаэробно обработанного фугата послеспиртовой барды в биореакторе с иммобилизованным активным илом.....	62
<i>Рымовская М.В., Чеченец Н.В.</i> Анализ методов доочистки анаэробно обработанных жидких отходов производства этанола.....	66
<i>Василенко Т.А., Ламакина М.П., Колтун А.А.</i> Комплексное использование отходов металлургической и пищевой промышленности.....	70

<i>Трич Ю.А.</i> Экономическое регулирование ресурсосбережения в сфере обращения отходов в Республике Беларусь.....	74
<i>Василенко Т.А., Свинцов А.В.</i> Использование осадка сточных вод производства солода в качестве удобрения.....	77
<i>Лихачева А.В., Мусская В.Д.</i> Очистка сточных вод материалами, полученными из отходов.....	80
<i>Козловская И.Ю.</i> Структура обращения с твердыми коммунальными отходами в Республике Беларусь и европейских странах.....	84
<i>Мороз В.В.</i> Очистка сточных вод покрасочного производства предприятий приборостроения и машиностроения.....	87
<i>Головнев И.Э., Марцуль В.Н., Фарафонов В.Н.</i> Использование ультразвуковой обработки в технологии биологической очистки сточных вод.....	90

**Секция НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ
ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ. ТЕХНОЛОГИИ
И ОБОРУДОВАНИЕ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ
В ПРОМЫШЛЕННОСТИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

<i>Харитонович А.Г., Щербина Л.А., Устинов К.Ю., Бондаренко В.А.</i> Об использовании волокнистых отходов при производстве полиакрилонитрильных волокон.....	94
<i>Хрол Е.З., Петрушеня А.Ф., Ревяко М.М.</i> Утилизация смешанных полимерсодержащих отходов.....	96
<i>Крутько Э.Т., Жарская Т.А., Журавлева М.В.</i> Перспективы использования отходов форполимеров полиимидных композиций.....	99
<i>Прокопчук Н.Р., <u>Прокопович В.П.</u>, Климовцова И.А.</i> Разработка технологических режимов выделения наполненных резин и индустриального масла из отходов производства ОАО «Белшина».....	104
<i>Стиглазов А.В., Кордикова Е.И., Калинин А.Н., Боброва В.В.</i> Твердые измельченные отходы, как наполнитель при производстве изделий из композиционных материалов.....	108
<i>Альховик М. В., Касперович О.М., Петрушеня А.Ф.</i> Термопластичная композиция с использованием вторичного полиуретана.....	112
<i>Шапранко Д.С., Евменов С.Д., Касьянова О.В.</i> Промышленная переработка вышедших из употребления резинотехнических изделий в Кузбассе.....	116
<i>Будкуте И.А., Щербина Л.А., Герасимова М.Д.</i> Исследование особенностей процесса термолитиза полиакрилонитрильных волокнистых отходов.....	119
<i>Городнякова И.С., Чвилов П.В., Щербина Л.А.</i> Использование отходов при производстве полиакрилонитрильных волокон по диметилсульфоксидному методу.....	122
<i>Гайдук Ю.С., Ломоносов В.А.</i> Производство гидроизоляционной мастики из битумного порошка.....	124
<i>Манакова Н.К., Суворова О.В.</i> Пеносиликатные материалы из горнопромышленных отходов Кольского полуострова.....	127
<i>Баранов О.М., Петрова-Куминская С.В., Визгунов К.А., Касьян Н.А.</i> Влияние условий синтеза полиэтилентерефталата на образование побочных продуктов из этиленгликоля.....	130

<i>Попов Р.Ю., Дятлова Е.М., Богдан Е.Е., Неверова Т.Н.</i> Использование отходов пенообразователей для пожаротушения при получении ячеистых теплоизоляционных керамических материалов.....	132
<i>Пиц И.В., Попов Р.Ю., Климош Ю.А., Новицкая Т.А.</i> Составы масс для получения пустотелых поризованных блоков с использованием отходов.....	135
<i>Пиц И.В., Жолнерович Н.В., Черная Н.В., Бирюк В.А.</i> Перспективы использования твердых отходов целлюлозно-бумажного производства для получения поризованного керамического кирпича и блоков.....	139
<i>Ковчур С.Г., Гречаников А.В., Трутнев А.А.</i> Использование неорганических промышленных отходов при производстве тротуарной плитки.....	143
<i>Павлюкевич Ю.Г., Новик Д.М., Папко Л.Ф., Ларионов П.С.</i> Обогащение кварцевых песков месторождения «Лениндар».....	145
<i>Павлюкевич Ю.Г., Папко Л.Ф., Гундилович Н.Н.</i> Получение стеклянных дисперсных наполнителей.....	148
<i>Пырьх Т.В., Щербина Л.А., Можейко Ю.М.</i> Исследование процесса деструкции полилактидных материалов в почве.....	151
<i>Рыбаков А.А., Щербина А.Л., Ткаченко Л.М.</i> Деструкция полилактидных материалов в водной среде.....	154

Секция ПЕРЕРАБОТКА И ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ В ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

<i>Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Ульяновкина А.А., Леонтьева Д.В.</i> Электрохимическое диспергирование металлов – новый путь получения функциональных наноматериалов.....	164
<i>Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Ульяновкина А.А., Леонтьева Д.В.</i> Получение графена методом электрохимического диспергирования.....	165
<i>Минаковский А.Ф., Фарафонов В.Н.; Дашко Н.С., Карчевская В.Г.</i> Использование побочного продукта производства капролактама в технологии жидких комплексных удобрений.....	167
<i>Цыганов А.Р., Немененок Б.М., Панасюгин А.С., Михалап Д.П.</i> Процессы, протекающие во влажной атмосфере при взаимодействии с алюминиевыми шлаками.....	171
<i>Курило И.И., Крышилович Е.В., Харитонов Д.С., Янушевский В.И.</i> Применение продуктов переработки ванадийсодержащих отходов в качестве ингибиторов коррозии алюминия.....	174
<i>Леонтьева Т.Г., Москальчук Л.Н.</i> Сорбенты радиоцезия на основе глинисто-солевых шламов ОАО «Беларуськалий».....	178
<i>Зильберглейт М.А., Третьяк А.Н., Касько Е.Г., Маевская О.И., Кузнецова Т.Ф., Сычева О.А.</i> Управление свойствами силикагеля на основе аэросила ОАО «Гомельский химический завод».....	182
<i>Старостина И.В., Столяров Д.В., Старостина Ю.Л., Аничина Я.Н.</i> Исследование физико-химических свойств отработанного фильтр-порошка маслоэкстракционного производства.....	183
<i>Михайлов В.Б., Карпович Д.С., Латушкина С.Д.</i> Динамическое управление чувствительностью газовых датчиков для химической промышленности.....	187
<i>Подобед М.Ю., Карпович Д.С., Тихомиров С.Г.</i> Регулирование параметров вентиляционной системы на химических предприятиях с неоднородной тепловой нагрузкой.....	190

<i>Ковчур С.Г., Потоцкий В.Н.</i> Токсичные вещества в технологических процессах.....	194
<i>Гринюк Д.А., Оробей И.О., Сухорукова И.Г.</i> Современные подходы к информатизации систем контроля управления	198
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Олиферович Н.М.</i> Алгоритм активной идентификации объектов наблюдения.....	202
<i>Дубоделова Е.В., Грошев И.М., Толстик Ю.В., Дубовская Л.Ю., Деревяго И.П.</i> Опыт и проблемы использования международных стандартов в области качества листовых древесных материалов.....	206
<i>Цыганов А.Р., Панасюгин А.С., Воротников Н.Н.</i> Экологические аспекты использования котла утилизатора «РЕЗУСТ-4».....	210
<i>Гречаников А.В., Тимонова Е.Т., Семенчукова И.Ю.</i> Экологические аспекты в процессе повышения квалификации преподавателей.....	211
<i>Радченко С.Л., Курило И.И., Радченко Ю.С.</i> Использование продуктов переработки дезактивированных ванадиевых катализаторов при получении керамических красок.....	215
<i>Курило И.И., Крышилович Е.В., Касач А.А.</i> Электрохимическое выделение меди из металлосодержащих промышленных отходов.....	217
<i>Ашуйко В.А., Малашонок И.Е.</i> Получение цинковых пигментов из отходов гальванических производств.....	220
<i>Глушень Е.М., Степанян Р.А., Грошев И.М., Шаповалов Ю.П.</i> Биоочистка промышленных вентиляционных воздухообращивающих предприятий.....	223
<i>Черник А.А., доц.; Черник Е.О., Жарский И.М., Кругликов С.С.</i> Применение погружных электрохимических модулей для извлечения никеля из отработанных электролитов химического никелирования.....	227

Секция МОЛОДЕЖНАЯ

<i>Рогальчук В.А., Боровский Д.Н.</i> Использование ударно-центробежной мельницы в рециклинге отходов стекла.....	231
<i>Тупик Д.Н., Барановская Е.И.</i> Получение ячеистого бетона с использованием добавок–регуляторов набора пластической прочности.....	234
<i>Катеринич Н.А., Игнатовец О.С.</i> Модернизация станции очистки сточных вод Пинского ПУП «ЭЛКИС» общественного объединения «Белорусское товарищество инвалидов по зрению».....	236
<i>Вейсага Г., Борзых М.М., Акулич Н.Е., Матыс В.Г., Иванова Н.П.</i> Ингибиторная защита гальванических цинковых покрытий ванадатом натрия.....	240
<i>Грищенко Л.С., Акулич Н.Е., Иванова Н.П.</i> Исследование защитной способности и коррозионной стойкости гальванических цинковых покрытий с бесхромовой пассивацией.....	242
<i>Корней А.Д., Черник А.А.</i> Формирование блестящих цинковых покрытий в условиях нестационарного электролиза.....	245
<i>Пянко А.В., Жилинский В.В., Черник А.А.</i> Газочувствительные пленки на основе полупроводниковых оксидов для газовых сенсоров.....	248
<i>Романовская А.В. Жилинский В.В., Чаевский В.В.</i> Ресурсосберегающая технология получения композиционных защитных покрытий на основе меди.....	250

<i>Шаметько К.Ю., Чепрасова В.И., Залыгина О.С.</i> Использование техногенных отходов для производства неорганических пигментов.....	253
<i>Черкунова А.А., Заяц Н.И.</i> Оценка точности фотометрического метода определения оксида железа (III) в отходах промышленного производства и сырьевых материалах.....	255
<i>Макеенко А.А., Данилкович С.В.</i> Снижение расхода карбамидоформальдегидного связующего в производстве древесноволокнистых плит.....	260
<i>Дорошко Е.Н., Козловская И.Ю.</i> Характеристика процессов нефтепереработки как источника образования отработанных катализаторов.....	262
<i>Шестель А.В., Шибек Л.А.</i> Использование зольных остатков в процессах очистки сточных вод.....	264
<i>Битук А.Д., Маевская А.С., Ещенко Л.С.</i> Оптимизация процесса получения пигмента-наполнителя на основе сульфата железа (II).....	266
<i>Валовень Н.В., Шкредова К.В., Флюрик Е.А.</i> Биотехнологический потенциал различных сортов голубики высокорослой.....	270
<i>Хильченко Т.С., Акушевич К.А., Нестер О.В., Маркевич Р.М.</i> Очистка сточных вод молочного производства гранулированным активным илом.....	272
<i>Василевский А.С., Сиялко О.В., Сапон Е.Г.</i> Очистка сточных вод от фосфатов отсевом электросталеплавильного шлака.....	274
<i>Галанина Т.В., Михайлова Я.С.</i> Эколого-экономический мониторинг в региональной системе управления отходами производства.....	277
<i>Егоров А.И.</i> Извлечение адипиновой кислоты из кислого стока производства капролактама.....	281
<i>Злобина Е.С., Папин А.В., Игнатова А.Ю.</i> Нормативная плата за хранение и размещение угольных шламов.....	284
<i>Иванова Я.Ю., Черкасова Т.Г.</i> Применение различных реагентов для химической очистки поверхностей нагрева.....	288
<i>Галузий Н.В., Черкасова Т.Г.</i> Перспективные направления утилизации серноокислотного отхода.....	292
<i>Михайлов В.Г., Голофастова Н.Н.</i> Система оценивания и управления отходами углеперерабатывающего предприятия.....	296
<i>Папин А.В., Игнатова А.Ю., Попов В.С.</i> Изучение возможности получения топливных брикетов на основе остатка пиролиза автошин и вторичных полимеров.....	300
<i>Солодянкин С.С., Неведров А.В., Черкасова Т.Г.</i> Разработка технических мероприятий по пылеподавлению при погрузке коксовой пыли.....	304
<i>Соколова Е.В., Заревская Л.В., Любин П.А., Гавриленко А.А.</i> Фасадный отделочный материал нового поколения.....	307
<i>Грошев И.М., Дойлин Ю.В.</i> Экологические проблемы производства древесноволокнистых плит средней плотности (МДФ).....	311

Научное издание

**МЕЖДУНАРОДНАЯ
НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ
«НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ РЕЦИКЛИНГА
ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА И ПОТРЕБЛЕНИЯ»**

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ

В авторской редакции

Ответственный за выпуск *Е.О. Черник*
Компьютерная верстка *Е.О. Черник, А.А. Левитская*

Подписано в печать 14.10.2016. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 18,77. Уч.-изд. л. 19,38.
Тираж 70 экз. Заказ 426.

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.