

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет»  
Минское областное отделение РГОО  
«Белорусское общество «ЗНАНИЕ»  
Международное общество ученых технического образования

Университет 3.0



## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКА**

Материалы докладов 84-й научно-технической конференции,  
посвященной 90-летию юбилею БГТУ  
и Дню белорусской науки  
(с международным участием)

3-14 февраля 2020 года

Минск 2020

УДК 630:005.745(0.034)

ББК 43я73

Л 50

**Химическая технология и техника** : материалы 84-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 03–14 февраля 2020 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. В. Войтов; УО БГТУ. – Минск: БГТУ, 2020. – 364 с.

В издании представлены результаты научно-исследовательских работ, проводимых профессорско-преподавательским составом, аспирантами и студентами БГТУ и научными сотрудниками организаций, осуществляющих свою деятельность в лесной отрасли республики и зарубежья. Освещены наиболее актуальные достижения научного познания и передовые практические наработки в области лесоустройства и лесной таксации, лесоводства, лесных культур и лесной селекции, защиты и охраны лесов, информационных технологий в лесном хозяйстве, дендрологии, древесиноведения, физиологии растений, охотоведения, озеленения населенных пунктов, ландшафтного проектирования, побочного пользования лесными ресурсами.

Сборник представляет интерес для лесоводов-практиков, научных работников, аспирантов и студентов высших и средних специальных учебных заведений по соответствующему профилю.

Рецензенты: декан факультета ХТиТ, канд. техн. наук Ю.А. Климош;  
проф. кафедры ТСиК, д-р техн. наук И.А. Левицкий;  
доц. кафедры МиАХиСП, д-р техн. наук  
П.Е. Вайтехович;  
зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук  
А.А. Черник;  
доц. кафедры АППиЭ, канд. техн. наук, доц.  
И.Ф. Кузьмицкий

Главный редактор

ректор, профессор И.В. Войтов

© УО «Белорусский государственный  
технологический университет», 2020

А. А. Мечай, зав. кафедрой ХТВМ, канд. техн. наук,  
А. А. Линкевич, ассист.,  
Е. И. Барановская, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ПЕРСПЕКТИВЫ РЕШЕНИЯ ПРОБЛЕМЫ ВОДОУДЕЛЕНИЯ БЕТОННЫХ СМЕСЕЙ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА**

В производстве бетона и железобетона существует проблема сегрегации бетонных смесей, что приводит к разделению компонентов в их составе. Водоотделение является формой расслоения, при котором часть воды из смеси стремится подняться к поверхности свежеуложенного бетона. Водоотделение препятствует получению однородного бетонного тела и полноценному сцеплению твердеющего в бетоне цемента с крупным заполнителем и стальной арматурой. Отделяющийся от бетона слой воды скапливается над последовательно укладываемыми слоями бетона, что в конечном итоге нарушает однородность бетонного монолита и приводит к существенному снижению его прочности.

Водоотделение бетонной смеси определяют после ее отстаивания в мерном сосуде или форме по ГОСТ 10181-2014. Это свойство прямо связано с водоудерживающей способностью цементного теста и бетонной смеси. Водоотделение цементного теста (водоотделение цемента) является параметром качества цемента и зависит от его минералогического состава, тонкости помола, водоцементного отношения, а также наличия химических добавок.

Основными направлениями предотвращения водоотделения являются: регулирование состава бетона и гранулометрии заполнителей, снижение водоцементного отношения, ведение определенного количества тонких фракций заполнителя, использование высокощелочного и высокоалюминатного цементов, повышение содержания цемента, введение в смеси пуццолановых и воздухововлекающих добавок.

Целью работы являлось исследование влияния добавок на основе дегидратированных алюмосиликатов техногенного происхождения. Проведенные исследования позволили установить, что введение указанных добавок приводит к повышению седиментационной устойчивости и снижению водоотделения бетонных смесей с 26 % до 10–12 % в зависимости от их дозировки. Так как проблема водоотделения является в настоящее время малоизученной, исследования механизма и причин этого нежелательного явления, а также разработка способов снижения его величины имеет важное научное значение и представляет интерес для производителей железобетонных изделий.

УДК 543.39:665.081

А. С. Панасюгин, зав. лаб. канд. хим. наук (БНТУ, г. Минск);

А. Р. Цыганов, академик НАН Беларуси,  
первый проректор, д-р с-хоз. наук;

Н. П. Машерова, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ФЕРРОЦИАНИД КОБАЛЬТА, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСАМИ ЖЕЛЕЗА (III)**

Образование интеркаляционных соединений слоистого типа вызывает интерес в связи с возможностью синтеза соединений, обладающих комплексом физико-химических свойств, которые трудно или невозможно получить с помощью традиционных методов синтеза. Одним из перспективных способов модифицирования слоистых структур является фиксация их слоев на определенном расстоянии друг от друга неорганическими соединениями, например, гидроксо-комплексами многовалентных металлов [1,2].

Результатом такого модифицирования структуры исходного материала является увеличение удельной поверхности и сорбционного объема, изменение ионообменной емкости, что в конечном итоге способствует более эффективной работе основной массы сорбента за счет большей доступности сорбционных и ионообменных центров.

Как известно, ферроцианиды переходных металлов являются высокоэффективными и селективными коллекторами для концентрирования радионуклидов из водных растворов. Высокая селективность таких сорбентов обусловила их использование для разделения, выделения и концентрирования некоторых радиоизотопов, в частности цезия. Однако индивидуальные ферроцианиды имеют ряд недостатков: сложность получения в гранулированном виде, эффект блокировки, который выражается в том, что при фиксации радионуклидов в поверхностных слоях зерен сорбентов более глубокие слои становятся недоступными, т. е. основная масса сорбента не работает.

Состав, ионообменные свойства и пористая структура ферроцианидов во многом зависят от условий их получения. Кристаллы ферроцианидов в основном имеют объемно- или гранцентрированную кристаллическую решетку, а пористая структура определяется размерами кристаллитов и способом их упаковки. При определенных условиях синтеза могут формироваться ферроцианидные соединения, имеющие слоистую структуру, например ферроцианид  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [3].

Целью настоящей работы явились исследования по синтезу и изучению особенностей формирования структуры, адсорбционно-структурных параметров и ионообменных свойств ферроцианидов кобальта  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , модифицированных гидроксокомплексами железа (III).

Образцы для исследований ( $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$  – далее ФЦСо-исх) получали взаимодействием растворов  $\text{CoCl}_2$  и  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Водные растворы полигидроксокомплекса железа (III) получали путем постепенного приливания раствора гидроксида натрия к раствору хлорида железа (III) при постоянном перемешивании с таким расчетом, чтобы степень основности  $\text{OH}^-/\text{Fe}^{3+}$  равнялась двум. Далее готовили 10 % водную суспензию ФЦСо-исх и обрабатывали ее растворами полигидроксокомплекса трехвалентного железа. Количество  $\text{Fe}^{3+}$  на грамм исходного образца составляло 5, 10 и 15 ммоль (далее – образцы ФЦСо-5, ФЦСо-10, ФЦСо-15). После выдержки суспензии, обработанной растворами полигидроксокомплексов железа (III), в течение 2–3 ч. осадки промывали водой, сгущали центрифугированием, сушили сначала при комнатной температуре, затем при 120 °С.

Состав и структуру полученных образцов изучали с помощью мессбауэровской спектроскопии на спектрометре ЯГРС-4м, ИК-спектроскопии на спектрометре UR-50, электронной микроскопии на просвечивающем электронном микроскопе ЭМ-125, фазовый состав определяли на дифрактометре ДРОН-3, адсорбционно-структурные параметры получали весовым методом на вакуумной установке с кварцевыми микровесами по адсорбции паров бензола, ионообменные свойства изучались с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии.

Исследования вышеперечисленными методами показали, что исходный образец представляет собой соединение  $2\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . После введения гидроксокомплексов железа (III) исчезает фаза  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , появляется фаза  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . В результате модифицирования в образцах присутствуют не менее трех железосодержащих соединений: основной компонент –  $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ , а также  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  и гидроксокомплексы железа.

В таблице представлены адсорбционно-структурные параметры (удельная поверхность ( $S_{\text{уд.}}$ ), сорбционный объем ( $V_s$ ), средний диаметр пор ( $D_{\text{ср.}}$ ) и величины статической обменной емкости образцов по отношению к ионам цезия, натрия, кобальта и стронция.

**Таблица - Адсорбционно-структурные и ионообменные характеристики**

Образец	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$D_{ср}$ , нм	Статическая обменная емкость, мг-экв/г			
				Cs <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Sr <sup>2+</sup>
ФЦСо-исх	64	0,132	8,23	2,17	1,46	0,45	0,43
ФЦСо-5	130	0,2	6,32	2,60	2,12	1,23	1,02
ФЦСо-10	149	0,21	5,57	2,35	1,90	1,10	0,95
ФЦСо-15	172	0,22	4,81	2,40	1,81	0,75	0,73

Для всех модифицированных образцов наблюдается рост величин удельной поверхности, сорбционных объемов и уменьшение размеров пор. Наблюдается заметный рост значений обменной емкости по отношению к ионам Cs<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup>. Следует отметить, что с увеличением количества модификатора более 5 ммоль на грамм исходного образца ионообменная емкость начинает несколько снижаться.

В результате обработки исходного образца гидроксокомплексами железа в межкристаллическое пространство ФЦСо-исх входят гидроксокомплексы железа (III), а на границах кристаллитов ФЦСо-исх образуется соединение Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, в результате формируется пористая структура с большими величинами удельной поверхности и сорбционного объема. При увеличении количества модификатора (от 10 мг-экв/г и выше на поверхности слоев Co<sub>2</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]·формируются агломераты гидроксокомплексов железа, что приводит к блокированию части ионообменных центров и некоторому снижению обменной емкости.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние гидроксокомплексов алюминия, железа и циркония на пористую структуру монтмориллонита / В. С. Комаров [и др.] // Весці АН БССР. Сер. хім. наук. – 1991. – № 5. – С. 20–24.
2. Адсорбционно-структурные свойства монтмориллонита, интеркалированного гидроксокомплексами железа и редкоземельных металлов / А. С. Панасюгин [и др.] // Коллоидный журнал. – 2003. – № 3. – С. 520–523.
3. Vesely. Synthetic inorganic ionexchangers. 2. Salts of heteropolyacids, insoluble ferrocyanides, synthetic aluminosilicates and miscellaneous exchangers / Vesely V., Pekarek V. // Talanta. – 1972. – Vol. 19, No 3. – P. 1248–1253.

И. М. Терещенко, доц., канд. техн. наук,  
Б. П. Жих, мл. науч. сотр.,  
А. П. Кравчук, доц., канд. техн. наук,  
А. В. Гаргун, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ, ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И ОРГАНИЗАЦИОННЫЕ АСПЕКТЫ ПРОИЗВОДСТВА НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА КРЕМНИЯ В РБ**

В настоящее время одним из основных способов модификации свойств полимерных материалов является введение наполнителей, которые, будучи равномерно распределенными в объеме композиции способны обеспечивать повышение прочности материала. Наиболее распространены два типа наполнителей: технический углерод и осажденный диоксид кремния (белая сажа). Использование белой сажи как наполнителя обеспечивает повышение диэлектрических свойств, клейкости при относительно малом снижении и износостойкости резины, обладают высокими показателями относительного удлинения, износо- и изгибоустойчивостью, сопротивлением тепловому старению, в сравнении с техническим углеродом. Благодаря его активности прочность изделий на основе синтетического каучука повысилась практически в 10 раз, а из натурального – почти в два раза. В итоге содержание кремнезёмистого наполнителя в резиновых смесях непрерывно возрастает и достигает в настоящее время 100 кг SiO<sub>2</sub>/100 кг смеси.

Кроме того, синтетический диоксид кремния находит применение в производстве зубных паст, в качестве добавки и вспомогательного вещества в пищевой и фармацевтической промышленности, в компьютерной и медицинской технике, катализаторов и адсорбентов.

Белая сажа представляет собой диоксид кремния, который получается осаждением из раствора силиката натрия (жидкого стекла) кислотой (соляной в РФ и серной за рубежом), с последующей фильтрацией, промывкой и сушкой. Химическая формула –  $m\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . Белая сажа – тонкодисперсная гидратированная двуокись кремния, содержащая 85 – 95 % SiO<sub>2</sub>, а также примеси оксидов железа, алюминия, магния и натрия. Важнейшими характеристиками белой сажи, определяющими ее усиливающую способность, является удельная поверхность частиц, их структура, количество и размер пор, строение поверхности кремнезема.

Разработан технологический процесс получения белой сажи на основе сырья Республики Беларусь: серной кислоты производства

ОАО «Гомельский химический завод» и жидкого стекла производства ОАО «Парад» (образец 1а), сделана попытка получения нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  на основе кремнегеля – отхода химической промышленности (образец 1б).

Удельная поверхность образцов 1а и 1б составляет  $278 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $215 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно, это указывает на то, что данные образцы обладают высокой упрочняющей способностью как наполнители. Сорбционный объём имеет показатели:  $0,812 \text{ см}^3/\text{г}$  и  $0,64 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Полученные результаты химического состава показывают, что в лабораторных условиях удалось достигнуть получения продукта с содержанием кремнезёма 98,4 и 97,4 мас. %. Наличие примесей образующих солей в ходе синтеза в пределах, допустимых требованиям ГОСТ 18307-78. Эти значения говорят о том, что в лабораторных условиях достигается необходимая степень чистоты продукта.

По результатам исследования гранулометрического состава при механическом измельчении у образца 1а достигается большее содержание частиц в диапазоне 20–50 мкм, а именно 39 %, чем у образца 1 б, в котором содержание составило 35 %.

Снижение интенсивности перемешивания при осаждения до и рН среды, приводит к снижению показателей свойств по сравнению с предыдущими.

Все образцы характеризуются высокими значениями сорбционного объема, что в свою очередь свидетельствует о том, что в частицах данных образцов большое количество мезо- и микропор. В связи с этим они обладают высокой адсорбционной способностью, что в свою очередь улучшает их взаимодействие с полимерной матрицей в гидрофобных каучуках.

Изотермы адсорбции образцов характеризуется крутым подъемом кривой при малых относительных давлениях. Это свидетельствует об однородности пор данных образцов белой сажи по размерам и о том, что они очень тонки и заполняются в первом акте адсорбционного процесса.

Гранулометрический состав, обеспечивающий наибольшее количество частиц фракции 20–50 мкм, связан с их последующей обработкой – при введении белой сажи в качестве наполнителя в резинотехнические смеси происходит их дополнительное измельчение при перемешивании смеси.

Рассчитанные экономические данные показывают, что при объеме производства 4322,2 т/год полная себестоимость единицы продукции составляет 1614,09 руб/т, что в два раза ниже существующих аналогов.



УДК 666.295:666.754

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук; К. В. Рындевич, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

А. С. Собачевский, зам. гл. технолога (ОАО «Керамин», г. Минск)

## **ПРОЗРАЧНОЕ ГЛАЗУРНОЕ ПОКРЫТИЕ ДЛЯ КЛИНКЕРНЫХ ПЛИТОК**

Используемые в настоящее время глазурные покрытия для клинкерных плиток (так называемая кристаллина) не обладает достаточной химической устойчивостью.

Процесс формирования прозрачных глазурных покрытий имеет ряд отличительных особенностей и связан с переходом измельченной фритты, нанесенной на поверхность плитки в виде шликера, из твердого стеклообразного состояния отдельных частиц в жидкое и слияние этих частиц с образованием зеркальной гладкой поверхности. Охлаждением сформировавшегося покрытия обеспечивается его монолитный стеклообразный слой. Этот процесс сопровождается физико-химическим взаимодействием компонентов покрытия между собой и керамической основой.

При выборе оптимальных составов прозрачных покрытий учитывались ТКЛР, кристаллизационная способность, температура размягчения, блеск и другие. Естественно, что оптимальные составы должны быть возможно более экономичными и ограничено содержать дефицитные сырьевые материалы, а также обладать высокой технологичностью как в процессе синтеза фритт, так и при формировании глазурных покрытий.

Исходя из экспериментальных данных и теоретических предпосылок для синтеза глазури была выбрана область составов, включающая следующие компоненты (мас. %):  $\text{SiO}_2$  68,00–72,00;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  3,90–6,00;  $\text{B}_2\text{O}_3$  12,85–17,90;  $\text{Na}_2\text{O}$  6,80–10,25;  $\text{CaO}$  0,01–0,10;  $\text{MgO}$  0,01–0,10;  $\text{K}_2\text{O}$  1,00–1,70.

Исследованная область составов, согласно имеющемуся опыту синтеза прозрачных покрытий, должна обеспечивать формирование стабильного, легко окрашиваемого пигментами и оксидами переходных элементов, иметь высокие значения термической и химической устойчивости. С целью повышения прозрачности, улучшения химической и термической стойкости покрытий в качестве модифицирующей добавки вводился  $\text{K}_2\text{O}$ , количество которого составляло 1,00–1,70 мас. % при общем содержании оксидов щелочных металлов 7,80–11,95 мас. %. Замена части  $\text{Na}_2\text{O}$  на  $\text{K}_2\text{O}$  должна обеспечить повышение устойчивости исследуемых покрытий к фазовому разделе-

нию, при этом сохраняя требуемые значения ТКЛР. Особенно важна эта замена с целью повышения химической устойчивости стекол ко всем реагентам вследствие эффекта «нейтрализации» (эффекта двух щелочей).

Варку стекольных фритт производили в газопламенной печи в фарфоровых тиглях при температуре  $1430 \pm 10$  °С на основе следующих сырьевых материалов: кварцевый песок марки ОВС–020–В Гомельского ГОКа ГОСТ 22551; соды кальцинированной технической марки Б ГОСТ 5100; кислоты борной марок А и Б ГОСТ 18704; калия углекислого технического (поташа) 1 сорта по ГОСТ 10690–73; оксида алюминия марки NO–105 (импорт Германия); магнезии жженой и мела химически осажденного 1-го сорта по ГОСТ 8253. Все сырьевые компоненты высушивались до влагосодержания не превышающего 1 %, измельчались при необходимости до зерен не более 1 мм, взвешивались, тщательно перемешивалась их смесь и подвергалась плавлению. Расплав гранулировался в холодную воду.

Приготовление глазурного шликера производилось методом тонкого помола фритты с введением при помоле 10 мас. % сверх ее массы глины огнеупорной марки «Керамик-Веско» до тонины, составляющей остаток на сите № 0056 в количестве 0,06–0,10 мас. %. Плотность суспензии составляла  $1300 \pm 100$  кг/м<sup>3</sup>. Глазурные покрытия наносились на поверхность высушенного керамогранита с помощью фильеры № 06. Сушка производилась в сушильном шкафу при температуре  $105 \pm 5$  °С в течение 20 мин с последующим обжигом в конвейерной печи при температуре  $1160 \pm 5$  °С в течение  $48 \pm 5$  мин.

Глазурное покрытие характеризовалось зеркальным разливом и блеском, хорошей растекаемостью, отсутствием дефектов.

ТКЛР глазурного покрытия, исследованный с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) составляет  $56,8 \cdot 10^{-7}$  К<sup>-1</sup>, термостойкость, химическая устойчивость и другие показатели отвечают требованиям нормативно-технической документации.

Рентгенофазовый анализ глазурных фритт и прозрачных покрытий, выполненный с помощью рентгеновского дифрактомера ДРОН–3 (Россия), свидетельствует об их рентгеноаморфности. Электронно-микроскопическим исследованием, выполненном на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5620 LV (Япония) установлено отсутствие микронеоднородностей и фазового разделения, что свидетельствует о высокой устойчивости разработанных глазурей к кристаллизации и ликвации и обеспечению однородности структуры.

Значения потерь массы фритты в воде составляет 0,01–0,04 %; в н HCl – 0,10–0,20 %; 1 н NaOH – 0,25–0,44 %.

Дифференциальная сканирующая калориметрия синтезированных фритт, выполненная с помощью прибора DSC 404 F3 Pegasus «Netzsch» (Германия), выявляет один эндотермический эффект в области температур 534–640 °С, связанный с размягчением стеклофритты.

Глазурное покрытие обеспечивает высокую химическую стойкость к воздействию 1 % HCl и 18 % HCl, является морозостойким, устойчивым к трещинообразованию

Одним из основных факторов, влияющих на формирование поверхности глазурного покрытия при обжиге, являются пузырьки газовой фазы, возникающие или формирующиеся в структуре глазури. В процессе охлаждения изделий газовые пузырьки, находящиеся в толщине глазурного слоя, искажают глазурную поверхность, образуя наборы и снижая качество изделий. В качестве основных показателей развития пузырьков были приняты их максимальный размер  $D_{max}$  и общее количество пузырьков преобладающих размеров на 1 см<sup>2</sup> поверхности покрытия.

Подсчет количества пузырьков на 1 см<sup>2</sup> производился по мерительной шкале окуляра микроскопа ПОЛАМ 211М фирмы «Ломо» (Россия), позволяющей при максимальном увеличении выделить на исследуемой поверхности участок площадью 0,0002 см<sup>2</sup>. На таком участке устанавливалось количество пузырьков преобладающего размера (0,01–0,02 мм), количество которых составляло 5–10 шт. Умножая результат визуального подсчета на 5000 получили количество пузырьков преобладающего размера на площади 1 см<sup>2</sup>. Максимальный размер пузырьков составил 0,2–0,3 мм, а их среднее количество – 2–3 шт. на 1 см<sup>2</sup> поверхности глазурного покрытия.

Установлено, что при повышении температуры политого обжига или увеличении времени выдержки при максимальной температуре обжига наблюдается рост размеров пузырьков с одновременным уменьшением их общего количества. При одинаковых условиях наиболее благоприятная структура глазурного покрытия при минимальных размерах и количестве пузырьков достигается при нанесении глазурного покрытия способом полива.

Проведенная апробация в заводских условиях ОАО «Керамин» подтверждает соответствие прозрачных покрытий действующей НТД.

УДК 666.266.61

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук; П. С. Ларионов, асп.;

Е. Е. Трусова, доц., канд. техн. наук;

А. П. Кравчук, доц., канд. техн. наук;

А. С. Магасова, студ., Е. С. Савонов, студ.

(БГТУ, г. Минск)

## **ПРОПАНТЫ ДЛЯ НЕФТЕ- И ГАЗОДОБЫЧИ**

Пропанты применяются для интенсификации нефте- и газодобычи методом гидравлического разрыва пласта, заключающегося в закачке специальных жидкостей в пласт до образования высокопроводимой сетки трещин, для предотвращения смыкания которой применяются пропанты.

Определяющими возможность использования материала в качестве пропанта свойствами являются сферичность, округлость, плотность, механическая прочность и кислотостойкость [1].

В настоящее время наиболее распространенными пропантами являются алюмосиликатные и магнезиально-кварцевые пропанты.

Алюмосиликатные и бокситовые пропанты получают преимущественно из огнеупорных глин, каолинов и бокситов с длительным обжигом при температурах 1400–1600 °С. Для улучшения физико-химических показателей алюмосиликатных пропантов исходное сырье предварительно обжигают при температурах 900–1550 °С. Для более полного протекания процесса спекания в массу вводятся преимущественно железосодержащие спекающие добавки. Формование алюмосиликатных пропантов осуществляются преимущественно в башенно-распылительных сушилках, тарельчатых или барабанных грануляторах [2].

Магнезиально-кварцевые пропанты получают из талька, серпентинита, оливина и другого магнийсодержащего сырья двукратным обжигом. Во время первого обжига при температурах 950–1200 °С происходят все усадочные процессы в магнийсодержащем сырье. После термообработки в магнийсодержащее сырье вводят кварцполевошпатовый или кварцевый песок для синтеза на стадии второго обжига при температурах 1100–1350 °С клиноэнстатита и уменьшения содержания форстерита, снижающего эксплуатационные характеристики пропанта. Формованием магнезиально-кварцевым пропантов осуществляется аналогично алюмосиликатным [3].

Сферичность и округлость алюмосиликатных и магнезиально-кварцевых пропантов составляет 0,7–0,9 усл. ед., насыпная плотность – не более 1900 кг/м<sup>3</sup>, растворимость в соляной кислоте – не более 1

%, растворимость в смеси плавиковой и соляной кислот при их соотношении 1 к 4 – не более 10 %, сопротивление раздавливанию при давлении 51,7 МПа – не более 5 % разрушенных гранул.

Более высокими показателями физико-химических свойств обладают разработанные стеклокерамические пропанты на основе петругического сырья, сферичность и округлость которых составляет 0,97 усл. ед., насыпная плотность – 1680 кг/м<sup>3</sup>, растворимость в соляной кислоте – 0,8 %, растворимость в смеси плавиковой и соляной кислот при их соотношении 1 к 4 – 2,0 %, сопротивление раздавливанию при давлении 51,7 МПа – 0,3 % разрушенных гранул.

Высокая сферичность и округлость обеспечивается использованием для получения сферических частиц метода диспергирования расплава на капли, характеризующегося высокой производительностью. Помимо сферичности и округлости применение указанного метода позволяет получить пропанты с высокими кислотостойкостью и сопротивлением раздавливанию, что обусловлено образованием плотной однородной мелкокристаллической структуры и отсутствием пор.

Помимо способа получения высокие показатели химической устойчивости и сопротивления раздавливанию обусловлены использованием петругического сырья и кристаллизацией полученного стекла. Рентгенофазовым анализом установлено, что в качестве основной кристаллической фазы присутствует пироксеновый твердый раствор типа авгита  $(Ca, Mg, Fe^{2+})(Mg, Fe^{2+}, Al, Fe^{3+})[(Si, Al)_2O_6]$ , обеспечивающий высокие эксплуатационные характеристики данной стеклокерамики.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Арбузов, В.Н. Эксплуатация нефтяных и газовых скважин. Ч. 1 / В.Н. Арбузов. – Томск: Издательство Томского политехнического института, 2011. – 200 с.
2. Производство пропантов на предприятиях ФОРЭС / Официальный сайт Группы компаний ФОРЭС [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.foresltd.com/page/technology>.
3. Можжерин А.В., Коржавин А.Ю. Керамический пропант или песок // Сфера. Нефть и газ. – 2018. – № 1. – С. 22–25.

УДК 544.225; 621.38

Е.А. Колесников, ассист. (НИТУ «МИСиС», г. Москва);  
М. В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;  
А. И. Позняк, науч. сотр., канд. техн. наук  
(Институт Пприме, университет Пуатье, г. Пуатье);  
М. В. Лянге, науч. сотр. (НИТУ «МИСиС», г. Москва)  
Н. М. Петух, студ.; А. В. Поспелов, мл.науч.сотр. центра ФХМИ  
(БГТУ, г. Минск)

## ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ И ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОВОДИМОСТЬ ДВУМЕРНЫХ КАРБИДОВ ТИТАНА

Максены представляют собой новый класс двумерных карбидов переходных металлов с общей формулой  $M_nX_{n-1}T_x$  (где  $M$  – ранний переходный металл,  $X$  – атом углерода или азота,  $T_x$  – функциональные группы,  $n = 1...3$ ). Такие материалы характеризуются гексагональной кристаллической решеткой, и получают их методом селективного химического травления А-слоя из прекурсоров – МАХ фаз. МАХ фазы представляют собой семейство термодинамически стабильных слоистых тройных карбидов и нитридов с общей формулой  $M_{n+1}AX_n$ , где  $M$  – ранний переходный металл,  $A$  – р-элемент преимущественно IIIA или IVA группы периодической системы,  $X$  – атом углерода или азота,  $n = 1, 2$  или  $3$ , и сочетают в себе свойства металлов и керамики.

Наличие функциональных групп на поверхности двумерных материалов приводит к их быстрому окислению вследствие некомпенсированности заряда и, как результат, к снижению уровня их «полезных» свойств. В данной работе представлены результаты изучения вопроса кинетики окисления максенов в различных средах, что позволит установить факторы, которые препятствуют их деградации.

Синтез двумерных карбидов титана –  $Ti_3C_2T_x$  – последовательно включал следующие стадии: синтез прекурсора МАХ фазы ( $Ti_3AlC_2$ ) методом СВС-измельчения, помол синтезированного порошка до размеров частиц менее 30 мкм, химическое травление порошка МАХ фазы в смеси HCl и LiF, последующую промывку полученной суспензии в избытке дистиллированной воды до нейтральных значений pH центрифугированием, вакуумную фильтрацию и сушку фильтрата в вакууме при температуре  $80 \pm 5$  °С.

Хлопья синтезированных  $Ti_3C_2T_x$  характеризуются средним размером частиц 2,5–3,0 мкм по длине, порядка 1,0–1,5 мкм по ширине, а их высота составляет порядка 2,0–2,5 нм, что позволяет их идентифицировать как монослои. Стоит отметить, что их повышенная в сравне-

нии с теоретическими значениями (1,5 нм) высота, вероятно, обусловлена наличием функциональных групп и, возможно, молекул воды, которые являются захваченными под единичной чешуйкой  $Ti_3C_2T_x$ .

Проведение исследования окислительной стабильности двумерного карбида титана в инертной атмосфере осуществлялось с одновременным фиксированием эффектов, наблюдаемых при нагревании, методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) в интервале температур 30–1300 °С.

Анализ результатов ДСК показывает относительно высокую термическую стабильность  $Ti_3C_2T_x$  в изученном температурном интервале. Термическая обработка двумерного карбида титана в инертной атмосфере представляет собой в основном процесс десорбции воды и разрыва связей между функциональными группами и поверхностью материала с их последующим удалением. После термической обработки двумерного карбида титана в инертной атмосфере при 1300 °С, химический состав материала представлен преимущественно титаном, углеродом и кислородом. Следует отметить, что значительно увеличилось содержание титана и кислорода при одновременном снижении количества углерода. Это может быть связано с окислением материала при температурах выше 950 °С, что подтверждается спектрами комбинационного рассеяния.

При изучении окислительной стабильности двумерного карбида титана в среде воздуха установлено, что процесс окисления является ступенчатым и проходит в три стадии с последовательным формированием оксида титана, что подтверждается результатами ДТА. Результаты просвечивающей микроскопии свидетельствуют, что окисление материала начинается с поверхности и краев, а затем происходит в объеме с полной трансформацией структуры.

Установлено влияние водной среды на окисление поверхности максенов (для образцов  $Ti_3C_2T_x$ ). Для этого скорость поверхностного окисления свежих образцов сравнивали с таковой у образцов, хранившихся в атмосфере окружающего воздуха в течение 48 ч, и у образцов, помещенных в водный раствор на 48 ч.

Выявлено, что скорость окисления порошковых проб низкая, что подтверждается отсутствием признаков деградации материала. При помещении порошкообразной пробы двумерного карбида титана в водный раствор (дистиллированная вода, концентрация 20 мг/мл) и его хранения в течение 48 ч наблюдается явная деградация материала, которая носит ступенчатый характер. В частности, наблюдается постепенное изменение окраски коллоидной суспензии от черного до серого и затем до бело-серого.

Для изучения структурных изменений, происходящих при хранении материалов в водной среде, проведено их исследование методом просвечивающей микроскопии. Так, после хранения в течение 12 ч наблюдаются единичные частицы продолговатой формы, которые декорируют поверхность материала преимущественно по краям. После хранения в течение 24 ч наблюдается наличие крупных конгломератов на поверхности материала, а при хранении в течение 48 ч вся его поверхность равномерна покрыта диоксидом титана, что свидетельствует о полном поверхностном окислении материала.

Измерение поверхностного сопротивления тонкой пленки, полученной из двумерного карбида титана, до и после отжига на воздухе при 350 °С проводили четырехконтактным методом. Выявлено, что окисленные при 350 °С пленки обладают меньшей проводимостью, чем пленки  $Ti_3C_2T_x$  измеренные при комнатной температуре. Об этом свидетельствует увеличение поверхностного сопротивления пленки с 190 до 558 Ом/□. В то же время линейные вольт-амперные характеристики до и после термообработки свидетельствуют об омическом поведении материала. Следует отметить, что по мере окисления максе-нов на их поверхности последовательно образуется диоксид титана. Соответственно, характер проводимости пленки меняется с металлического до полупроводникового.

Проведенные исследования по окислению максе-нов в водной и воздушной средах позволили оценить его стабильность и установить, что для увеличения срока хранения материала благоприятным условием является его содержание в порошкообразной форме. При помещении материала в водную среду (или более влажную атмосферу) наблюдается активное взаимодействие поверхности двумерного карбида титана с кислородом, растворенном в воде, что приводит к полной деградации материала.

*Исследования выполнены в рамках совместного проекта БРФФИ и РФФИ (грант БРФФИ № T19PM-042, грант РФФИ № 19-53-04015).*

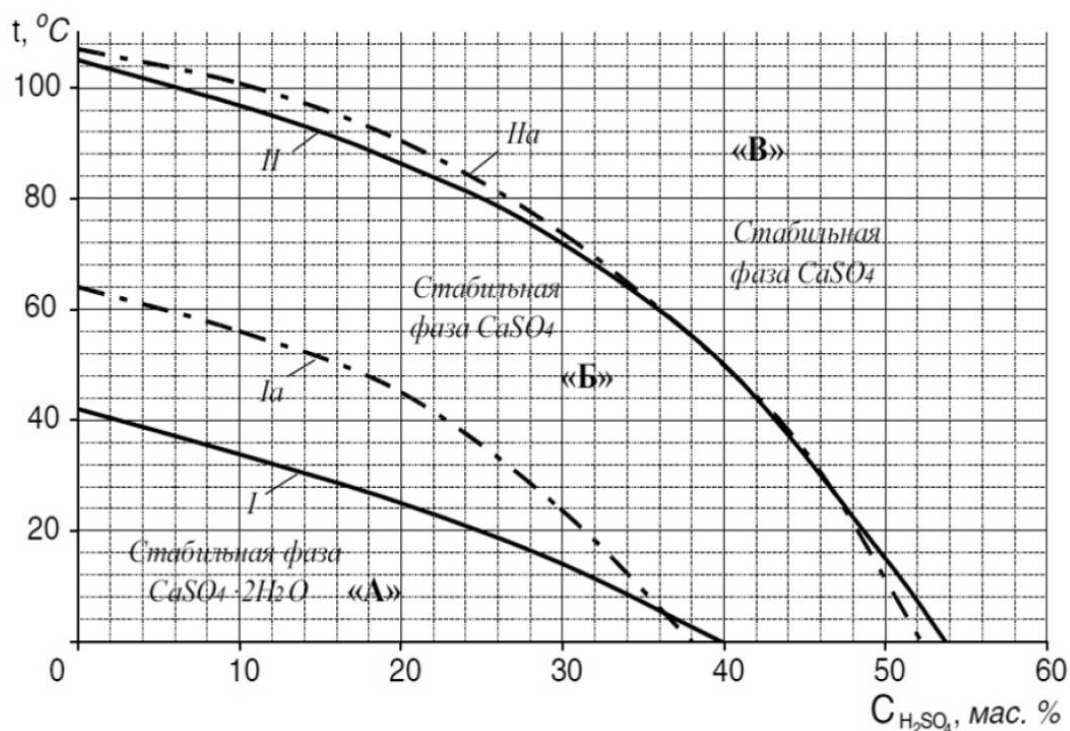


М. А. Комаров, асп.;  
 М. И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук;  
 А. П. Гиль, студ.  
 (БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ АНГИДРИТА СЕРНОКИСЛОТНЫМ РАЗЛОЖЕНИЕМ МЕЛА

В настоящее время ангидритовое вяжущее в Беларуси не производится. Существующая потребность в таком вяжущем покрывается за счет импорта. Производство ангидрита основано преимущественно на термическом способе получения с температурой обжига гипсового щебня 750-1000 °С, что связано с большими энергетическими затратами на его производство.

Теоретической основой осуществления кристаллизации ангидрита из сернокислотных растворов является диаграмма равновесных взаимопревращений различных фаз сульфата кальция (рис. 1.).



*I* и *I<sub>a</sub>* – кривые равновесных переходов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \gamma\text{-CaSO}_4$ ; *II* и *II<sub>a</sub>* – кривые равновесных метастабильных переходов  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = \text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$

**Рисунок 1 -** Диаграмма равновесных взаимопреобразований стабильных и метастабильных фаз сульфата кальция в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при разной температуре [1]

В ходе проведенных исследований были установлены основные факторы, влияющие на максимальный выход целевого продукта – ангидрита:

- температура в реакторе;
- скорость подачи кислоты;
- время изотермической выдержки получаемой суспензии;
- вид нейтрализующего агента;
- температурно-временные параметры сушки полученного ангидрита.

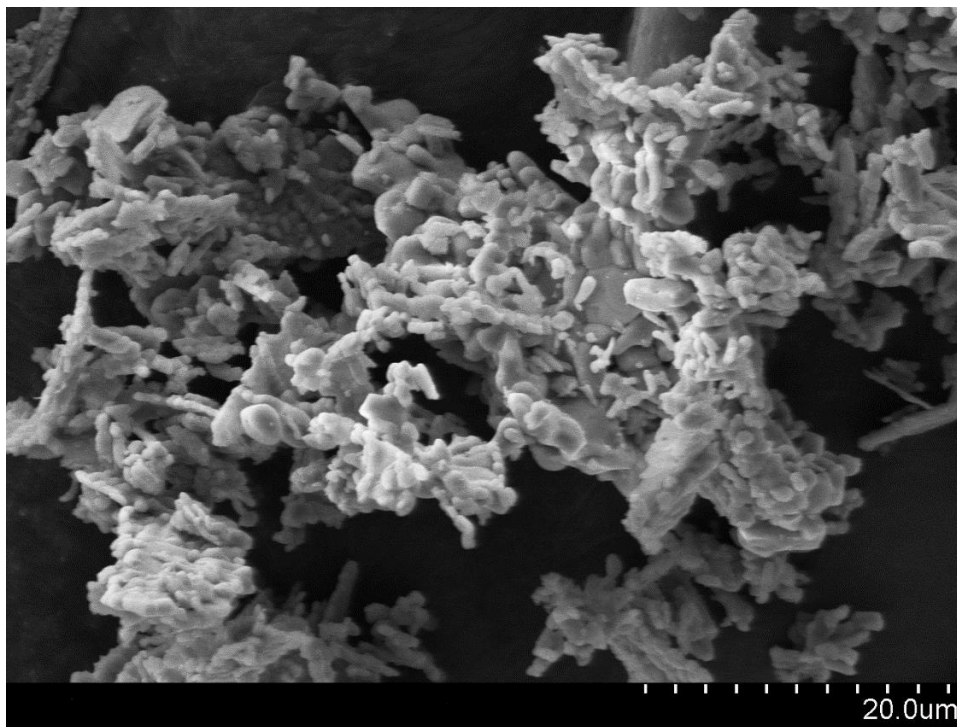
В процессе получения синтетического ангидрита используется серная кислота с избытком, который в дальнейшем оказывает негативное воздействие на свойства получаемого ангидрита. Одним из способов нейтрализации избыточной серной кислоты является промывка ангидрита большим количеством воды [1], однако это связано с образованием большого количества кислых стоков, что влечет дополнительные затраты.

Нами было рассмотрено использование в качестве нейтрализующего агента:

- извести с избытком и без (образец 1 и 5 из таблицы);
- меловой суспензии (образец 3);
- мела с избытком и без (образец 4 и 2).

#### Фазовый состав конечного продукта

Образец	Фаза	Кристаллическая система	Содержание, %	Размер кристаллита, нм
1	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	52,0	43,6
	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	47,0	
2	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	99,8	53,0
	$\text{Ca}_{12}\text{S}_9\text{O}_{24}$ (базанит)	Гексагональная	0,1	
3	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	99,8	49,9
	$\text{Ca}_{12}\text{S}_9\text{O}_{24}$ (базанит)	Гексагональная	0,1	
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	17	57,2
	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	82,9	
	$\text{Ca}_{12}\text{S}_9\text{O}_{24}$ (базанит)	Гексагональная	0,1	
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Моноклинная	19,8	51,4
	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	80,2	
термич.	$\text{CaSO}_4$	Орторомбическая	100	47,7



**Рисунок 2 - Фотография кристаллитов полученного ангидрита**

Размер получаемых кристаллитов конечного продукта – это ключевой фактор для получения более высокой марки по прочности гипсовых вяжущих, что было доказано из проведенных ранее исследований по получению синтетического дигидрата сульфата кальция [2].

Наилучшие показатели по количественному выходу  $\text{CaSO}_4$  (99,8 %) и размеру получаемых кристаллитов (53 нм) дало использование мела в качестве нейтрализующего агента избыточной серной кислоты.

Получение ангидрита сернокислотным разложением мела не уступает термическому способу получения ангидрита и может стать перспективным аналогом термического способа за счет своей малоэнергоемкости и высокого количественного выхода целевого продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Получение синтетического ангидрита сульфата кальция из концентрированной серной кислоты и молотого известняка / А.В. Гриневич [и др.] // Строительные материалы. – 2013. – №. 11. – С. 16–19.
2. Structurally controlled synthesis of calcium sulphate dehydrate from industrial wastes of spent sulfuric acid and limestone / М. Kamarou [et al] // Environmental Technology & Innovation (2019) 100582, <https://doi.org/10.1016/j.eti.2019.100582>.

Б. П. Жих, мл. науч. сотр.;  
И. М. Терещенко, доц., канд. техн. наук  
А.А. Эргашев, магистрант; А.В. Солонович, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## ГРАНУЛИРОВАННОЕ ПЕНОСТЕКЛО НА ОСНОВЕ ОТСЕВОВ СОРТИРОВКИ СТЕКЛОБОЯ

Ежегодно образующихся в условиях ГУ «Белресурсы» силикатных стекол в виде бытовых отходов, не улавливаемых оптическими индикаторами – отсевов сортировки стеклобоя – составляет 10000 т/год и по количеству сопоставимо с добычей некоторых видов промышленного минерального сырья.

Проведенное исследование отсевов сортировки стеклобоя ГО «Белресурсы» показало следующее:

- усредненный состав отсевов – 88–90 % стекла, преимущественно тарного, которое является «длинным», органические включения – 6–7 %, керамика и камни – 3–4 %;
- гранулометрический состав отсевов: (2,5–5) мм – 23–25 %; (1–2,5) мм – 45–48 %; (<1) мм – 28–32 %;
- усредненный химический состав стекла, мас. %: SiO<sub>2</sub> – 71,0; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 2,24; Na<sub>2</sub>O – 14,12; CaO – 10,43; MgO – 1,20; SO<sub>3</sub> – 0,41.

В качестве связующего использовалось жидкое стекло в количестве до 10 %, обеспечивающее, с одной стороны легкость гранулирования шихты, а с другой – вспенивание смеси по гидратному способу при термической обработке. В качестве газообразователя использовались органические добавки: глицерин, сажа, мочевины и сахар, поскольку из данных литературы известно, что жидкое стекло не может полностью заменить углерод в качестве вспенивающей добавки.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о том, что наилучшими свойствами обладает вспененный при 800 °С продукт состава с глицерином, который имеет низкую насыпную плотность 150 кг/м<sup>3</sup>, механическую прочность 0,86 МПа, коэффициент теплопроводности 0,068 Вт/м·К и обладает микропористой структурой, в которой доминируют закрытые поры, что делает получаемый гранулированный материал идеальным теплоизолятором.

Проведенными экономическими расчетами показано, что при объеме производства 50000 м<sup>3</sup>/год, себестоимость 1 м<sup>3</sup> равна 63,48 руб., то есть примерно такая же, как у керамзита, основным достоинством которого является низкая стоимость.

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ГЛАЗУРЕЙ КРАКЛЕ

Глазурь кракле представляет собой стекловидный слой с искусственно полученной сеткой трещин. Данный художественный эффект, обеспечивается тогда, когда изделия после обжига оставляют некоторое время на сквозняке. Предлагается и иной метод [1] получения кракеллирующего эффекта, который заключается в значительном несоответствии температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) глазурного покрытия и обожженного керамического черепка, что в свою очередь вызывает глубокую сетку трещин.

В ходе выполнения исследований разрабатывались составы глазурных покрытий кракле для майоликовых изделий на основе фритты глушеной глазури Н5, диоксида титана с использованием огнеупорной глины «Гранитик-Веско» и глины легкоплавкой «Гайдуковка».

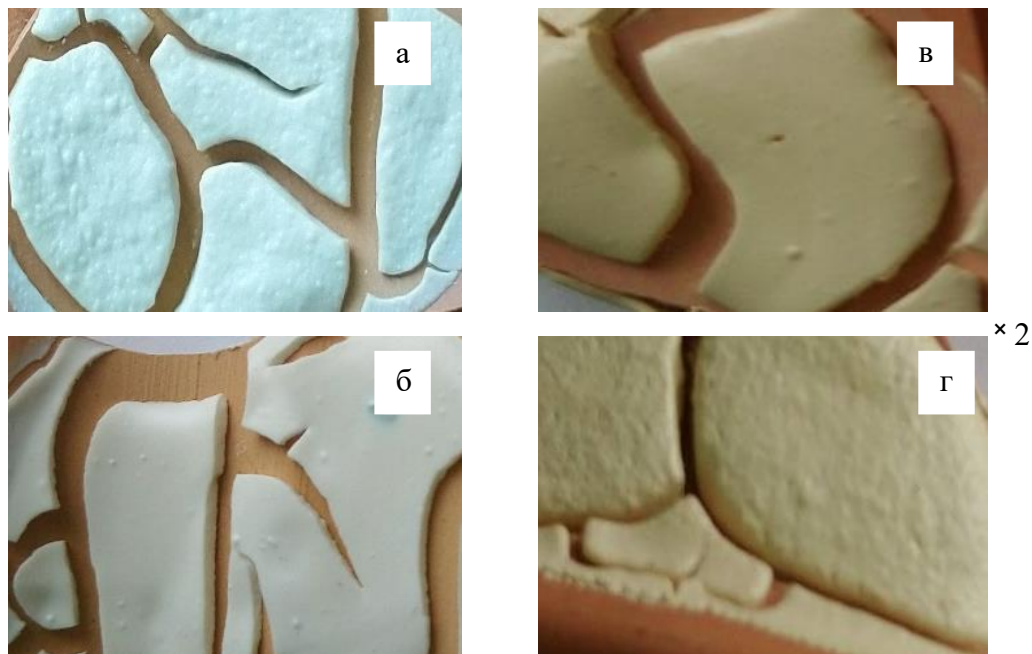
Компоненты, применяющиеся при варке глушеной фритты Н5, являются песок кварцевый молотый марки А, глинозем – NO-105, мел, поташ, силикат циркония, сода кальцинированная, цинковые белила (ZnO), борная кислота. Температура размягчения глазури составляет 602,4 °С,  $T_{\text{плавл}} = 980\text{--}1070$  °С. Температурный коэффициент линейного расширения фритты 5Н в интервале температур от 20 до 300 °С составляет  $56,5 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ .

Глины вводились с целью повышения реологических параметров получаемой глазури и ее адгезии к керамической основе. Диоксид титана вводился с целью придания покрытию эффекта кракле.

Глазурный шликер готовился совместным помолом составляющих по мокрому способу в микрошаровой мельнице, при этом влажность шликера составляла 43–45 %. Плотность глазурной суспензии – 1550–1600 кг/м<sup>3</sup>. После помола шликера, производилась его стабилизация путем выдержки в течении 3-х суток в закрытой емкости. Затем на предварительно увлажненный майоликовый черепок (водопоглощение керамической основы – 16–18 %) наносили глазурный шликер методом полива и пульверизации. Толщина нанесенного слоя составляла 1,0–1,5 мм. Полученный образец высушивался при комнатной температуре до остаточной влажности не более 2 %.

Обжиг изделий производился в электрической печи периодического действия фирмы Netzsch (Германия) при температуре 1000 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Характер покрытия кракле представлен на рис. 1.



а – К-5; б – К-6; в – К-16; г – К-17

**Рисунок 1 - Глазурные покрытия кракле**

Глазурь характеризуется неравномерной сеткой трещин, хаотично расположенной по поверхности черепка изделия.

Глазурные покрытия имеют хороший разлив.

Покрытие имеет хорошее сцепление с керамической основой и позволяет изменить полученную фактуру, нанося другой слой глазури, отличающейся по цвету от слоя глазури кракле, в трещины.

Глубина трещин регулируется плотностью глазурной суспензии и толщиной наносимого слоя.

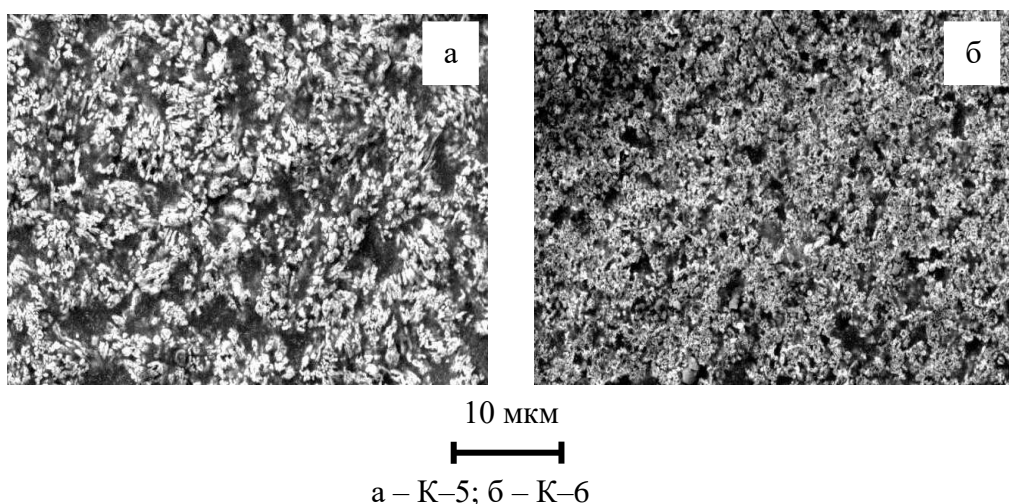
Для измерения белизны глазури в качестве эталона применялась баритовая пластинка со значением белизны 100 %. Значения белизны синтезируемых глазурных покрытий изменялись в пределах 55–65 %.

Показатели блеска покрытий измеряли с помощью блескомера ФБ-2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Значения блеска находились в диапазоне 45–63 %.

ТКЛР образцов определяли на электронном dilatометре марки DIL 402 PC Netzsch. Значения ТКЛР глазурей варьировались в интервале  $(46,40-52,30) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , и закономерно снижались при повышении содержания диоксида титана в их составе.

Микротвердость глазурных покрытий определялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), осуществляющем автоматический расчет значений по размерам диагонали отпечатка, полученного при вдавливании алмазной пирамидки в исследуемый образец. Погрешность определения составляет  $\pm 1$  %. Показатели микротвердости находятся в пределах 4950–5160 МПа.

Электронно-микроскопические снимки глазурных покрытий выполнены на сканирующем микроскопе JSM–5610 (Япония) и представлены на рис. 2.



**Рисунок 2 - Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий**

Покрyтия характеризуются равномерным расположением кристаллических образований, собранных в конгломераты, образующие углубления с размерами 2–5 мкм. Кристаллические образования имеют преимущественно призматическую форму с размерами кристаллов 2–4 мкм. В целом структура покpытия сравнительно рыхлая, с неплотно прилегающими кристаллическими образованиями.

Термостойкость глазурных покpытий определялась согласно требованиям СТБ 841–2003 «Изделия керамические народных художественных промыслов» и составляет более 20 теплосмен. Использование глазурей кракле дает возможность улучшить декоративно-эстетические свойства изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Акунова, Л.Ф. Материаловедение и технология производства художественных керамических изделий / Л.Ф. Акунова, С.З. Приблуда. – М.: Высшая школа, 1979. – 101 с.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
В. А. Ярмольчик, студ. (БГТУ, г. Минск);  
Е.Ф. Лихота, начальник ЦЗЛ  
(ЗАО «Добрушский фарфоровый завод», г. Добруш)

## **ПОВЫШЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ ДЛЯ ФАРФОРОВЫХ ИЗДЕЛИЙ**

Задачей исследований являлось повышение белизны, термической и химической устойчивости нефриттованных глазурей, применяемых в производстве фарфоровой посуды, обжигаемой при температуре 1360–1360 °С применительно к условиям ЗАО «Добрушский фарфоровый завод».

Традиционно в производстве фарфоровых изделий используются сырые глазури, получаемые на основе пегматита, кварцевого песка, доломита, каолина мокрого обогащения и политого боя фарфоровых изделий, который был взят за основу для исследований. В качестве добавок, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик глазурного покрытия применялись волластонитовый и циркононовый концентраты, а также цинковые белила, вводимые индивидуально и комплексно, в различных соотношениях.

Пределы содержания добавок составляли от 1 до 8 мас. % и вводились взамен различных составляющих глазури: пегматита, доломита, политого боя изделий.

Составляющие глазурной суспензии подвергались тонкому мокрому помолу до остатка на сите № 0056 (10858 отв./см<sup>2</sup>) в количестве 0,02–0,05 мас. %. Плотность глазурной суспензии, наносимой на керамическую основу, составляла 1280–1300 кг/м<sup>3</sup>. Глазурная суспензия подвергалась тщательному магнитному обогащению. Полученные суспензии наносились методом окунания и пульверизации на обожженный на утиль при температуре 950–1000 °С черепок фарфоровых изделий. Водопоглощение керамической основы находилось в интервале 17–20 %, ТКЛР обожженной на утиль фарфоровой массы составлял  $6,1 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ .

Обжиг изделий после глазурования проводился в автоматизированной туннельной печи системы «GRUN» (Чехия) при температуре 1350–1370 °С с продолжительностью обжига 10 ч. Изделий после политого обжига характеризовались зеркальным разливом и блеском, равномерностью слоя, без видимых невооруженным глазом дефектов.

Значения блеска синтезированных покрытий находились в интервале 63–83 % при значениях заводского состава, составляющего



71–73 %. Наиболее значимо значения блеска возрастали при введении волластонитового концентрата в количестве 4–6 мас. %. Несколько снижало значения блеска введение 8 мас. % цирконового концентрата и цинковых белил в соотношении 1,7:1, вводимых как взамен пегматита так и политого боя изделий, и эти значения составляли 68–70 %,

Наиболее значимым показателем для фарфоровых изделий является белизна, которая для заводских покрытий находится в интервале 62–64 %. Введение добавок позволило увеличить значения белизны до 65–77 %. Наиболее существенный рост показателя обеспечен при совместном введении цирконового концентрата и цинковых белил при соотношении 1,7:1 соответственно взамен как пегматита, так и доломита. Высокие значения белизны (72–74 %) были и при введении 8 мас. % цирконового концентрата и его совместном содержании с ZnO при соотношении от 1:1 до 1:1,7 соответственно при замене как пегматита, так и доломита и политого боя. Менее значимо на повышении белизны оказывало влияние содержания волластонитового концентрата в количестве от 4 до 6 мас. %, а также сочетание волластонитового концентрата с цирконом и цинковыми белилами, взятыми в равных соотношениях при их общем количестве 8 мас. %.

Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) для синтезированных покрытий, исследованные с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия), находятся в интервале  $(41,4 - 65,8) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Значения ТКЛР заводского состава составляют  $(51,4 - 52,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Наиболее высокие показатели ТКЛР отвечают составам, содержащим волластонитовый концентрат, что обусловлено повышением его значений за счет введения CaO, обладающего сравнительно высоким парциальным значением термического расширения. Уменьшает значения ТКЛР введение цирконового концентрата и цинковых белил пропорционально количеству вводимых добавок закономерно со снижением значений ТКЛР обеспечивается рост термостойкости глазурных покрытий.

Определение микротвердости глазурных покрытий, которая выполнялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), показало повышение их значений при введении цирконового концентрата и в меньшей степени цинковых белил и волластонита. Этот показатель у заводского состава составляет 5020 МПа и возрастает до значений 5480–5720 МПа при введении от 3 до 8 мас. % цирконового концентрата взамен указанных выше составляющих. ZnO повышает значения микротвердости до 5216–5396 МПа, а волластонит – до 5180–5210 МПа при введении 3–8 и 3–6 мас. % добавок соответственно.

Термостойкость всех глазурных покрытий составляет более 200 °С и повышается с ростом содержания добавок против 150 °С у заводского состава.

Введение добавок также повышает растекаемость покрытий. Так, его значение для заводского состава составляет 25,5 мм. Совместное введение цирконового концентрата и цинковых белил обеспечивает максимальную растекаемость 37,6 мм при их суммарном количестве 8 мас. %, волластонитовый концентрат в количестве 6 мас. % обеспечивает значение растекаемости до 34,5 мм, такое же количество волластонитового концентрата – до 33,6 мм.

Дифференциально-сканирующая калориметрия, выполненная с помощью DSC 404 F3 Pegasus «Netzsch» (Германия), фиксирует глубокий эндоэффект при 572–574 °С, связанный с разложением каолинита. Глубокие эндотермические эффекты в интервале температур 737–755 °С обусловлены разложением доломита с образованием MgO и CaCO<sub>3</sub>. Эндотермические эффекты при 1154–1204 °С обусловлены процессами плавления составляющих глазурных суспензий.

Рентгенофазовый анализ, выполненный с помощью рентгеновского дифрактомера ДРОН–3 (Россия), для большинства синтезированных глазурей показал их рентгеноаморфность. Исключение составляют покрытия с содержанием цирконового концентрата в количестве 8 мас. %, для которых характерно наличие небольших количеств кристаллических образований циркона ZrSiO<sub>4</sub>.

Высокой устойчивостью глазури обладают к 4 %-му раствору уксусной кислоты.

Таким образом, повышение белизны, термостойкости и химической устойчивости глазурных покрытий твердого фарфора обеспечиваются за счет введения в состав сырьевой композиции сочетания цирконового концентрата и цинковых белил в соотношении 1,7:1 в количестве 8 мас. %. Менее значимое повышение свойств оказывает добавка волластонитового концентрата в количестве 6 мас. %, введенного взамен пегматита и (или) политого боя фарфора.

Синтезированные глазурные покрытия подвергались декорированию методом декалькомании с последующим обжигом для закрепления надглазурного декора при температурах 830±5 и 1200±5 °С в газопламенных печах фирмы «GRUN». Исследование показало высокое качество декора, яркость и сочность красок, что также свидетельствует о возможности использования синтезированных глазурей для производства твердого фарфора.

И. И. Жукова, магистрант; С. Е. Моложавцев, студ.;  
И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## АНГОБЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ КЕРАМИЧЕСКИХ РОЛИКОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПЛИТОК

Цель исследования состоит в разработке ангобных покрытий, в последующем используемых непосредственно на тыльной стороне керамических плиток. Это защищает керамические ролики во время обжига от загрязнений (наросов массы, глазури и др.), тем самым продлевая срок их эксплуатации. Ролики являются основным транспортным средством для продвижения плиток по каналу конвейерной печи.

Ангобные покрытия наносятся на керамические плитки и обжигаются в зависимости от типа плиток в интервале температур  $(1150-1200) \pm 5$  °С в течение 47 мин.

Получение ангобных покрытий проводилось в системе следующих сырьевых компонентов: бой гипсовых форм, используемых при стендовом литье санитарных керамических изделий; глина огнеупорная «Веско-Гранитик» (Украина); глинозем технический NO-105 (Германия). Шаг варьирования компонентов составлял – 2 мас. %. Усредненный химический состав сырьевой композиции представлен в таблице.

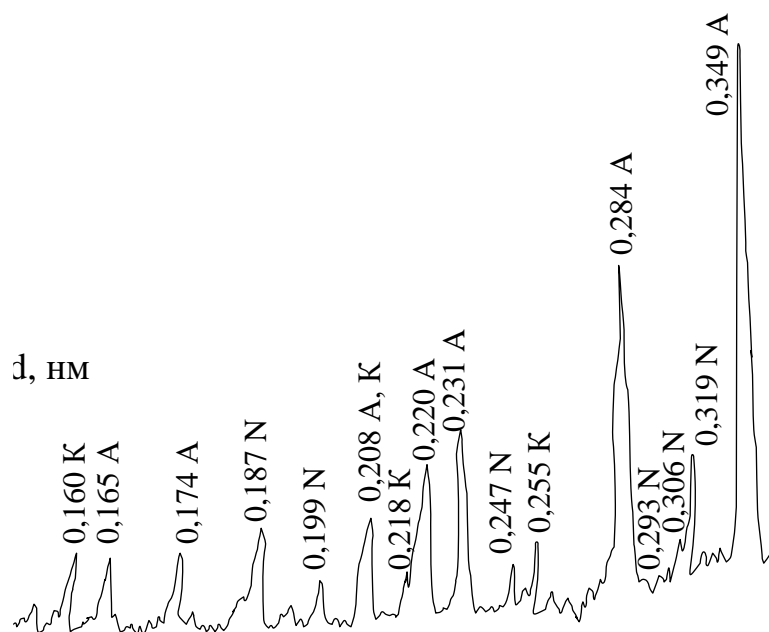
Усредненный химический состав используемого сырья

Наименование компонентов	Оксиды и их содержание, мас. %								
	SiO <sub>2</sub>	CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	другие оксиды	п.п.п.
Бой гипсовых форм	0,80	37,37	0,25	0,17	–	0,07	–	SrO – 0,17 SO <sub>3</sub> – 44,82	16,35
Глина «Гранитик-Веско»	60,0	0,29	26,4	1,00	0,41	2,11	1,32	MgO – 0,29	7,93
Глинозем	0,20	0,02	99,54	0,04	0,11	–	1,32	CuO – 0,01	–

Синтезированная система ангобных покрытий для керамических плиток включала следующие интервалы содержания составляющих, мас. %: бой гипсовых форм – 64–76; глина огнеупорная «Гранитик-Веско» – 16–28; глинозем NO-105 – 8–12.

В композицию, для обеспечения адгезии и требуемых реологических характеристик вводились карбоксилметилцеллюлоза и триполифосфат натрия по 0,5 мас. % сверх 100 % составляющих. Помол осуществлялся в течение 50 мин до остатка на сите № 0063 (10000 отв./см<sup>2</sup>) не более 1,2 %. Рабочая плотность ангобной суспензии составляла 1240–1300 кг/м<sup>3</sup>. Ангоб наносился на тыльную сторону плиток толщиной 0,1–0,3 мм, тем самым обеспечивал гладкую поверхность на рельефных участках плитки, предотвращая налипание массы, глазурей на керамические ролики.

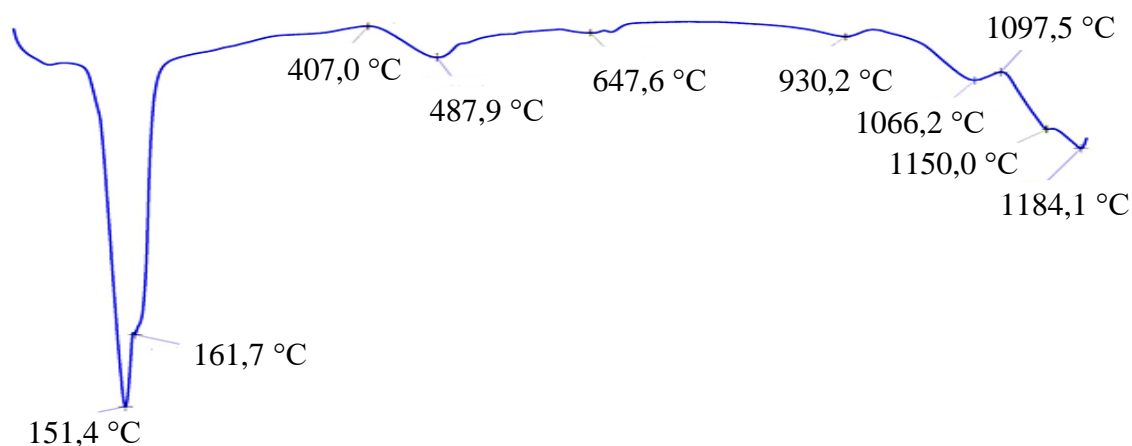
Рентгенофазовым анализом, выполненным на установке D8 ADVANCE фирмы «Bruker» (Германия) установлено наличие следующего ряда кристаллических фаз: ангидрит ( $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>), корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), анортит (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>). Дифрактограмма состава № 1 приведена на рис. 1.



A – ангидрит ( $\alpha$ -CaSO<sub>4</sub>), K – корунд ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), N – анортит (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>)

**Рисунок 1 - Дифрактограмма состава № 1**

Дифференциально сканирующей калориметрией, выполненной с помощью прибора DSC 404 F3 Pegasus фирмы «NETZCH» (Германия) было установлено наличие термических процессов, связанных с удалением молекулярной воды, дегидратацией двухводного гипса до полугидрата, разложением глинистых минералов, образованием и полиморфными превращениями ангидрита. Результаты анализа состава № 1 иллюстрируются рис. 2.



**Рисунок 2 - ДСК ангобного покрытия состава № 1**

Электронно-микроскопические снимки, выполненные с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5620 LV (Япония) на сколе оптимального состава ангоба, подтверждают формирование кристаллической структуры, представленной объемными кристаллическими образованиями с четкой огранкой, близкими к классическому габитусу ангидрита [1]. Ангобные покрытия представлены кристаллами размером 15–20 мкм. Пространство между ними заполнено мелкими изоморфными образованиями размером 0,1–0,3 мкм.

Проведенные испытания в заводских условиях ОАО «Керамин» показали возможность использования синтезированных покрытий в условиях промышленного производства, при этом обеспечивается высокое качество покрытия, в составе которого преобладает утилизируемый отход – отработанные гипсовые формы, используемые при стендовом литье санитарных керамических изделий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Информационный некоммерческий ресурс, РФ [Электронный ресурс]. – 2019. – Режим доступа: <https://okvsk.ru>. – Дата доступа: 09.12.2019.

УДК 691.535

Г. М. Досанова (Каракалпакский государственный университет, г. Нукус);  
И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЕРМИКУЛИТОВ ТАБИНБУЛАКСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ**

Месторождение вермикулитов расположено в республике Каракалпакстан Узбекистана в 16 км от поселка Каратау и 8 км от железнодорожной станции Караузьяк.

Исследованные пробы вермикулитового концентрата имеют темно-серый цвет, представлены пластинчатыми агрегатами, чаще всего собранными в многослойные пакеты.

В исследуемых пробах основной фазой является вермикулит, присутствуют следующие примесные минералы: кальцит, флогопит, в небольших количествах биотит.

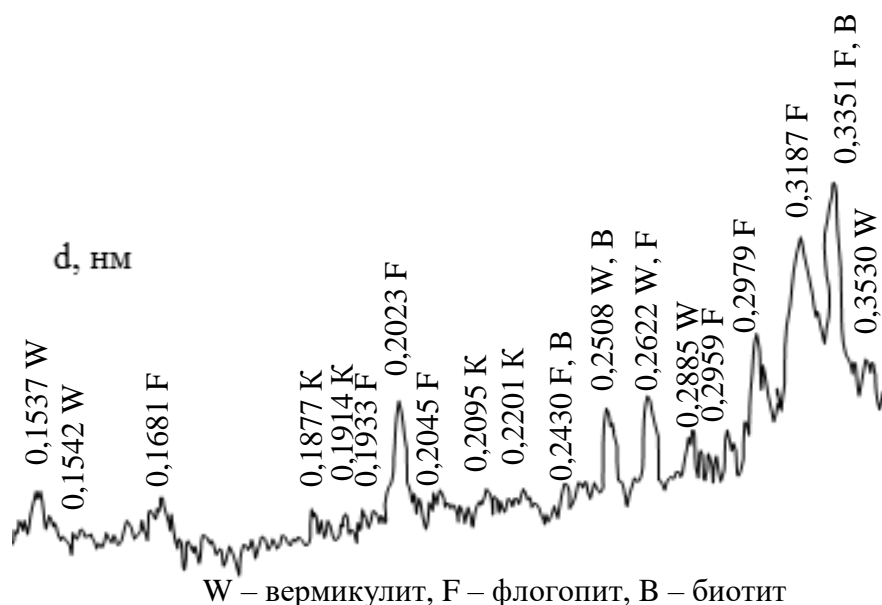
Химический состав вермикулита включает следующие оксиды, мас. %:  $\text{SiO}_2$  37,91;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,10;  $\text{K}_2\text{O}$  5,53;  $\text{Na}_2\text{O}$  1,67;  $\text{MgO}$  19,00;  $\text{CaO}$  3,13;  $\text{TiO}_2$  1,87;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  11,02;  $\text{ZnO}$  0,01;  $\text{BaO}$  0,54;  $\text{NiO}$  0,03;  $\text{SO}_3$  0,20;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  0,08;  $\text{MnO}$  0,07;  $\text{SrO}$  0,03;  $\text{Co}_2\text{O}_3$  0,04. Потери при прокаливании составляют 5,77 мас. %.

Твердость минерального сырья составляет 1,0–1,5 по шкале Мооса. Плотность сырьевой смеси разных проб вермикулитового концентрата находится в интервале 2410–2720 кг/м<sup>3</sup>. Теплопроводность концентрата составляет 0,043–0,051 Вт/м·К.

Температура плавления исследованных проб находится в интервале 1360–1385 °С. При температуре 1400 °С формируется расплав, который застывает в виде матового стекла черного цвета.

Рентгенофазовый анализ тонкоизмельченной пробы вермикулита проводился на рентгеновском дифрактометре типа ДРОН–3. Излучение –  $\text{CuK}_\alpha$ , детектор–сцинтиляционный счетчик. Запись проводилась в диапазоне углов  $2\Theta$ –5–70 °С с шагом 0,1°. Рентгенограмма тонкоизмельченного вермикулита представлена на рис. 1.

Установлено различие в поведении вермикулита тонкоизмельченной пробы и отобранных в пробе сравнительно крупных агрегатов вермикулитового концентрата диаметром которых составляет около 2 мм, и они сложены рядом плотно прилегающих слоев.



**Рисунок 1 - Дифрактограмма вермикулита измельченного**

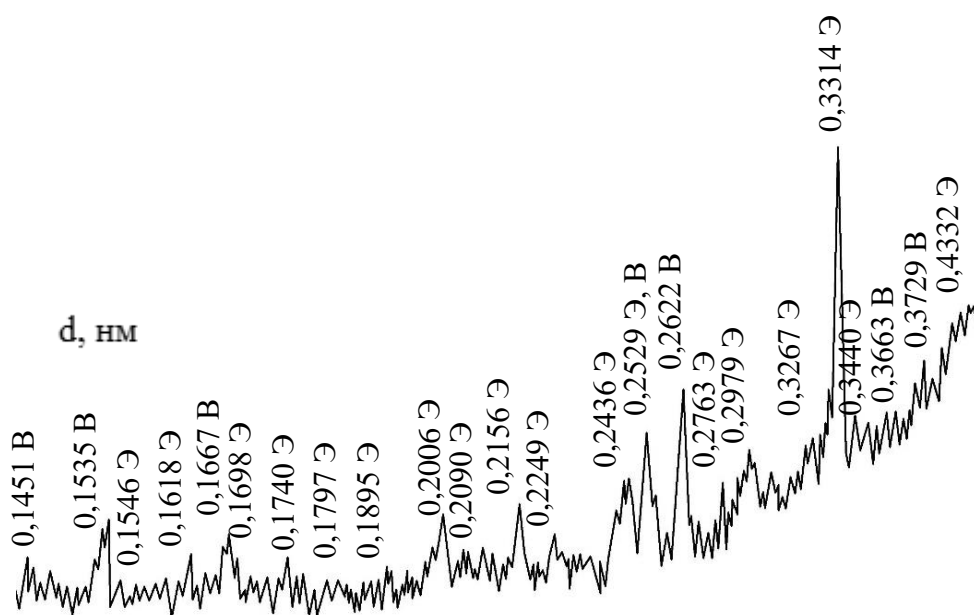
Вермикулитовый концентрат подвергался термообработке с целью изучения процессов его вспучивания. Это проводилось путем внесения проб в разогретую электрическую печь с выдержкой в течение  $15 \pm 1$  мин и резким охлаждением пробы на воздухе. Термообработка производилась от 300 до 1000 °С с интервалом 100 °С. Цвет вермикулита изменялся при всех температурных режимах термообработки до светло-серо-коричневого.

Плотность вспученного вермикулита находится в широком интервале значений от 65 до 312 кг/м<sup>3</sup> и зависит от гранулометрического состава сырья.

При термообработке вермикулитового концентрата всех проб отмечается резкое увеличение объема пакетов и их деление на тончайшие пластинки, в некоторых местах соединенные между собой. Эти пластинки нередко подвергаются короблению и веероподобному раскрытию. Кроме воздействия образующегося водяного пара, здесь, очевидно, возникают внутренние изменения в пакетах гидрослюдов вследствие удаления воды, что вызывает коробление пакетов.

Термообработкой сырья было установлено, что процесс вспучивания напрямую зависит от размеров, формы и толщины пластинок исходного сырья.

Продукты термической обработки вермикулитового концентрата подвергались исследованию их фазового состава с помощью рентгенофазового анализа. Установлено, что после вспучивания при температуре 950 °С и выше происходит образование энстатита, что иллюстрирует рентгенограмма, приведенная на рис. 2.



В – вермикулит, Э – энстатит

**Рисунок 2 - Дифрактограмма вермикулита вспученного**

Исследованиями также установлено, что вспученный вермикулит способен присоединять из атмосферы влагу, подвергался регидратации. Количество адсорбированной воды зависит от относительной влажности воздуха. Исследования проводились при относительной влажности воздуха  $75 \pm 5$  % и температуре  $20 \pm 2$  °С.

Влажность вермикулита при этом возрастает в зависимости от температуры, при которой производилась термообработка, и активность регидратации проявляется наиболее активно в первые 24 ч. При этом повышение влажности достигает 8–12 % для проб, термообработанных при 300–600 °С. Далее этот процесс замедляется во времени и в период нахождения в атмосферной среде помещения до 10 суток повышается в интервале от 0,4 до 0,6 %. Менее всего подвергается регидратации пробы, термообработанные при температурах 700–800 °С. При этом влажность пробы возрастает до 4–5 мас. % также в течение первых 24 ч. При термообработке вермикулита при 950 и 1000 °С регидратация минимальная и количество адсорбированной влаги составляет 0,4–0,6 %. Регидратация наблюдается в течение первых 12 ч и практически далее не изменяется.



УДК 666.9

А. Г. Губская, зав. лабор., канд. техн. наук; Т. В. Воловик, инж.  
(ГП «Институт НИИСМ», г. Минск)

## **ДЕКОРАТИВНЫЕ ПОКРЫТИЯ ДЛЯ СИЛИКАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ**

Государственным предприятием «Институт НИИСМ» проводятся исследования по разработке составов и способов поверхностной отделки различных видов силикатных материалов. В качестве основы для получения декоративных покрытий использовано натрий (калий) силикатное связующее (жидкое стекло), полученное на основе кремнеземсодержащего техногенных отходов.

При нанесении декоративного покрытия на основе натрий (калий)-силикатного связующего на поверхность силикатных материалов (силикатного кирпича, хризотилцементных материалов и др.) наблюдается его проникновение на 1,0-3,0 мм в тело материала, что обеспечивает высокую долговечность покрытия (прочность сцепления с основанием, морозостойкость).

Декоративные покрытия для любых материалов, включая силикатные, должны выполнять основные функции: обеспечивать декоративный эффект; препятствовать проникновению влаги любого агрегатного состояния внутрь материала; не являться сдерживающим фактором для отдачи влаги наружными слоями ограждения в окружающую среду.

Для обеспечения последнего положения обязательным является условие: паропроницаемость покрытия не должна существенно отличаться от паропроницаемости поверхности, на которую оно наносится. Несоблюдение данного положения неизбежно приводит к возникновению дефектов, основным из которых является отслоение покрытия от основания. Таким образом, возникает необходимость разработки составов декоративных покрытий в зависимости от вида основания, на которое оно наносится. Решение данной задачи является целью исследований, проводимых в настоящее время в Государственном предприятии «Институт НИИСМ».

А. Ф. Минаковский, зав. кафедрой, канд. техн. наук;  
М. А. Зильберглейт, проф., д-р хим. наук (БГТУ, г. Минск)  
В. И. Темрук, зав. лабор., канд. техн. наук  
(ИОНХ НАН Беларуси, г. Минск)

## МЕТОДЫ СИНТЕЗА НАНОЧАСТИЦ МЕДИ

Известно, что материалы в ультрадисперсном состоянии (размеры порядка нанометров) обладают рядом специфических свойств. Особые свойства наночастиц ряда металлов открывают широкие возможности для создания новых композитов в различных отраслях промышленности, например, эффективных катализаторов, сенсорных систем и ряда других. Успехи в получении и использовании наночастиц металлов в значительной мере зависят от возможностей методов их синтеза, характеризующихся тем насколько выбранный метод позволяет получать стабильные наночастицы заданного размера, которые в течение длительного времени сохраняют высокую химическую и биологическую активность [1].

В ряду металлов, которые наиболее часто используются для синтеза наночастиц, медь занимает одну из активных позиций, так как относительная дешевизна сырья позволяет надеяться на коммерческое использование получаемого продукта.

В настоящее время известны два основных способа получения наноразмерных частиц:

- 1) физический, который чаще всего включает испарение и конденсацию исходного материала или его измельчение;
- 2) химический, заключающийся в получении наночастиц методами восстановления, разложения или синтеза исходных материалов [1–4].

Вряд ли стоит согласиться с мнением некоторых авторов, утверждающих, что физические методы представляются наиболее перспективными, поскольку определяют получение наночастиц с повышенным уровнем свободной энергии и, как следствие, с повышенной способностью к интенсивному взаимодействию с окружающей средой. Затраты энергии при использовании физических методов превосходят все выгоды, получаемые при получении доброкачественного продукта.

Химические методы чаще всего протекают при относительно невысоких температурах, при этом предполагается использование стандартных приемов синтеза на традиционном оборудовании. Кроме

того, часть методов предполагает получение наночастиц меди в растворе, что позволяет легко контролировать стабильность процесса.

Фактически все химические методы получения наночастиц меди основаны на восстановлении катиона меди, на что в значительной мере влияет природа растворителя, концентрация соли меди, рН раствора, температура, природа и концентрация стабилизатора, природа и концентрация восстановителя. При этом даже при относительной стабилизации условий синтеза достигнуть хорошей воспроизводимости результатов достаточно сложно. Для синтеза может быть использована практически любая водорастворимая соль меди.

В качестве восстановителей используются соединения борогидрида натрия, гидразина, гидразин боран, аскорбиновой кислоты, лимонной кислоты, дитионита натрия, тетраметил -п-фенилендиамина тиомочевина о-толуидин, 3,5-диметиланилин, полиолы (этиленгликоль гександиол трифенилфосфин, некоторые соли фосфорноватистой кислоты диэтаноламин, квертицина, а также нечетко описанные соединения, которые относят к «зеленой химии». Как правило потенциал восстановителя зависит от рН среды, а также косвенным образом от возможности образования комплексных соединений с соединениями стабилизатора.

Каких-то особых рекомендаций по выбору стабилизаторов в литературе не приводится. При этом наиболее часто для синтеза наномеди используют поливинилпирролидон; поли-N-винилкапролактан; поливиниловый спирт; поли(2-гидроксиэтилметакрилат)поли-1,2-диметил-5- винилпиридиний-метилсульфат; блок-сополимер полиоксиэтилена и полиоксипропилена; полистиролсульфонат натрия; полиэтиленгликоль; Твин 80 – полиоксиэтиленсорбитан моноолеат; Твин 20 – полиоксиэтиленсорбитан монолаурат; Твин 40 – полиоксиэтиленсорбитан монопальмитат; Тритон X-100 – полиэтиленгликоля моно(тетраметилбутанол)фениловый эфир; ТОАБ – тетраоктиламмония бромид; формальдегид сульфоксилат натрия; фенилметиловый эфир; формамид; цитрат натрия; целлюлозные нанокристаллы; цетилтриметиламмония бромид; этиленгликоль; этиленгликоль диметакрилат; этилендиаминтетрауксусная кислота; полипропилениминовые дендримеры с диаминобутановым ядром с 1 по 5-е поколение; поли(амидоаминовые) дендримеры с 3-го по 6-е поколение; поли(амидоаминовые) дендримеры 4-го поколения; – альгинат натрия.

Получение наночастиц меди сопровождается окислительными реакциями, поэтому в ряде работ синтез ведут в токе инертного газа. Такой прием ведет к удорожанию целевого продукта.

Эксперименты по использованию в качестве восстановителя аскорбиновой кислоты позволяют надеяться, что полученные продукты могут найти промышленное использование, так как полученные растворы обладают хорошей стабильностью, спектры плазмонного резонанса соответствуют ожидаемым, размеры частиц как правило не превышают 100 нм. Так, в первые минуты реакции образуется комплекс меди с аскорбиновой кислотой. Цвет раствора темно-сиреневый, затем цвет меняется до ярко-желтого. При дальнейшей термообработке происходит окислительно-восстановительный распад промежуточного продукта с образованием ультрадисперсной меди и продуктов окисления аскорбиновой кислоты.

Наиболее впечатляющие результаты были получены нами при использовании лимонной кислоты, которые позволили получить стабильные частицы устойчивые в течении 5-7 суток (визуально, спектры плазмонного резонанса).

Поверхностная проклейка бумаги-основы синтезированными растворами наномеди позволила установить, что степень удержания частиц чрезвычайно высокая, что, скорее всего, позволит выдержать требования по миграции к соединениям меди, предъявляемым к бумаге для упаковки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Помогайло А.Д., Розенберг А.С., Уфлянд И.Е. Наночастицы металлов в полимерах. М: Химия. 2000. 672с.
2. Сименюк Г.Ю. Синтез и исследование ультрадисперсных порошков меди и создание композиций на их основе: Дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04. РАН Сибирское отделение Кемеровский филиал института твердого тела и механохимии. Кемерово. 2005. 142с.
3. M. Abdulla-Al-Mamun, Y. Kusumoto, M. Muruganandham. Simple new synthesis of copper nanoparticles in water/acetonitrile mixed solvent and their characterization. *Materials Letters*. 2009.Vol.63. No.23. P.2007-2009.
4. N. Dadgostar, S. Ferdous, D. Henneke. Colloidal synthesis of copper nanoparticles in a two-phase liquid-liquid system. *Materials Letters*. 2010. Vol.64. No.1. P.45-48.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
О. В. Кичкайло, ст. науч. сотр.;  
А. И. Тригубович, науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

## РЕГУЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ

Близкие к нулю показатели температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) в широком температурном интервале, способность выдерживать без разрушения резкие изменения температуры являются определяющими для литийсодержащей керамики.

Ранее проведенными исследованиями [1] нами получены керамические материалы в сечении литийалюмосиликатной системы, расположенные на диаграмме состояния в границах полей кристаллизации эвкриптита и сподумена, которые при температуре обжига 1200 °С обеспечивают ТКЛР находящийся в интервале от минус  $0,72 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  до  $0,3 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Составы включают, %<sup>1</sup>: 7,5 Li<sub>2</sub>O; 32,5–42,5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и 50,0–65,0 SiO<sub>2</sub>. Термостойкость керамических образцов указанной области составляет 100 термоциклов (350–20 °С).

Недостатком указанной массы являются высокие значения водопоглощения образцов, составляющие 18,7 – 22,4 %, что не позволяет их использовать при изготовлении технической керамики, к которой предъявляются повышенные требования по водонепроницаемости и механической прочности.

В данном исследовании добавками, интенсифицирующими спекание, служили кремнеземное стекловолокно, электрокорунд, серпентин и триоксид хрома (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), которые согласно литературным данным имеют положительное влияние на повышение степени спекания и физико-механических свойств изделий.

Указанные индивидуальные добавки вводились в оптимальный состав литийалюмосиликатной керамики в следующих количествах: рубленое кремнеземное стекловолокно фракций 5–25 мм, а также Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,5–1,5 %, с шагом 0,5 %; электрокорунд и серпентин – 1–10 % с интервалом 5 %.

Литийсодержащая масса исходного состава включала каолин просяновский, песок кварцевый, карбонат лития, глинозем, глину «Керамик-Веско» и апатитовый концентрат.

---

<sup>1</sup> – здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, содержание приведено в массовых процентах (мас. %).

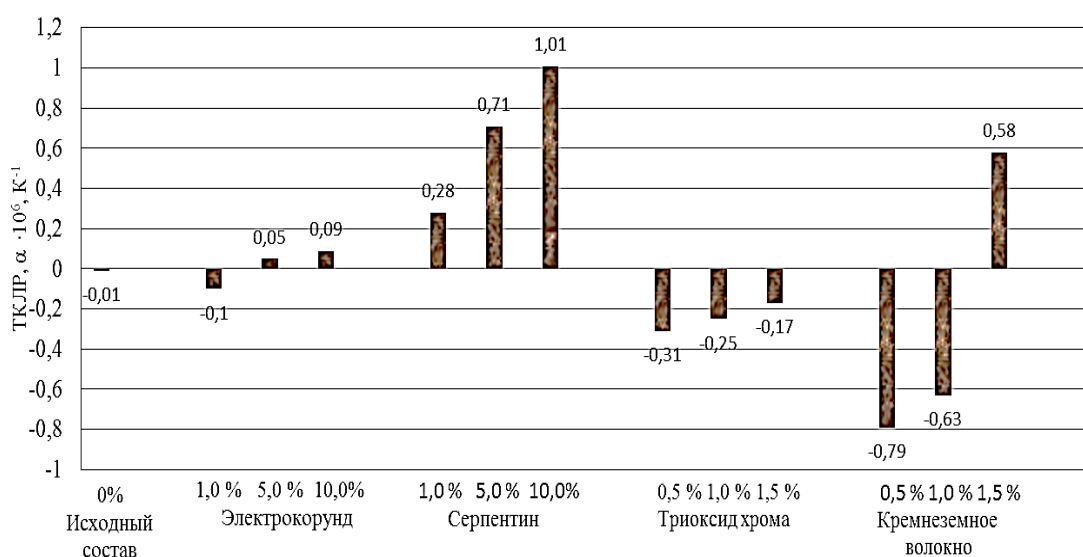
Сырьевые компоненты измельчались мокрым помолом составляющих компонентов при влажности 45–50 % в лабораторной шаровой мельнице до остатка на сите № 0063 в количестве 1,2–1,5 %. Порошки готовились из шликерных масс путем обезвоживания в сушильном шкафу и обеспечивали остатки на ситах, %: № 1 – не более 3; от № 05 до № 0315 – 15–18; № 025 – 55–72. Масса гранул, прошедших сквозь сито № 025 составляла от 18 до 35 %.

Влажность пресс-порошков находилась в пределах 4–5 %. Прессование образцов производили при удельном давлении 10–12 МПа.

Далее образцы подвергались сушке в сушильном шкафу до влажности не более 2 % и обжигу в лабораторной электрической печи при температуре  $1200 \pm 5^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре в течение 1,5 ч.

Обожжённые образцы характеризовались гладкой ровной поверхностью желтовато-охристого цвета и отсутствием дефектов.

Установлено, что добавки серпентина приводили к повышению ТКЛР до положительных значений:  $0,28 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  при введении его в количестве 1% и при добавке 5 и 10 % ТКЛР составляли  $0,71 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  и  $1,01 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  соответственно, что иллюстрирует рис.1.



Наименование и количество добавок введенных в исходный состав

**Рисунок 1 - Зависимость ТКЛР опытных образцов, обожженных при температуре  $1200 \pm 5^\circ\text{C}$ , от содержания модифицирующих добавок, %**

Показатели водопоглощения при этом снижались от 22,5–28,5 % до 0,6 и 2,7 % соответственно. Механическая прочность при изгибе образцов возрастала и при добавке 1–5 % серпентина ее значения составляли 17,6–20,4 МПа, при содержании 10 % – 25,5 МПа.

Добавки электрокорунда в количестве 1–10 % приводили к некоторому повышению значений ТКЛР, которые имеют значение от минус  $0,10 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  до плюс  $0,09 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ . Добавка электрокорунда мало влияла на изменение показателей водопоглощения и механической прочности при изгибе образцов.

Что касается добавок  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , то они несколько повышали значения ТКЛР по сравнению с исходным составом, и эти показатели изменялись от минус  $0,31 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при введении 0,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до минус  $0,17 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при добавке 1,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Показатели водопоглощения образцов незначительно снижались от 25,3 % при введении 0,5 %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  до 21,8 % при добавке 1,5 мас. %  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Механическая прочность возрастала незначительно – от 17,6 до 25,5 МПа соответственно.

Установлено, что введение добавок рубленого кремнеземного стекловолокна обеспечивало незначительное повышение значений ТКЛР, которые сохранялись на уровне минус  $0,79 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при содержании 0,5 % кремнеземного стекловолокна и минус  $0,63 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при его содержании в количестве 1,0 %. Далее значения ТКЛР возрастали и составляли плюс  $0,58 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$  при введении 1,5 % кремнеземного волокна.

Водопоглощение образцов при этом также снижались. Так для образцов, содержащих 0,5 и 1,0 % кремнеземного волокна, водопоглощение составляло 25,3–24,7 %. Добавка кремнеземного волокна в количестве 10 % снижала водопоглощение до 21,5 %.

Термостойкость всех образцов составляет более 120 термических циклов (350–20 °С).

Проведенные исследования позволили заключить, что интенсификацию процессов спекания алюмосиликатной керамики наиболее существенно повышали добавки серпентина, вводимого в количестве 5–10 % и рубленого кремнеземного стекловолокна – 0,5–1,0 %. При этом значения ТКЛР оставались близкими к нулю.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Кичкайло, О.В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / О.В. Кичкайло, И.А. Левицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – №10. – С.3 – 13.

И. А. Левицкий, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
И. И. Жукова, магистрант

## **ВЛИЯНИЕ ИСТИРАЕМОСТИ НА БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА**

Керамогранит в процессе эксплуатации, особенно в помещениях с интенсивным движением пешеходов, подвергается истирающим воздействиям, что приводит к удалению поверхности огневого зеркала, обнажению внутренних слоев глазури.

Целью исследований являлось установление влияния износостойкости глазурного покрытия керамогранита на биоцидные свойства покрытий, подвергающихся истиранию.

Исследованиям подвергались металлизированных глазурях, синтезированных в оксидной системе



В качестве переменных компонентов исследуемой системы выбраны следующие, мас. %: производственная алюмоборосиликатная фритта 2/154, используемая на ОАО «Керамин», вводимая в количестве 20,0–35,0; полевой шпат вишневогорский 17,5–27,5; CuO – в количестве 10,0–22,5 %. Постоянными составляющими сырьевой композиции являлись доломитовая мука, глина огнеупорная «Керамик-Веско», кварцевый песок Гомельского ГОКа, каолин просяновский, глинозем ГК-2, оксид железа (III), суммарное количество которых составляло 40 мас. %.

Сырьевые композиции подвергались тонкому мокрому помолу до остатка на сетке № 0056 в количестве 0,20–0,50 мас. % при влажности суспензии 45–48 %. Образцы обжигались в промышленной конвейерной печи FMS–2950 при температуре  $1210 \pm 2$  °C в течение  $58 \pm 2$  мин.

В результате визуальной оценки глазурных покрытий установлено формирование матовых, полуматовых и блестящих глазурных покрытий с равномерным разливом, металлическим блеском преимущественно темных красно-коричневых тонов, иногда серого цвета. Показатели блеска глазурей составляют от 5 до 49 % (матовые); 52–60 % (полуматовые) и 65–100 % – блестящие.

ТКЛР глазурных покрытий, исследованный с помощью электронного dilatометра DIL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия), находился в интервале  $(72,5–87,7) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ .



Значения микротвердости покрытий, зафиксированные на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия), составляли 5930–7784 МПа.

Глазури обладали термостойкостью более 250–300 °С, являлись химически стойкими по отношению к раствору № 3 по ГОСТ 27180 при его воздействии в течение 6 ч.

Проведение испытания на износостойкость глазурных покрытий осуществлялось в условиях ОАО «Керамин». Степень износостойкости покрытий – 2–3.

Рентгенофазовым анализом, проведенным при помощи рентгеновского дифрактомера ДРОН-3 (Россия), установлено наличие кристаллических фаз тенорита (CuO), анортита (CaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>) и маггемита (γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Оптимальная степень помола для медьсодержащих глазурей определялась остатком на сите № 0056 в количестве 0,35–0,20 мас. % для матовых покрытий и 0,42–0,25 мас. % для блестящих. Естественно, что очень низкая степень помола требует дополнительных энергетических затрат и продолжительности помола. Значения микротвердости матовых глазурей составили 7025–7784 МПа, блестящих – 5930–6940 МПа.

Значения термостойкости матовых глазурей превышают показатели блестящих и составляют соответственно более 250 °С и более 300 °С.

Толщина слоя металлизированных глазурей должна составлять 0,6–0,8 мм.

Установлено, что оптимальным температурно-временным режимом формирования металлизированных глазурных покрытий является температура 1180–1200 °С с продолжительностью обжига (60–65) ± 2 мин.

Проведенные на предыдущих этапах исследования металлизированных глазурных покрытий показали их высокую активность в отношении тест-штаммов.

Биоцидные свойства покрытий исследовались проводились в РУП «Научно-практический центр гигиены» г. Минск в соответствии с ИСО 22196:2011.

Для оценки бактерицидных свойств покрытий оценка проводилась с поверхности огневого зеркала и путем сошлифовывания поверхностного слоя на карбидокремниевом абразивном круге.

Электронной микроскопией, проведенной с помощью электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5620 LV (Япония), установлено значительное различие покрытия на поверхности огневого зеркала и в глубинном слое глазури, что иллюстрирует рис. 1.

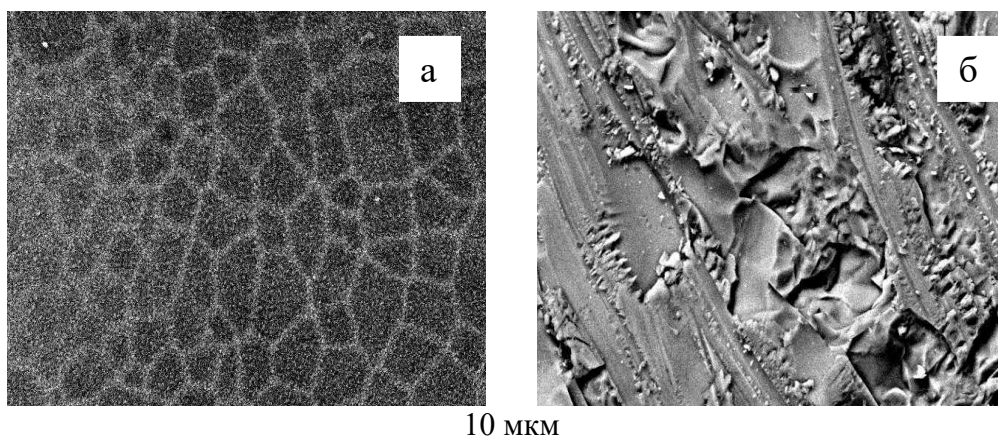


Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки глазурного покрытия:  
а – огневого зеркала; б – сошлифованного поверхностного слоя

Результаты оценки антибактериальной активности образцов приведены в таблице.

#### Антибактериальная активность образцов глазури

Тест-штамм	Контрольный образец, lg KDE/мл		Опытный образец 24 ч ( $A_1$ )	Антибактериальная активность $R=(V_t - V_0) - (A_1 - V_0)$	Достоверность результатов
	$0(V_0)$	24 ч ( $V_t$ )			
Staphylococcus aureus ATCC 6538: а) на поверхности огневого зеркала б) в глубинном слое	4,18	3,56	0,81	2,75	0,05
	4,31	3,66	1,09	2,57	0,05

Как видно из таблицы, глазурные покрытия обладают довольно высокой антибактериальной активностью в отношении тест-штамма Staphylococcus aureus ATCC 6538.

И. А. Левицкий, проф., д-р.техн.наук;  
О. Н. Хоружик, асп.; А. И. Тригубович, науч. сотр.  
(БГТУ, г. Минск)

## ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЛИНКЕРНОГО КИРПИЧА

Проведен выбор исходного минерального сырья и исследованы процессы спекания в поликомпонентной системе сырьевых материалов с целью получения клинкерного кирпича. Система включала следующие компоненты, мас. %: глина месторождения «Городное» Брестской области – 5–20; суглинок месторождения «Фаниполь» Минской области – 40–55; гранитоидные отсеvy фракции менее 1,0 мм Микашевичского месторождения Брестской области, образующиеся в РУП «Гранит» – 20–40, и легкоплавкая глина месторождения «Большая Карповка» (Курская область, Россия) в количестве 10 %. Установлена возможность получения клинкерного кирпича, обеспечивающего соответствие требованиям СТБ 1787-2007 классов А и Б.

Расчетами химического оптимальной области составов синтезированных материалов установлено следующее содержание оксидов, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 63,1–67,8;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15,2–17,8. При этом сумма оксидов щелочных и щелочноземельных металлов ( $\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O} + \text{CaO} + \text{MgO}$ ) должна составлять 5,5–6,5, а сумма  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  – 5,2–7,1.

Нами установлено, что соотношение  $(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3) / (\text{CaO} + \text{MgO}) + (\text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}) + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$  для оптимальной области составов должно составлять 6,0–6,4, что обеспечивает количество формирующейся жидкой фазы и требуемую структуру, и фазовый состав клинкерного кирпича во взаимосвязи с физико-химическими и эксплуатационными свойствами образцов.

Это достигается на полученных образцах изделий в интервале температур 1000–1170 °С с выдержкой при максимальной температуре в течение 2 ч.

Изготовление образцов клинкерного кирпича производилось методом высушивания сырьевых материалов до влажности, не превышающей 1 %, и измельчения до размеров зерен не более 1 мм, с последующим тщательным перемешиванием составляющих, их увлажнением до влагосодержания 17–19 %. Масса вылеживалась в течение не менее 7 суток и осуществлялось пластическое формование образцов. Сушка их велась при температуре  $105 \pm 5$  °С до влагосодержания не более 1,5 %.

Как показали результаты исследований, образцы, обожженные в интервале температур 1000–1050 °С не обеспечиваются требуемые физико-химические свойства образцов клинкерного кирпича, регламентируемые нормативно-технической документацией, и достигаются в температурном интервале обжига 1100–1170 °С.

Показатели физико-химических свойств оптимальных образцов клинкерных изделий приведены в таблице.

**Показатели физико-химических свойств образцов клинкерных изделий оптимальной области составов**

Наименование показателей	Значения физико-химических свойств образцов
Температурный интервал обжига, °С	1100–1170
Выдержка при максимальной температуре обжига, мин	120
Усадка общая, %	5,1–7,5
Механическая прочность, МПа при сжатии при изгибе	76–126 9,4–15,0
Морозостойкость, циклы	150–175
Водопоглощение, %	3,6–7,2
Плотность, кг/м <sup>3</sup>	(2,18–2,6) · 10 <sup>3</sup>
Открытая пористость, %	6,8–16,5
Истираемость, г/см <sup>2</sup>	0,2–0,5
Удельная эффективная активность естественных радионуклидов, Бк/кг	170–203
Содержание гранитоидных отсеков в оптимальной области составов, %	35–40

При температуре обжига образцов 1050±5 °С фиксируются кристаллические фазы анортита, гематита и α-кварца. Кристаллические образования муллита не установлены.

С повышением температуры обжига до 1100 °С отмечается образование муллита, количество которого резко повышается с увеличением температуры обжига. Количество α-кварца при этом снижается, что может свидетельствовать о его растворении в расплаве. Дифракционные максимумы, отвечающие анортиту и гематиту, несколько возрастают по интенсивности.

Рентгенофазовый анализ исследуемых образцов производился на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия).

При температуре обжига 1150±5 °С происходит уменьшение интенсивности дифракционного максимума, характерного для фазы

муллита. Видимо, в этом температурном интервале наблюдается растворение первичного и кристаллизация вторичного муллита, обладающего более совершенной кристаллической структурой.

Дальнейшее повышение температуры обжига до 1170 °С приводит к росту количества муллита и дальнейшему совершенствованию его кристаллической решетки. Очевидно, ионы  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$  внедряются в решетку муллита, образуя анионные вакансии, увеличивая число дефектов кристаллической решетки и этим самым ускоряя кристаллизацию муллита и обеспечивая совершенствование его структуры.

Между количеством анортита и образующимся муллитом возникает обратная взаимосвязь. С повышением количества муллита содержание анортита резко снижается. В этом случае муллит кристаллизуется, очевидно, за счет анортита, переходящего в расплав. Состав жидкой фазы при этом также меняется как за счет поступления новых порций оксидов кальция, так и за счет растворения кварца, что также способствует кристаллизации муллита и совершенствованию его структуры. Выделение вторичного муллита особенно характерно для образцов с высоким содержанием гранитоидных отсеков 35–40 мас. %.

Исследование структуры образцов осуществлялась при помощи электронного сканирующего микроскопа JEOL JSM-5620 LV (Япония). Структура образцов оптимальной области составов характеризуется наличием кристаллических образований преимущественно кристаллического и призматического габитуса с размерами крупных образований по длине в пределах 200–250 мкм. Их ширина составляет 8–120 мкм. Мелкие кристаллы имеют преимущественно неизометричный характер с размерами от 0,1 до 3,0 мкм. Присутствуют кристаллы, близкие к игольчатой форме, редко рассеянные по поверхности скола. Их диаметр составляет 0,1–0,3 мкм.

В структуре кристаллической основы присутствуют преимущественно закрытые поры. Они имеют округлую форму, реже – вытянутую. Размеры пор составляют от 10 до 30 мкм.

Значения показателей удельной эффективности радионуклидов согласно ГОСТ 30108–94 изменяются в интервале 170–203 Бк/кг при допустимой норме 370 Бк/кг.

Локальными исследованиями структуры образцов установлено наличие единичных зерен кристаллических образований анортита, гематита, ферритов кальция и магния в виде крупных зерен.

## UP- И DOWN КОНВЕРСИОННО ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ ОПТИЧЕСКИХ ПРИМЕНЕНИЙ

Up-конверсионная люминесценция известна как оптический процесс, включающий поглощение нескольких фотонов возбуждения, обычно в ИК-области спектра, с последующим излучением одного фотона с более короткой длиной волны в видимой или УФ областях спектра. Так же как и down-конверсионная люминесценция, это свойство трехвалентных редкоземельных ионов (РЗИ), таких как  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  и т. д., которые имеют сложную структуру электронных энергетических состояний и могут генерировать люминесценцию как самостоятельно, так и в комбинации друг с другом или другими лантаноидами. Up-и down-конверсионная люминесценция представляет большой интерес из-за различных оптических применений в качестве люминофоров в освещении, для различных типов лазеров, дисплеев, элементов солнечных батарей и т. д. Среди различных исходных матриц сложнооксидные материалы на основе цирконатов со структурой пирохлора могут быть перспективными матрицами для up-и down-конверсионно люминесцирующих материалов. Так, цирконаты со структурой пирохлора имеют общую формулу  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ , где А представляет собой больший двухвалентный или трехвалентный катион (например, La, Ce, Hf), в то время как В представляет собой меньший четырехвалентный катион циркония [1]. Среди широкого спектра пирохлоров материалы на основе  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  и  $\text{Ce}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  используются в различных областях благодаря их термическим и каталитическим свойствам. Однако представляет интерес использования цирконатов в качестве эффективных up-и down-конверсионно люминесцирующих материалов.

Для создания сложнооксидных материалов на основе цирконатов лантана и церия использован золь-гель метод. Данный метод позволяет регулировать распределение РЗИ в структуре синтезированных материалов. В качестве исходных реагентов для получения геля выбраны нитраты лантаноидов  $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Ln} = \text{La}$  или  $\text{Ce}$ ,  $\text{Yb}$ ,  $\text{Er}$ ), гидрат циркония  $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5,73 \text{H}_2\text{O}$  и гидрат аммония ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Гель сушится, прокаливается при 600–800 °С в течение 4-х часов. Полученный порошок измельчается и прессуется в виде дисков толщиной 1 мм. Для формирования в образцах кристаллической фазы цирконатов лантана температура термообработки составляла 1100–1500 °С/3 ч и 1400–1600 °С

для кристаллической фазы цирконатов церия. В зависимости от концентрации оксидов эрбия и иттербия образцы маркированы, как  $(Er_xYb_{0,02})LZO$  и  $(Er_xYb_{0,02})CZO$  ( $x = 0,01; 0,02; 0,05; 0,10$ ), соответственно. Анализ структуры сформированных материалов показал образование кристаллических фаз  $La_2Zr_2O_7$  и  $Ce_2Zr_2O_{7,9}$  [2].

Исследованы люминесцентные характеристики цирконатов при возбуждении в УФ ( $\lambda_{ex} - 378$  нм) и ИК области ( $\lambda_{ex} - 980$  нм) с генерацией излучения в видимом диапазоне. Показано наличие эмиссии в зелёной части спектра при  $500 - 550$  нм, обусловленной  $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (525 нм) и  $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  (545 нм) переходам  $Er^{3+}$  ионов, а также красной эмиссии при  $655 - 680$  нм, отвечающей  $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  переходам  $Er^{3+}$ . Кроме того, наблюдается влияние температуры термообработки на люминесцентные характеристики материалов, что обусловлено уменьшением дефектов кристаллической решетки и уменьшением пористости керамики и согласуется с плотностью материалов. С увеличением содержания ионов  $Er^{3+}$  доминирующая длина волны люминесценции разработанных материалов изменяется в диапазоне эмиссии от зеленого (550 нм) до желтого (565 нм) цвета.

Исследование люминесценции материалов при возбуждении в УФ ( $\lambda_{ex} - 378$  нм) и ИК области ( $\lambda_{ex} - 980$  нм) с генерацией излучения в ИК диапазоне показало наличие интенсивной полосы люминесценции при  $1533-1540$  нм, обусловленной переходами  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  ионов  $Er^{3+}$ . Наблюдается увеличение интенсивности люминесценции с повышением температуры термообработки и увеличением концентрации ионов эрбия в составе керамического материала.

На основе проведенного комплексного анализа структурных и люминесцентных характеристик оптимизированы составы и технологические параметры получения эффективных up-и down-конверсионно люминесцирующих материалов.

Данная работа выполняется в рамках задания 2.69 ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Наноматериалы и нанотехнологии».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Review of  $A_2B_2O_7$  pyrochlore response to irradiation and pressure / M. Lang [et al] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. – 2010. – Vol. 268. – P. 2951–2959.

2 Structure and Up-Conversion Luminescence of  $Er^{3+}/Yb^{3+}$  Co-Doped Lanthanum Zirconate Ceramics / E.E. Trusova [et al] // International Journal of Nanoscience. – 2019. – Vol. 18, № 3–4. – P. 1940081–85.

Л. С. Ещенко, проф., д-р техн. наук;  
О. В. Понятовский, магистрант;  
Н. А. Мельников, студ. (БГТУ, г. Минск);  
Е. В. Коробко, проф., д-р техн. наук;  
З. А. Новикова, науч. сотр.  
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ НА ЭЛЕКТРОАКТИВНОСТЬ БЕЗВОДНОГО АЛЮМОФОСФАТА**

Известно, что для получения ЭРЖ используют неорганические и полимерные частицы дисперсной фазы, способной инициировать большое количество поверхностных зарядов. Особый интерес представляют безводные ЭРЖ на основе оксидов и солей металлов в качестве наполнителей [1 – 3]. С этой точки зрения перспективными являются фосфаты металлов, являющиеся химически и термически стабильными соединениями и характеризующиеся образованием различных модификаций.

Цель работы заключалась в исследовании условий образования и формирования электроактивной структуры безводного алюмофосфата как наполнителя для электрореологических суспензий.

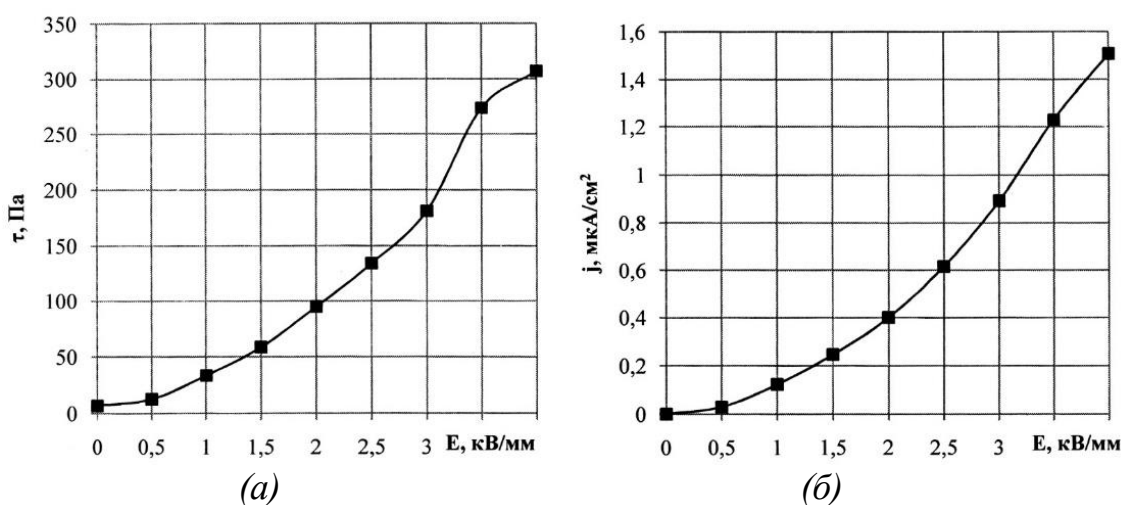
Наполнители на основе безводного алюмофосфата получали путём термообработки гидратированного высокодисперсного ортофосфата алюминия, для синтеза которого использовали гидроксид алюминия и ортофосфорную кислоту.

Термогравиметрическим анализом показано, что отщепление молекул воды, входящей в состав гидратированного алюмофосфата  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ , происходит при температурах 100 – 200°C. Обезвоживание алюмофосфата при нагревании до 200°C сопровождается разрушением его моноклинной структуры и образованием новых кристаллических фаз. Согласно рентгенофазовому анализу, в продуктах термообработки в интервале температур 200 – 600°C присутствуют кремнезёмоподобные структуры безводного фосфата алюминия, изоструктурные тридимиту и  $\alpha$ -кварцу. При повышении температуры до 850°C кристаллическими фазами являются, как и при более низких температурах, тридимит и кварц.

Исследование дисперсности продуктов термообработки гидратированного алюмофосфата показало, что они являются полидисперсными с размером частиц в интервале 0,5 – 50 мкм. На распределение частиц по размерам влияет температура термообработки, увеличение которой с 200°C до 800 – 850°C приводит к повышению процентного содержания частиц размером 20 – 50 мкм с 15 до 23%.



Высокую  $R$  активность среди всех образцов показали наполнители на основе алюмофосфата, полученного термообработкой  $AlPO_4 \cdot 2H_2O$  в течение 30 мин при  $800^\circ C$ . На рис. 1 представлены зависимости напряжения сдвига ( $\tau$ , Па) и плотности тока ( $j$ ,  $\mu A/cm^2$ ) от напряжённости электрического поля ( $E$ , кВ/мм) для ЭРЖ, содержащих 10 мас.% данного наполнителя. Напряжение сдвига ЭРС при  $E = 4$  кВ/мм достигает 300 Па, в то время как для ЭРС на основе наполнителей, полученных термообработкой гидратированного алюмофосфата при  $200 - 700^\circ C$ , значение  $\tau$  при той же напряжённости электрического поля составило всего  $20 - 60$  Па.



**Рисунок 1 - Зависимости напряжения сдвига (а) и плотности тока (б) ЭРЖ с концентрацией 10 мас. % наполнителя на основе  $AlPO_4$  от напряженности электрического поля при температуре  $20^\circ C$**

Из экспериментальных данных следует, что образование и формирование электроактивной структуры безводного алюмофосфата, идентичной структуре модификациям кремнезема  $SiO_2$ , происходит в области высоких температур, в частности,  $800-850^\circ C$ . Данный факт может быть обусловлен более выраженной дефектностью структуры безводного алюмофосфата, формирующейся в области более высоких температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. НАО Т. Electrorheological Fluids. The Non-aqueous Suspensions // Studies in Interface Sci. – 2005. – V. 22. – P. 114 – 152.
2. Физико-химические и электрореологические свойства диоксида титана, модифицированного оксидами металлов / А.Н. Мурашкевич [и др.] // Коллоид. журн. – 2014. – Т. 76 – № 4. – С. 506 – 512.
3. Влияние условий получения наноразмерного диоксида титана, модифицированного алюминием, на эффективность его применения в электрореологических дисперсиях / А.Н. Мурашкевич [и др.] // Коллоид. журн. – 2017. – Т. 79 – № 1. – С. 65 – 72.

Ю. Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук;  
Н. Н. Гундилович, мл. науч. сотр.;  
П.С. Ларионов, асп. (БГТУ, г. Минск)

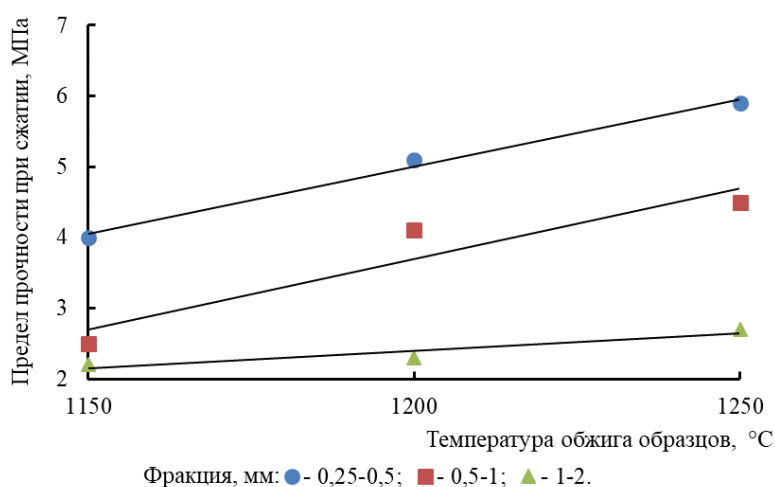
## ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНЫХ ФАКТОРОВ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КВАРЦЕВОЙ КЕРАМИКИ

В работе установлено влияние режимов термообработки (температура обжига, продолжительность выдержки при максимальной температуре) на физико-химические свойства кварцевой керамики, полученной с использованием полифенилсилоксана. Выявлена взаимосвязь между фракционным составом кварцевого стекла, плотностью и физико-механическими характеристиками кварцевой керамики для получения огнеупорного припаса.

В качестве сырьевых материалов для получения опытных образцов использовано кварцевое стекло производства ОАО «Коралл», выпускаемое предприятием в виде трубок различного диаметра по ГОСТ 15130. В качестве технологического связующего использовался полифенилсиланксан, который вводился в виде кремнийорганического лака марки КО–815 (ГОСТ 11066) в количестве 5–12,5 %.

Опытные образцы были получены методом полусухого прессования на основе кварцевого стекла фракций, мм: 0,25–0,5; 0,5–1,0; 1–2. Обжиг осуществлялся при температурах 1150–1250 °С с выдержкой при максимальной температуре 1–3 ч.

Зависимость механической прочности образцов от температуры обжига и гранулометрического состава кварцевого стекла представлена на рис. 1.



**Рисунок 1 - Зависимость прочности образцов от температуры обжига и гранулометрического состава кварцевого стекла**

На рис. 2 представлена зависимость предела прочности при сжатии образцов, полученных на основе кварцевого стекла фракции 0,5–1 мм, от температуры обжига и продолжительности выдержки при максимальной температуре.



**Рисунок 2 - Зависимость прочности образцов от температуры обжига и гранулометрического состава кварцевого стекла**

Из рис. 1 и 2 видно, что повышение температуры обжига от 1150 до 1250 °С, дисперсности кварцевого стекла и продолжительности изотермической выдержки от 1 до 3 ч сопровождается ростом предела прочности при сжатии опытных образцов, обусловленным интенсификацией процесса спекания, увеличением свободной поверхностной энергии частиц кварцевого стекла и площади взаимодействия. Введение полифенилсилоксана в состав сырьевых композиций повышает кристаллизационную устойчивость кварцевой керамики до 1250 °С за счет формирования слоя аморфного SiO<sub>2</sub> на поверхности частиц кварцевого стекла, который затрудняет диффузию и последующее удаление OH<sup>-</sup> из материала. Увеличение содержания гидроксильных групп в структуре стекла объясняется взаимодействием SiO<sub>2</sub> с парами воды, формирующимися при пиролизе полифенилсилоксана.

Полученные материалы обладали высокими физико-химическими свойствами: прочность при сжатии, МПа – 4,0–8,8; плотность, кг/м<sup>3</sup> – 1250–1780; удельная теплоемкость, кДж/(кг·К) – 0,71–2,62; термостойкость, °С – 1000–1300; открытая пористость, % – 18–43.

Л. С. Ещенко, проф., д-р. техн. наук;  
Р. А. Воронцов, студ.;  
И. У. Рахманов, магистрант  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА ФЕРРОФЕРРИОКСИДОВ КАК МАГНИТНЫХ ПОРОШКОВ

Из соединений железа ферромагнетиками с сильно выраженными магнитными свойствами являются магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Отмечено, что магнитные свойства существенно зависят от размера частиц порошков. При использовании сферических частиц их средний диаметр может составлять от 0,01 до 1000 мкм.

Учитывая требования, предъявляемые к размеру и форме частиц магнитных порошков, в данной работе проведены исследования процесса получения железосодержащих оксидов с применением механоактивации на стадии щелочной конверсии сульфата железа (II), микроволновой и термической обработки образующихся ферроферриоксидов.

Исходными реагентами служили: железный купорос и гидроксид калия. Механоактивацию проводили в планетарной мельнице, микроволновую и термическую обработку в СВЧ-и муфельной печи.

Установлено, что в зависимости от мольного соотношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  в составе продуктов конверсии и последующей обработки происходит образование различных по составу и структуре железосодержащих фаз. Так, степень окисления при микроволновой обработке в течение 120 минут ( $N=70\text{Вт}$ ) достигает 16,2%. Согласно рентгенофазовому анализу, железосодержащие фазы в продуктах конверсии являются рентгеноаморфными. При последующей термообработке в интервале температура 200-250°C преобладающей фазой в их составе является хорошо окристаллизованный магнетит. С повышением температуры до 300°C и содержания  $\text{Fe}^{3+}$  в продуктах термообработки, происходит образование и формирование фазы маггемита  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , количество которой растет по мере подъема температуры. Термообработка продуктов щелочной конверсии при 500°C сопровождается фазовым переходом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ .

Преобладающий размер частиц для ферроферриоксидов, полученных после микроволновой обработки и содержащих 17,8 мас.%  $\text{H}_2\text{O}$ , относится к интервалу 10-30 мкм. Частицы с размером 0,1-1,0 мкм составляют 10,0%. Характерно, что после термообработки данных образцов при 200-500°C дисперсность существенно не изменяется.

## ОСОБЕННОСТИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ФОРМОВАНИЯ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ ТОНКИХ НОМИНАЛОВ

При остеклении теплиц и фасадов зданий, изготовлении стеклопакетов, солнечных батарей, декоративных витражей, защитного и многослойного безопасного стекла все большее применение находят листовые стекла тонких номиналов (толщиной менее 2 мм). Их использование является целесообразным с точки зрения снижения материалоемкости производства и веса изделий. Традиционной сферой применения листовых стекол тонких номиналов является изготовление предметных, часовых и покровных стекол, которые в настоящее время импортируются в Республику Беларусь.

Целью проводимой работы является разработка технологических основ процесса получения листовых стекол тонких номиналов.

Для изучения процесса формования листового стекла тонких номиналов изготовлена экспериментальная установка.

Формование осуществляется методом вертикального вытягивания вниз. Конструкция установки позволяет локализовать тепловой поток от нагревателей в небольшом объеме печи, что обуславливает градиент температур 100–150 °С и позволяет утонять предварительно сформованное стекло толщиной 3–10 мм до толщины 0,2–2,0 мм. При утонении параметры формуемой ленты стекла определяются температурой формования, скоростью вытягивания и скоростью охлаждения. Путем их регулирования обеспечивается минимальная величина переходной зоны и стабильность геометрических параметров ленты стекла.

Выявлено, что при вытягивании стекла активное формование протекает в интервале температур 840–850 °С, что соответствует значениям вязкости стекла  $10^{4,8} - 10^5$  Па·с. В этих условиях стягивающее воздействие сил поверхностного натяжения не приводит к значительному сужению ленты стекла. Скорость формования находится в пределах значений от 6 м/ч до 230 м/ч.

Проведенный анализ качества поверхности образцов показал, что по совокупности показателей (высота неровностей, средний шаг неровности, плотность выступов и т.д.) полученные стекла несколько уступают по качеству флоат-стеклу. Высота неровностей, определенная по 10 точкам, для флоат-стекла составляет 0,323 мкм, а для тянутого стекла – 0,38–1,06 мкм. Причем величина этого показателя зависит от толщины формуемого стекла и с уменьшением номинала стекла возрастает. Отношение толщины формуемого стекла к величине неровностей не превышает 0,1 – 0,5 %.

А. П. Кравчук, доц., канд. техн. наук;  
Л. Ф. Папко, доц., канд. техн. наук;  
А. Л. Наркевич, доц., канд. техн. наук;  
А. О. Чайкина, студ.; И. Е. Пупышев, студ.  
(БГТУ, г. Минск).

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛОЛ ДЛЯ ВЫСОКОПРОЧНОГО ВОЛОКНА

Разработка и внедрение в производство новых видов высокопрочного стекловолокна является перспективным направлением развития промышленности, поскольку его характеристики отвечают всем требованиям, которые предъявляются к современным материалам. Высокопрочные стекловолокна играют важную роль в производстве композиционных материалов, требующих сочетания высоких показателей прочности, модуля упругости и температуры применения. Композиционные материалы на основе такого стекловолокна применяются в аэрокосмической и военной сферах, автомобилестроении, производстве спортивного инвентаря, клинической стоматологии [1, 2].

Для производства высокопрочных волокон производителями предлагаются разнообразные составы стекол, преимущественно относящиеся к магнийалюмосиликатной системе. Однако проблема обеспечения сочетания приемлемого уровня технологических характеристик и высокой прочности не решена. Стекла для высокопрочного волокна требуют высоких температур синтеза и формования. Это затрудняет достижение их высокой термической и химической однородности, что в свою очередь отрицательно сказывается на механических свойствах получаемых волокон, приводит к их обрывности.

Проведены исследования стекол для высокопрочного волокна, составы которых включают, мас. %:  $\text{SiO}_2$  50–65;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  20–35;  $\text{MgO}$  +  $\text{CaO}$  10–20. С целью повышения механической прочности стекол в их составы вводились модификаторы  $\text{TiO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$  в количестве до 6 мас. %, для улучшения технологических свойств стекол добавка  $\text{Na}_2\text{O}$  в количестве 2 мас. %.

При температуре синтеза стекол 1520–1550 °С в композициях с содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30–35 мас. % процессы стеклообразования не завершаются. Образцы представляют собой остеклованную массу либо стекло с кристаллическими включениями. По данным рентгенофазового анализа в исследуемых образцах присутствуют муллит

и кварц, следовательно, результатом реакций силикатообразования в шихте опытных стекол является образование муллита. Повышение однородности стекол достигается при добавках  $TiO_2$  и/или  $ZrO_2$  до 4 мас.% и  $Na_2O$  до 2 мас.%.

В результате определения устойчивости стеклообразного состояния экспериментальных стекол в интервале температур 600–1280°C выявлено, что повышение содержания  $CaO$  и  $ZrO_2$  приводит к уменьшению температурного интервала кристаллизации. Снижение кристаллизационной способности опытных стекол обеспечит более благоприятные условия формирования высокопрочных волокон, при которых исключается обрывность волокна вследствие кристаллизации расплава.

Определение прочности при изгибе опытных стекол выполнялось с помощью универсальной электромеханической испытательной машины Galdabini Quasar 100. Показатели прочности образцов опытных стекол изменяются от 64,5 до 95 МПа. Частичная замена  $SiO_2$  на  $Al_2O_3$  закономерно приводит к увеличению прочности. Высокие показатели прочности характерны для образцов с содержанием  $Al_2O_3$  30 мас.%. Введение оксидов  $TiO_2$  и  $ZrO_2$  в состав стекол взамен  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  не снижает показатели механической прочности при изгибе. Такое влияние на механические свойства вполне характерно для многозарядных катионов  $Ti^{4+}$  и  $Zr^{4+}$ , обладающих высокой прочностью связи с кислородом. Зависимость предела прочности от соотношения  $MgO$  и  $CaO$  не прослеживается. Наличие газообразных включений, состояние поверхности, механическая обработка обуславливают изменение показателей прочности, в этом случае влияние состава стекла на его прочность может быть не столь очевидным.

По результатам исследования технологических и механических свойств стекол системы  $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$  определены перспективные составы, которые представляют интерес для производства высокопрочного стекловолокна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Wallenberger, F.T. Fiberglass and Glass Technology. Energy-Friendly Compositions and Applications / F.T. Wallenberger, P.A. Bingham. – L.–N.Y: Springer, 2010. – P.197–227.

2 Fiber Technology for Fiber-Reinforced Composites / Edited by M. Ozgür Seydibeyoglu Amar K. Mohanty Manjusri Misra. – 2017. – P. 169–185.

А. Н. Шиманская, ассист., канд. техн. наук;  
А. Д. Подсосонная, студ.; Д. А. Байгазин, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА СПОСОБОМ ГЕЛЕВОГО ЛИТЬЯ**

Целью настоящего исследования является разработка составов и технологических параметров получения кальцийфосфатных керамических материалов способом гелевого литья и установление зависимости физико-химических свойств синтезированных материалов, особенностей их структуры от природы применяющейся желатинирующей добавки.

В настоящем исследовании в качестве связующих для гелевого литья использовались желатин и агар-агар, находящие широкое применение в технологических процессах во многих отраслях промышленности. Данные компоненты желатинизируются при охлаждении, обеспечивая мгновенное затвердевание изделий [1].

Желатин – продукт денатурации фибриллярного белка коллагена. Важнейшим фактором, определяющим возможность гелеобразования желатина, является температура. Как известно, полипептидные цепи желатина проявляют тенденцию к частичному восстановлению коллагеноподобных спиралей, играющих роль узлов пространственной сетки геля, при температуре ниже 40 °С. Свойства гелей желатина зависят также от рН среды, ионной силы раствора и наличия в системе модифицирующих агентов, изменяющих пространственное строение и свойства макромолекул [2].

Агар-агар представляет собой смесь, по крайней мере, двух полисахаридов – агарозы и агаропектина [3]. Агароза входящая в состав агар-агара (50–80 %) – линейный полисахарид, построенный из строго чередующихся остатков 3-О-замещенной β-D-галактопиранозы (изредка 6-О-метил-β-D-галактопиранозы) и 4-О-замещенной 3,6-ангидро-α-L-галактопиранозы. Высокую способность агар-агара к гелеобразованию объясняют по-разному. Многие исследователи склонны считать ответственным за исключительно высокую вязкость и склонность к гелеобразованию в растворах с невысокой концентрацией агарозы, которая отличается высокой структурной организацией и образует большое число упорядоченных водородных связей [4]. Некоторые авторы отводят важную роль в гелеобразовании наличию в структуре агара сульфатных групп [5]. В этом случае гелеобразование водных растворов агара объясняют образованием межмолекулярных



ионных связей между сульфатными группами полимерных цепей и многовалентным катионом, чаще всего – кальцием.

Синтез гидроксиапатита (ГА) проводился методом осаждения из водных растворов [6] с использованием в качестве исходных компонентов нитрата кальция 4-х водного, х.ч. (ГОСТ 4142); аммоний фосфорнокислого 2-замещенного, марки А (ГОСТ 8515), гидроксида аммония, 25 % водного раствора, ос.ч. (ГОСТ 24147).

Рентгенофазовый анализ (дифрактомер ДРОН-2, Россия) подтвердил, что полученный порошок представляет собой гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (карточка PDF № 9–432).

Исследования гранулометрического состава синтезированного ГА на лазерном измерителе ANALYSETTE 22 MicroTec (Fritsch GmbH, Германия) показали наличие частиц размером от 0,05–35 мкм, преобладающая фракция – 10–20 мкм.

На первом этапе исследования шликер для литья изделий готовился следующим образом: в дистиллированной воде, нагретой до 60 °С, растворялся желатин. Затем к раствору добавлялось необходимое количество гидроксиапатита при тщательном перемешивании. Соотношение ГА : желатин составляло 1 : 1; 1,5 : 1; 2 : 1; 2,5 : 1 и 3 : 1. Текучесть полученных суспензий варьировалась в пределах 8–15 с, причем при повышении количества дисперсной фазы – ГА – наблюдалось закономерное увеличение ее значений.

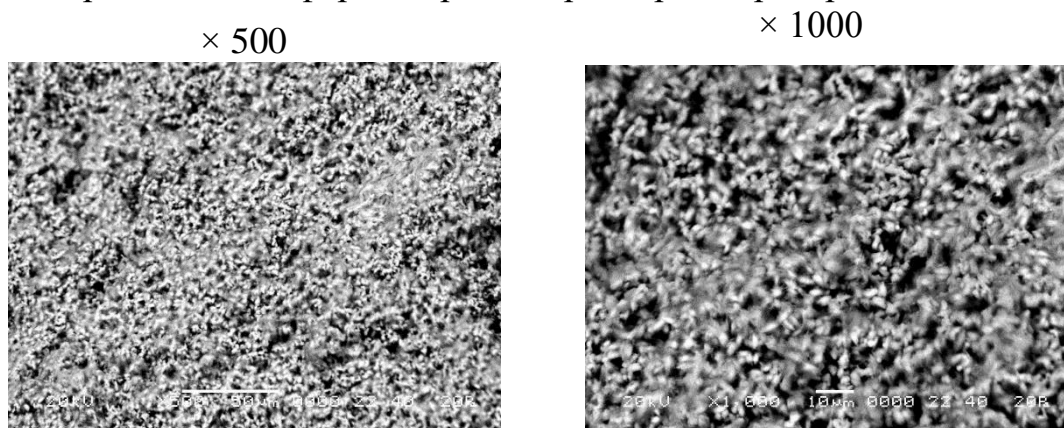
Шликеры с различными соотношениями ГА : желатин заливались в пластмассовые формы и замораживались, затем образцы извлекались, сушились в естественных условиях и обжигались при температурах 1150 и 1200 °С.

Полученные материалы характеризовались равномерной окраской белого цвета. Текстура образцов на изломе пористая, хорошо спеченная. Определение физико-химических свойств изделий проводилось в соответствии с требованиями ГОСТ 40711 и ГОСТ 2409. Значения водопоглощения и открытой пористости образцов при температуре обжига 1150 °С составляли 40,8–48,8 % и 54,3–58,8 %; при 1200 °С – 40,5–45,2 % и 51,5–53,9 % соответственно. Показатели кажущейся плотности и механической прочности при сжатии варьируются в пределах: 1150 °С – 1199–1397 кг/м<sup>3</sup> и 0,8–4,9 МПа; 1200 °С – 1190–1491 кг/м<sup>3</sup> и 2,0–5,3 МПа соответственно. Следует отметить, что показатели физико-химических свойств полученных изделий не зависят от соотношения ГА : желатин, что объясняется процессом синерезиса.

С помощью рентгенофазового анализа определено присутствие двух кристаллических фаз в материалах, полученных при соотношении ГА : желатин – 3 : 1: гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  (карточка

PDF № 9–432) и трикальциевый фосфат  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  (карточка PDF № 9–169). Как известно [7], трехзамещенный ортофосфат кальция является желательной фазой, поскольку является более растворимым по сравнению с ГА, вследствие чего обеспечивает повышение биоактивности керамики. Причем количество  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  закономерно увеличивается с повышением температуры обжига.

С помощью электронной микроскопии (JSM-5610 LV с системой EDX JED-2201 JEOL, Япония) установлено, что материал, полученный при соотношении ГА : желатин – 3 : 1 и обожженный при температуре 1200 °С, характеризуется присутствием значительного количества пор различной конфигурации, размер которых составляет от 2 до 13 мкм (рисунок 1). Кристаллическая фаза представлена зернами произвольной формы, средний размер которых равен 2–5 мкм.



**Рисунок 1 - Электронно-микроскопические снимки биоматериала, полученного при соотношении ГА : желатин – 3 : 1 ( $T_{\text{обж}} - 1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ )**

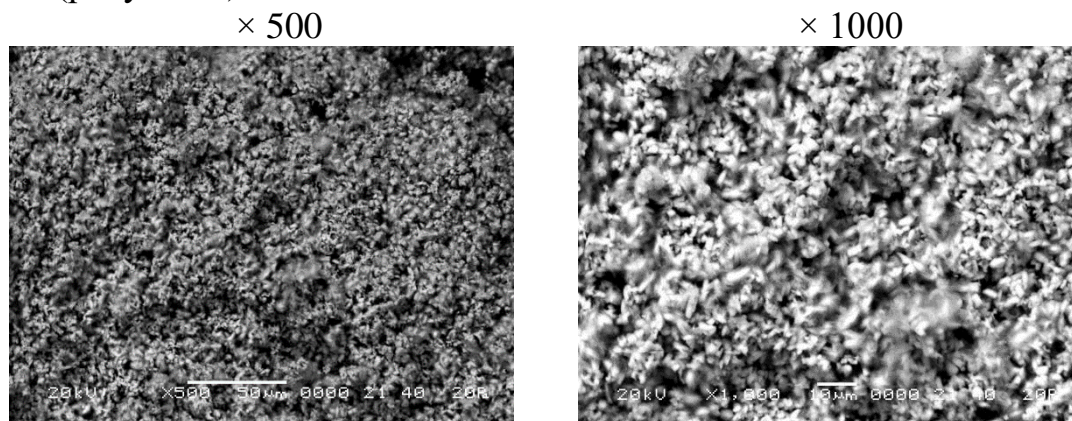
На втором этапе исследования в качестве связующей добавки для литья изделий использовался агар-агар. Синтез образцов ГА-керамики проводилось аналогичным способом. Соотношение ГА : агар-агар в приготовленных суспензиях составляло 5,7 : 1; 8,6 : 1; 11,4 : 1; 14,3 : 1 и 17,1 : 1. Текучесть суспензий – 4–26 с.

Пористой, хорошо спеченной структурой обладают только образцы, синтезированные из суспензии с соотношением ГА : агар-агар – 17,1 : 1. Остальные изделия рассыпались при соприкосновении ввиду низкой механической прочности.

Значения водопоглощения образцов ГА-керамики находятся в пределах 54,2–76,0 %, открытой пористости – 58,3–67,0 %, кажущейся плотности – 883–1066 кг/м<sup>3</sup>, механической прочности при сжатии – 1,1–3,0 МПа.

Фазовый состав образцов биокерамики, полученных при соотношении ГА : агар-агар – 17,1 : 1, также представлен гидроксипатитом  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$  и трикальциевым фосфатом  $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Их струк-

тура высокопористая. Размер пор находится в пределах от 3 до 150 мкм (рисунок 2).



**Рисунок 2 - Электронно-микроскопические снимки биоматериала с соотношением ГА : агар-агар – 17,1 : 1 ( $T_{обж} - 1200^{\circ}C$ )**

Таким образом, в результате проведенных исследований для литья ГА-керамики в качестве связующего рекомендуется использовать агар-агар, оптимальное соотношение ГА : агар-агар в суспензии – 17,1 : 1.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Скрипова, П. Н. Гелевое литье керамических материалов / П. Н. Скрипова, Л. Д. Сиротенко // Вестник ПНИПУ. Машиностроение, материаловедение. – 2011. – № 1. – С. 117–119.
- 2 Гелеобразование в желатине и многокомпонентных системах на ее основе / В.Н. Измайлова [и др.] // Высокомолекулярные соединения. Серия С. – 2004. – Т. 4. – № 12. – С. 2216–2240.
- 3 Influence of the extraction process on the rheological and structural properties of agars / A. M. Sousa [et al.] / Carbohydrate Polymers. – 2013. – Vol. 96. – Iss. 1. – P. 163–171.
- 4 Шипунов, Б. Особенности реологии растворов агар-агара / Б. Шипунов // Химия растительного сырья. – 2018. – № 1. – С. 53–60.
- 5 Максимова, О. А. Определение динамики гелеобразования агар-агара / О. А. Максимова, В. В. Митин // Пищевая промышленность. – 2013. – № 7. – С. 45.
- 6 Синтез гидроксиапатита для биоактивных материалов / Н. Е. Торопков [и др.] // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13–15 октября 2016 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 130–134.
- 7 Современные биокерамические материалы / В. И. Путляев [и др.] // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8. – № 1. – С. 44–50.

А. Г. Губская, зав. лабор., канд. техн. наук;  
Т. А. Вашкевич, зав. сектором; Н. И. Ушакова, вед. инж.  
(ГП «Институт НИИСМ», г. Минск)

## **РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЗАЩИТЫ ОТ РАДОНА В ЗДАНИЯХ**

Интенсификация развития промышленности, происходившая во второй половине XX столетия, имеет, к сожалению, ряд неблагоприятных последствий, приводящих к ухудшению условий существования человека. Одним из таких отрицательных экологических последствий явилось увеличение радиационного фона, создаваемого, в основном, природными источниками излучения, в котором до 50 % обусловлено радоном и дочерними продуктами его распада. Таким образом, решение проблем по обеспечению радиационной безопасности очевидно.

Государственным предприятием «Институт НИИСМ», где действует базовая лаборатория радиационного контроля Министерства архитектуры и строительства, на протяжении ряда лет проводятся исследования, включающие разработку ТНПА, по обеспечению радиационной безопасности в строительном комплексе республики. Основными из них являются исследования по разработке мер защиты от радона на стадии проектирования зданий и сооружений.

По результатам исследований установлено, что защитные материалы с низкой радонопроницаемостью должны иметь высокую плотность и низкие значения удельной эффективной активности естественных радионуклидов.

По уменьшению эффективности радонозащиты строительные материалы располагаются в следующем порядке: рулонные гидроизоляционные материалы > гипсокартонные листы > полимерные пленочные материалы > лакокрасочные покрытия > покрытия из масляной краски.

Установлено, что использование радонозащитных материалов позволяет снизить плотность потока радона в 1,5 – 4,0 раза.

Совместно с ОАО «Белгипс» проведены исследования, позволившие разработать состав гипсокартона для защиты от радона в помещениях. Состав гипсокартона защищен патентом Республики Беларусь №21497 и принят к выпуску на ОАО «Белгипс».

УДК 666.9

А. Г. Губская, зав. лабор., канд. техн. наук; Т. В. Воловик, инж.;

А. П. Гапотченко, вед. инж. (ГП «Институт НИИСМ», г. Минск);

С. А. Ярошук, директор (ООО «ФОДИС», г. Минск)

## **НОВОЕ РЕШЕНИЕ УДАЛЕНИЯ ВЫСОЛОВ С ПОВЕРХНОСТИ НАТУРАЛЬНОГО КАМНЯ**

Отделка из натурального камня придает фасадам зданий и окружающей территории богатый, представительный внешний вид, который не теряет своего великолепия с течением времени. Единственное, что может испортить облицовку – это высолы. Белые пятна и разводы представляют собой отложения водорастворимых солей, которые остаются на поверхности после испарения влаги. В высолах определяются кальциевые, сульфатные, карбонатные, калиевые соли, хлориды и оксиды металлов, другие соединения. Многие из них невозможно удалить водой. Белые пятна появляются снова и снова.

Для удаления высолов с поверхности натурального камня предлагают использовать как механические, так и химические способы очистки. Однако использование некоторых видов очистителей может нанести вред не только поверхности камня, но и его физико-механическим свойствам.

Государственным предприятием «Институт НИИСМ» были проведены исследования по определению коррозионной (химической) стойкости гранита Мансуровский к воздействию очистителей белорусской торговой марки «Fodis». По результатам испытаний установлено отсутствие потерь массы за период испытаний 30/45 суток и подтверждено 100 % удаление высолов.

Таким образом, очистители Fodis «ПРЕМИУМ» и Fodis «СУПЕР-КОМПОНЕНТ» могут без ограничений применяться для очистки поверхностей из природного камня (в т.ч., мрамора и гранита).

Очистители «Fodis» показали высокую эффективность и положительный результат при очистке элементов колонн здания Дворца Республики, а также Монумента Победы в г. Минске.

Г. С. Гарнашевич, зав. сектором, канд. техн. наук;  
А. Г. Губская, зав. лабор, канд. техн. наук  
(ГП «Институт НИИСМ», г. Минск)

## **ОТДЕЛОЧНО-ЗАЩИТНЫЕ ПОКРЫТИЯ И ИХ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

При выборе защитно-отделочного покрытия для объектов различного функционального назначения необходимо учитывать изменение их тепловлажностного режима при воздействии основных атмосферных факторов. Это обуславливает необходимость ужесточения требований к их эксплуатационным свойствам.

Одним из основных теплофизических показателей любого отделочного покрытия является паропроницаемость, недостаточный учет величины которой при проектировании, в абсолютном большинстве становится основной причиной различного рода разрушений.

Анализ дефектов, возникающих в процессе эксплуатации наружных ограждающих конструкций типа: штукатурный слой – фасадное покрытие показал, что наиболее распространенным дефектом является трещинообразование в виде сетки трещин по защитно-декоративному покрытию, а также отслаивание защитно-декоративного покрытия в абсолютном большинстве со слоем основы.

Экспериментальные данные показывают, что устранить дефекты, возникающие в процессе эксплуатации ограждающих конструкций, только за счет использования защитно-декоративных покрытий в виде толстослойных или тонкослойных штукатурок с паропроницаемостью близкой к паропроницаемости материала стенового ограждения не представляется возможным. Применение фасадного покрытия с повышенной паропроницаемостью позволит исключить необходимость нормирования влагосодержания ограждающих конструкций перед началом отделочных работ, повысить долговечность, а также обеспечить требуемый тепловлажностный режим ограждающих конструкций.

Разработка такого покрытия является целью исследований, проводимых в настоящее время в Государственном предприятии «Институт НИИСМ».

УДК 666.972.124; 691.316

А. С. Жаврид, зав. лабор., канд. хим. наук;  
К. С. Сенатова, вед. инж.;  
Л. П. Олецкая, вед. инж.  
(ГП «Институт НИИСМ», г. Минск)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИНЕРАЛОВАТНЫХ ОТХОДОВ В ТЕХНОЛОГИИ ПРОИЗВОДСТВА АВТОКЛАВНОГО ЯЧЕИСТОГО БЕТОНА И СИЛИКАТНОГО КИРПИЧА**

При производстве минераловатных изделий на ОАО «Гомельстройматериалы» в процессе формования минераловатного ковра образуется порядка 1400 т отходов в месяц, значительная часть из которых вывозится на захоронение на свалки. Данные отходы представляют собой упавшие с вращающегося вала волокна, их слипшиеся конгломераты и корольки. Часть из этих отходов брикетирована и возвращается назад в производственный цикл, однако данная технология не позволяет перерабатывать все количество образующихся отходов, вследствие чего предприятие несет большие затраты на их утилизацию.

В данной работе была изучена возможность использования отходов минераловатного производства ОАО «Гомельстройматериалы» на имеющихся на предприятии производствах ячеистого бетона и силикатного кирпича. В результате проведенных в Государственном предприятии «Институт НИИСМ» лабораторных исследований и опытно-промышленных испытаний на ОАО «Гомельстройматериалы» были отработаны количество и способы введения минераловатных отходов в технологический процесс производства ячеистого бетона и силикатного кирпича.

Было установлено, что введение минераловатных отходов позволяет увеличить прочность на сжатие ячеистого бетона на 15,8-26,3%, а прочность при изгибе силикатного кирпича на 8,6-17,3%. Свойства полученных образцов соответствуют существующим стандартам на данные виды продукции. При этом не требуются дополнительные затраты на дооснащение или модернизацию существующего оборудования.

В целом показано, что использование минераловатных отходов в производстве ячеистого бетона и силикатного кирпича позволяет не только снизить экологическую нагрузку и экономить материальные ресурсы за счет снижения расходов на исходные материалы и захоронение отходов, но и получить продукцию более высокого качества.

Ф. И. Абдиева, магистрант;  
З. А. Бабаханова, проф., д-р техн. наук  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ УЛЬТРАЗВУКА НА ПРОЦЕССЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАСС**

Ультразвук является очень эффективным методом обработки при получении микро- и наноразмерных материалов. При обработке наночастиц ультразвуком происходит разрушение агломератов, дегазация, деагломерация, дезагрегация частиц.

Техническая целесообразность использования процессов в ультразвуковых полях часто определяется высокой эффективностью процессов. Волны с частотой колебаний свыше 20 кГц называют ультразвуком. Наиболее интересно воздействие ультразвуковых колебаний на жидкости и твердые тела. При распространении волн в исследуемых средах их действие зависит от интенсивности колебаний и свойств самой среды. Принцип действия ультразвукового воздействия заключается в том, что когда ультразвук распространяет ударную волну сжатия, ослабленные волны индуцируют в молекулах среды, через которую она проходит. Производство этих ударных волн способствует «срезанию» отдельных наночастиц, расположенных на внешней части пучков наночастиц, или агломератов, и, таким образом, в результате происходит выделение индивидуальных наночастиц из пучков. Стандартные лабораторные ультразвуковые генераторы (на водяной бане) работают на 20-23 кГц с мощностью менее 100 Вт.

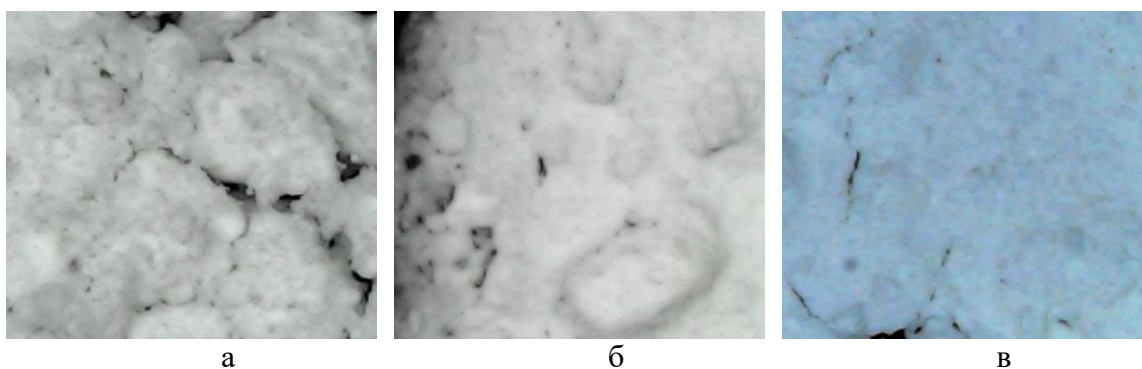
Целью данного исследования являлось изучение воздействия ультразвукового воздействия на степень измельчения сырьевых материалов и процессы подготовки сырьевых масс в технологии производства технической керамики. В частности, изучалось воздействие ультразвукового излучения при комнатной температуре и мощности воздействия 50 Вт на исходные материалы для получения корундовой керамики - глинозёмсодержащий отход Шуртанского газо-химического комплекса (ШГХК), талько-магнезит Зинельбулакского месторождения в водной среде.

Глинозёмсодержащий отход ШГХК с содержанием более 88 мас.%  $Al_2O_3$ , используется в технологическом процессе полимеризации полиэтилена в качестве носителя катализатора и после потери эффективности превращается в отход. Время обработки керамических суспензий составляло 10 мин. После воздействия ультразвука суспензии были высушены в сушильном шкафу в течение 2 ч при 120°C. Из-



менения размеров частиц керамической массы после ультразвуковой обработки проводились визуально и с помощью оптического микроскопа МОТІС (рис. 1, 2).

На рис. 1 представлены микрофотографии керамической массы № 1, приготовленной с использованием глинозёмсодержащего отхода ШГХК и обожженного при 1000 °С талько-магнезита Зинельбулакского месторождения до и после сушки в термошкафу, а также после воздействия ультразвука. Видно, что после ультразвуковой обработки материалов происходит разрушение агломератов и крупных частиц в массах не обнаруживается. Таким образом, можно предположить, что ультразвуковое воздействие на минеральные частицы является весьма эффективным методом для разрушения агломератов и будет способствовать лучшему спеканию керамических масс.

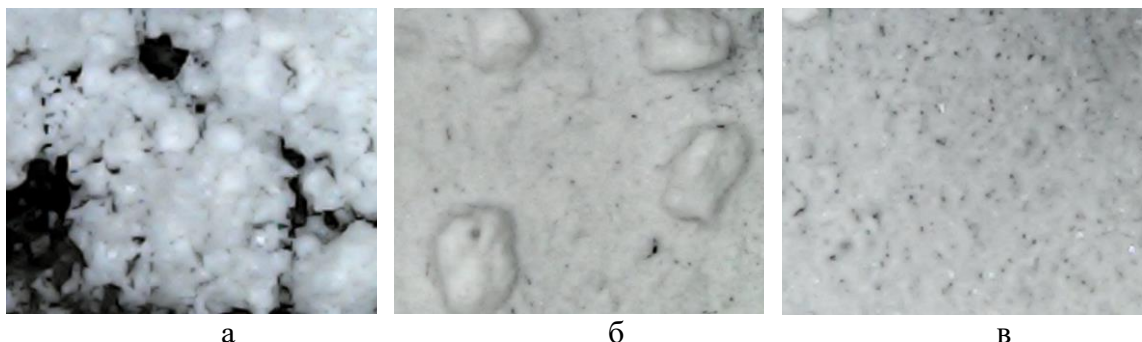


**Рисунок 1 - Микроснимки керамической массы №1 до воздействия ультразвука (а), после приготовления суспензии и высушивания (б); после воздействия ультразвука (в). Увеличение ×500.**

На рис. 2 представлены результаты обработки ультразвуком керамической массы № 2, приготовленной на основе глинозёмсодержащего отхода ШГХК и необожженного Зинельбулакского талько-магнезита.

Сравнительный анализ микроснимков показал, что в случае приготовления керамической массы № 1 на основе обожженных глинозёмсодержащего отхода и талько-магнезита полученная керамическая суспензия отличается наличием крупных агрегатов и агломератов. Однако воздействие ультразвука позволяет уменьшить размеры агрегатов (рис. 1, в). При использовании глинозёмсодержащего отхода и необожженного талько-магнезита полученная керамическая суспензия № 2 отличается более мелкими размерами конгломератов (рис. 2, а) и после обработки ультразвуком получается однородная ультрадисперсная керамическая масса (рис. 2, в). Оптимальные результаты были получены при воздействии ультразвука на массу № 2. Некоторая

агломерация массы, на рис. 2, б связана с тем, что при высушивании происходит агрегация и агломерация, однако рельеф полученный суспензии ровный и гладкий.



**Рисунок 2 - Микроснимки керамической массы № 2 до воздействия ультразвука (а), после приготовления суспензии и высушивания (б); после воздействия ультразвука (в). Увеличение  $\times 500$ .**

Таким образом, ультразвуковое воздействие на керамические массы является весьма эффективным методом для разрушения агломератов и получения однородных ультрадисперсных масс. Получение ультрадисперсных частиц различных керамических веществ является наиболее востребованным на сегодняшний день: доля керамики в мировом обороте составляет более 80%. Однако увеличению объемов производства ультрадисперсных частиц препятствует малая изученность свойств ультрадисперсных частиц и отсутствие относительно дешевого способа их производства.

Образцы технической керамики, приготовленные на основе суспензий обжигались в силитовой печи при 1450 °С в течении 2 ч. Изучение микроструктуры синтезированных материалов методом сканирующей электронной микроскопии, показало, что они состоят из микрочастиц корунда, шпинели и алюмосиликатной связки. Поры в образцах в основном изолированные, округлые, размером от 10 до 50  $\mu\text{m}$ . Приготовленные с использованием ультразвукового воздействия керамические образцы отличались более высокой плотностью, а также низкими значениями водопоглощения и открытой пористости. Это свидетельствует об образовании более плотной и мелкокристаллической структуры, что способствует повышению механических свойств синтезируемых материалов: прочность на сжатие образцов составила от 100 до 120 МПа.

Г. А. Тохтахунова, доц., канд. техн. наук;  
А. М. Нурмухамедов, канд. техн. наук  
(ТХТИ, г. Ташкент)

## **ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ ГИДРАТИРОВАННОГО БЕЛИТОВОГО ВЯЖУЩЕГО**

Во всех отраслях производства внедрение новых материало- и энергосберегающих технологических процессов имеет большое значение. Это касается и промышленности строительных материалов, в частности, производство цемента. Цемент принадлежит к тем немногим важнейшим видам продукции народного хозяйства, от которого зависит экономический потенциал страны. Основными факторами роста производительности труда в цементной промышленности являются: повышение технического уровня производства на базе совершенствования технологических процессов; полноценное использование сырья, материалов, топлива и энергии; интенсификация технологического процесса.

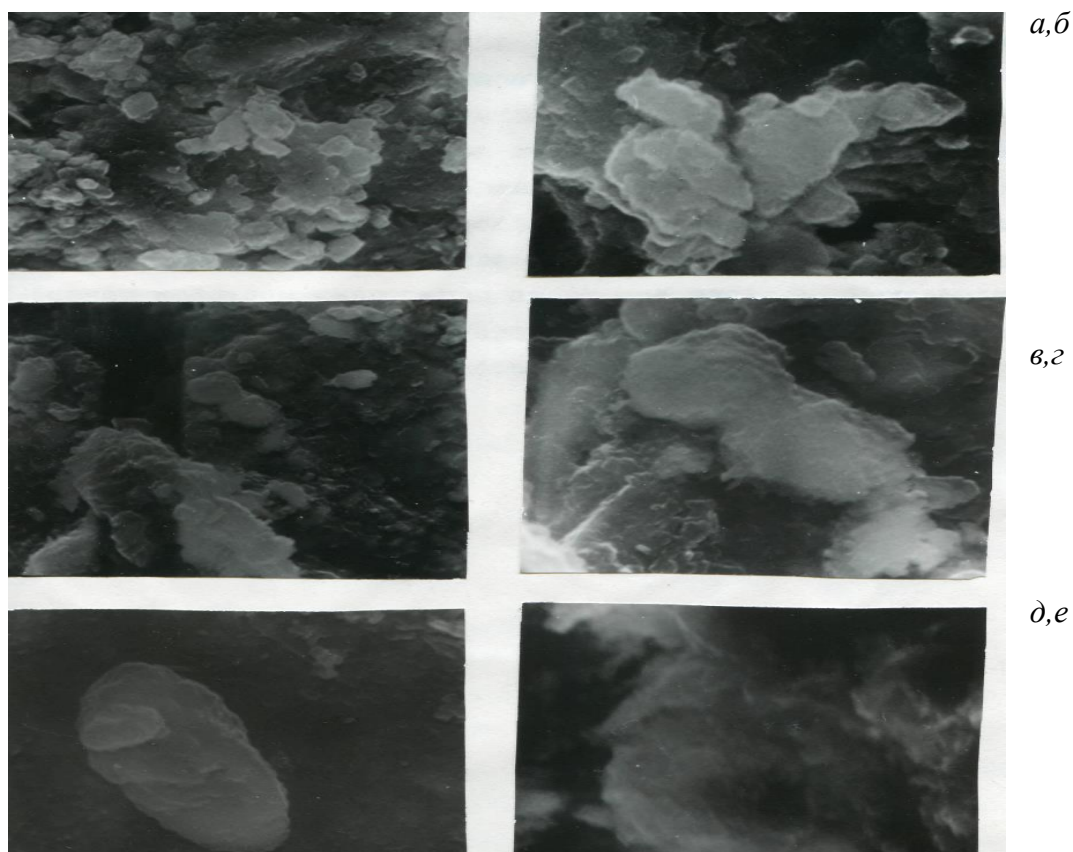
Мировой уровень производства цемента постоянно растет, и это требует большого количества затрат условного топлива. И решение вопроса снижения энергоемкости цементного производства при сохранении высокого качества цемента вызывает интерес во всем мире.

Сбережение энергии может быть достигнуто за счет снижения коэффициента насыщения клинкера, а также за счет получения двухкальциевого силиката при более низких температурах, чем клинкер со значительным содержанием трехкальциевого силиката. С этой точки зрения переход на выпуск белитовых клинкеров - это наиболее перспективный и эффективный путь развития производства портландцементов. Однако широкому использованию белитовых цементов препятствует параллельное снижение величины коэффициента насыщения, уменьшение скорости набора прочности в ранние сроки твердения. Следовательно, решение проблемы снижения энергоемкости цементного производства за счет изменения минералогического состава клинкера связано с необходимостью активизации процесса твердения белитовых цементов, например, введением в сырьевые смеси легирующих примесей.

Для определения влияния легирующих добавок на гидратирующие свойства белита прежде всего методом растровой микроскопии, была изучена микро- и макроструктура самого белитового клинкера. Установлено, что микроструктура представлена плотными зернами округлой формы, поверхность разделена на крупные, разного размера

ячейки-блоки дендриды, пересекающиеся и параллельные плоскости, которые характерны минералу двухкальциевому силикату -  $2\text{Ca}\cdot\text{SiO}_2$ . Плотные зерна двух кальциевого силиката спаяны иголками, длинными пластинками с распушенными краями – волластонитом. Таким образом, можно утверждать, что, белитовый клинкер представлен двухкальциевым и монокальциевым силикатами, спаянные неразложившимся сульфатом кальция.

В качестве легирующей добавки - активатора твердения - был выбран  $\text{CaCl}_2$ . Известно, что на гидратацию портландцемента положительное влияние оказывает хлорид кальция. Его вводили в количестве 1%. После выдержки белитового клинкера в течение 1, 3, 7, 28 суток и 3 месяца были изучены его макро- и микроструктура. В результате установлено, что структура образца белитового вяжущего с добавкой  $\text{CaCl}_2$  гидратированного 1 сутки, близка структуре белитового вяжущего без добавки  $\text{CaCl}_2$  гидратированного 7 суток. Полученные результаты представлены на рис. 1.



**Рисунок 1 - Микрофотографии образцов белитового вяжущего состава 70/30 с добавкой 1%  $\text{CaCl}_2$ : а-1 сут.; б-3 сут.; в-7 сут. (x2000; г-1сут.; д-3 сут.; е-28 сут. (x8000)**

Из рисунка отчетливо видны гладкие поверхности, тончайшие, параллельно упакованные ромбические пластинки со ступенчатым сколом краёв. При большем увеличении 2000 и 8000 раз различимы свернутые в трубочки волокна тоберморита. На образцах 7 суточного твердения (рис. 1 в) различимы уже отдельные шароподобные образования и кратеры, характерные для гелевой фазы гидросиликата кальция CSH. Структура образцов 28 суточного и 3 месячного твердения близка к структуре образца белитового вяжущего без добавки  $\text{CaCl}_2$  в те же сроки твердения.

В момент затворения белитового вяжущего водой под оптическим микроскопом наблюдались составляющие вяжущего минерала с характерными показателями светопреломления: белит-  $N_q = 1,735$ ;  $N_p = 1,717$ ; алит -  $N_q = 1,726$ ;  $N_p = 1,718$ ; трехкальциевый алюминат -  $N_q = 1,652$ ;  $N_p = 1,617$ ; сульфат кальция -  $N_q = 1,560$ ;  $N_p = 1,507$ . После затворения оптическому анализу были подвергнуты образцы 1, 3, 7, и 28 суточного и 3 месячного твердения. В этом случае просматриваются минералы с показателями светопреломления, соответствующими гидроксиду кальция, тобермориту и этtringиту. С увеличением сроков хранения до 28 суток появляются характерные показатели тоберморитового геля.

В результате изучения процессов гидратации белитового вяжущего установлено, что в ранние сроки образуется гидроксид кальция, этtringид и тоберморит  $11A^0$ . Процесс гидратации силикатов кальция интенсифицируется на 28 сутки и далее. В результате образуется гелевая фаза тоберморита CSH. Она представлена зернами, переплетением игольчатых и волокнистых кристаллов, способствующих росту прочности белитового вяжущего. Добавка активатора твердения – хлорида кальция, ускоряет процесс гидратации силикатов кальция. Гидросиликатный гель тоберморита образуется уже через 7 суток твердения и, как следствие, ускоряется набор прочности белитового вяжущего.

Таким образом, оптимальным является введение до 1%  $\text{CaCl}_2$ , большее его количество приводит к снижению активности белитовых вяжущих [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тохтахунова Г.А. Диоксид серы, белитовый клинкер с  $\text{KH} \approx 0,7$  и вяжущие на его основе: автореф... дис. кан. тех. наук. – Ташкент, 1994. – 21 с.
2. Пашенко А.А., Мясникова Е.А., Шевченко В.А.: Белитовые цементы повышенной активности // Извес. Сев.-Кавк. научн. центра высш. шк. техн. наук. – 1986 – №4 – С. 63-67.

Д. И. Алимджанова, доц., канд. хим. наук;  
У. А. Кодирова, магистрант  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **ЦВЕТНЫЕ МАССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОХУДОЖЕСТВЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ ТОНКОЙ КЕРАМИКИ**

Основными способами декорирования изделий тонкой керамики являются окрашивание керамической массы и ангобирование, украшение цветными глазурями и декорирование керамическими красками. Окрашивание керамической массы позволяет изменять в заданном направлении природный цвет керамического материала путём тесного смешивания массы с соответствующими красителями и может быть применено в технологии производства изделий художественно-декоративного фарфора.

Нами были изучены возможности получения цветных керамических масс с различными цветовыми оттенками на основе разработанного состава фарфоровой массы из нетрадиционного сырья и керамических пигментов. Цветные керамические массы были получены путем введения в состав масс соответствующих керамических пигментов в процессе их совместного измельчения и приготовления опытных масс в лабораторных шаровых мельницах мокрым способом. Были использованы керамические пигменты зеленого, синего и бирюзового цветов, полученные по принципу изоморфных замещений атомов переходных элементов в структуре анортита, поскольку данный минерал представляет практический и научный интерес как матрица при использовании замещения атомов Са и Si на Al и переходные d-элементы, для которых характерна не полностью завершенная электронная оболочка, обладающая высокой поляризационной способностью [1].

Для получения фарфора были использованы первичный Ангреский каолин марки АКС-30, Ингичкинский полевой шпат, кварц-пирофиллитовая порода Байнаксайского месторождения и Навоинский бентонит. В опытных массах кварц-пирофиллитовая порода заменяла полностью кварц и частично каолин [2]. Эталонной массой для сравнения полученных данных служила производственная масса ДП «ОНИКС-ФАРФОР».

По всем свойствам оптимальная фарфоровая масса, обожженная при 1300°C отвечает требованиям ГОСТ 28390. Следует отметить достаточно высокую механическую прочность при изгибе (96,0 МПа)

и термическую стойкость (195°C) образцов, обожженных при температуре 1300°C. Белизна при этом составляет 62%. На дифрактограмме спека образцов из оптимальной массы после обжига при температуре 1300°C наблюдаются рефлексы, характерные для кварца, муллита и кристобалита. По данным петрографического исследования масса характеризуется наличием большого количества кристаллов остаточного кварца с размером зерен 30-40 мкм. Их содержание достигает 25 %. Процесс растворения кварцевых зерен выражается в виде каймы размером 4-5 мкм. Тонкокристаллическая часть и спутанно-волоконистые выделения возникают на местах псевдоморфоз по пирофиллиту, где обнаруживаются локальные участки в виде окружностей, заполненных волокнистыми структурными элементами. Общее количество стекломуллитовой части составляет 65-70%. На электронно-микроскопических снимках по всей поверхности скола наблюдается образование игольчатых кристаллов муллита. Видны кристаллы кварца на стадии растворения с реакционной каймой 2-3 мкм, результатом разрушения крупных кристаллов являются участки из муллитовых игольчатых образований.

Пигменты были синтезированы на основе соединений красящих оксидов (хрома, кобальта и никеля), природных сырьевых материалов, таких как Майский кварцевый песок и Самаркандский мел, а также глиноземсодержащего отхода Шуртанского газохимического комплекса [3].

Для получения цветных масс за основу была взята фарфоровая масса оптимального состава, поскольку она после обжига при 1300°C обладала наиболее высокими технологическими показателями. Количество вводимых пигментов варьировалось от 7 % до 20 % от веса воздушно сухой массы в зависимости от желаемого цветового эффекта и оттенка массы после обжига. При этом было изучено влияние вводимых в состав масс керамических пигментов на керамико-технологические и физико-механические показатели обожженных масс до и после обжига. В качестве основных оценочных показателей цветных масс рассматривались их цветовые координаты, пластичность масс до обжига, водопоглощение и механическая прочность при изгибе обожженных масс.

Цветные фарфоровые массы после обжига при 1300°C обладали равномерной палитрой цвета, хорошим декоративным эффектом и достаточной интенсивностью тона, имели устойчивые зеленые, голубые, синие, бирюзовые и фиолетово-сиреневые цвета или оттенки без признаков стирания и появления цветового рельефа на поверхности образцов. На четкое выявление хромофорных эффектов при этом,

возможно, существенное влияние оказала относительно высокая температура обжига фарфора. Цветовые характеристики масс заметно менялись при увеличении или уменьшении количества вводимых керамических пигментов, однако, цветовой эффект масс всегда был позитивным, ярким и сочным, кроме случая когда при увеличении содержания хромсодержащего пигмента окраска фарфора теряла яркость, но оставалась насыщенной. При глазуровании цветных масс качество декора заметно увеличивалось, выявление хромофорных оттенков и цветов протекало с большей интенсивностью. Значения коэффициентов отражения цветных фарфоровых образцов мало отличаются от таковых для керамических пигментов, что свидетельствует о сохранении их насыщенного тона в составе фарфора. Существенные изменения в характере спектральных кривых наблюдаются лишь в случае введения хромсодержащего пигмента, где исчезает свойственная для зеленого цвета доминирующая волна в районе 530-550 нм и кривые приобретают прямолинейный характер.

По керамико-технологическим и физико-механическим показателям цветные фарфоровые массы также полностью отвечают требованиям ГОСТ 28390 и по своим свойствам не уступают обычным фарфоровым массам хозяйственного назначения.

Окрашивание фарфоровых масс в желаемые оттенки и цвета позволяет применять метод украшения цветными массами в качестве одного из методов декорирования фарфоровых изделий, скрыть низкую белизну фарфора художественного назначения, полученного на основе местных сырьевых материалов.

Разработанная технология получения цветных фарфоровых масс была опробована в полупромышленных условиях ДП «ОНИКС-ФАРФОР» на стадии декорирования высокохудожественных изделий методом лепки.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Масленникова Г.Н. Керамические пигменты / Г.Н. Масленникова, И.В.Пищ. -М.: РИФ Стройматериалы, 2009. - 240с.
2. Алимджанова Д.И. Влияние кварц-пиррофиллитового сырья на формирование структуры фарфора / Д.И.Алимджанова, А.А. Исматов, М.М.Ганиева // М.:Стекло и керамика .-1999. -№2.-С.24-26
3. Патент Республики Узбекистан №С03С1/04, 19.09.2017. Кадирова Д.С., Алимджанова Д.И. Керамический пигмент зеленого цвета // Патент Республики Узбекистана №IAP20140408,2014. Бюл.14068



УДК 541.123.5

А. Х. Бобоев, О. Х. Каримов, Х. Ч. Мирзакулов, И. И. Усманов  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗЕРИТА КОНВЕРСИЕЙ ХЛОРИДА КАЛИЯ СУЛЬФАТОМ НАТРИЯ

Узбекистан располагает мощной индустрией производства минеральных удобрений. Выпускаются азотные, фосфорные, калийные и комплексные удобрения. Азотные удобрения представлены аммиачной селитрой, карбамидом, карбамидо-аммиачной селитрой (КАС), жидкими азотно-кальциевыми удобрениями (ЖАКУ). Калийные удобрения представлены хлористым калием, выпускается большой ассортимент фосфорсодержащих удобрений - аммофос, супрефос, аммоний сульфат-фосфат, PS-Agro, простой и обогащенный суперфосфаты.

Одним из востребованных видов калийных удобрений для тепличных хозяйств и капельного орошения является сульфат калия. Однако до настоящего времени в Узбекистане не разработаны приемлемые технологии получения сульфата калия из приведенных местных сырьевых ресурсов

Исходя из этого, для Республики актуальной задачей является разработка непрерывной технологии получения сульфата калия конверсией хлористого калия сульфатом натрия.

Исследования по конверсии хлорида калия сульфатом натрия проводили с использованием флотационного хлорида калия АО «Дехканабадский калийный завод» состава (масс. %): KCl - 95,3; NaCl - 2,97; н.о. - 1,1; H<sub>2</sub>O - 0,43 и мирабилита Тумрюкского месторождения состава (масс. %): Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 44,8; MgSO<sub>4</sub> - 0,72; CaSO<sub>4</sub> - 2,50; NaCl - 0,3; н.о. - 0,7.

Природный мирабилит предварительно очищали от нерастворимых примесей путем растворения в воде при Т:Ж=1:2,7 и последующей фильтрацией

Для получения глазерита в очищенный от нерастворимых примесей раствор природного мирабилита вводили кристаллический флотационный хлорид калия до мольного соотношения KCl:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 1:(0,8-1,4) при температуре 50°C. Продолжительности процесса конверсии 60 мин. Полученные данные приведены в таблице 1.

Как видно из таблицы с увеличением мольного соотношения KCl:Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с 1:0,8 до 1:1,4 содержание в твердой фазе Na<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>O повышается, K<sub>2</sub>O и ионов хлора снижается, а ионов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> сохраняется на уровне 50,10-51,60 %. Содержание Na<sub>2</sub>O повышается с 8,52 % до

11,68 %, тогда как содержание  $K_2O$  снижается с 41,61 % до 36,78 %, хлора с 4,13 % до 3,28%. Влажность твердой фазы повышается с 4,90 % до 6,16%.

**Таблица 1 - Влияние мольного соотношения  $KCl:Na_2SO_4$  на химический состав твердой фазы (глазерита)**

Мольное соотношение $KCl : Na_2SO_4$	Химический состав твердой фазы, мас. %				
	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_4$	Cl	$H_2O$
1:0,8	41,61	8,52	50,10	4,13	4,90
1:1,0	40,10	9,56	50,61	3,80	5,23
1:1,2	38,32	10,57	51,10	3,55	5,83
1:1,4	36,78	11,68	51,60	3,28	6,16

Влияние Т:Ж на процесс конверсии хлорида калия сульфатом натрия проводили при мольном соотношении  $KCl:Na_2SO_4 = 1:1$ , температуре  $50^\circ C$  и продолжительности процесса 60 мин. Полученные результаты приведены в таблице 2.

**Таблица 2 - Влияние Т:Ж на химический состав твердой фазы (глазерита)**

Т:Ж	Химический состав твердой фазы, масс. %				
	$K_2O$	$Na_2O$	$SO_4$	Cl	$H_2O$
1:08	38,08	10,31	49,10	4,24	7,40
1:1,0	40,1	9,56	50,61	3,80	5,23
1:1,5	41,9	7,41	50,84	2,64	6,14
1:2,0	42,40	7,00	50,90	2,60	6,14

С увеличением жидкой фазы (Т:Ж) в составе твердой фазы повышается содержание  $K_2O$ , снижается содержание  $Na_2O$ , ионов хлора, влаги. Так при Т:Ж = 1:0,8 содержание  $K_2O$  составляет 38,08 %, а при Т:Ж=1:2,0 - 42,40 %, в то время как содержание  $Na_2O$  снижается с 10,31 % до 7,00 %, ионов хлора с 4,24 % до 2,60 %, влаги с 7,40 % до 6,14 %. Содержание ионов  $SO_4^{2-}$  находится в пределах 49,10-50,90 %. Следовательно для получения более чистого глазерита необходимо поддерживать более высокое соотношение Т:Ж.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения глазерита на основе насыщенного раствора сульфата натрия из мирабилита Тумрюкского месторождения и флотационного хлористого калия из сильвинитов Тюбегатана.

О.А. Михлиев, Р.Р. Тожиев,  
О.С. Бобокулова, Х.Ч. Мирзакулов  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССА ПЕРЕРАБОТКИ ДОЛОМИТА НА ГИДРОКСИД МАГНИЯ И АММИАЧНО-КАЛЬЦИЕВУЮ СЕЛИТРУ**

Производство магния и его соединений с каждым годом растет, расширяются и области их применения. Главными потребителями соединений магния являются производство огнеупоров, строительная, металлургическая, химическая промышленности и другие отрасли. Кроме этого, соединения магния используются в сельском хозяйстве, медицине, в качестве наполнителей в производстве пластических масс, антигололедного и пылеподавляющего средств.

Потребность Республики в соединениях магния огромна, носит межотраслевой характер и удовлетворяется только за счет импорта, что связано с затратами валюты. Только для производства дефолиантов закупается около 20 тыс. т бишофита (хлористого магния).

В Республике имеются природные ресурсы в виде рапы озер Караумбет и Барсакельмес, сухих смешанных солей озера Караумбет, доломитов для производства гидроксида и солей магния.

Наиболее приемлемыми источниками сырья для производства магния и его солей могут служить месторождения Дехканабадского, Шурсуйского, Чустского доломитов, содержащие до 25% карбоната магния.

Каждое месторождение характеризуется специфическим химическим, минералогическим составом. Для этого для каждого месторождения необходимо разработать свою технологию, обеспечивающую экономическую рентабельность с учётом минералогического состава сырья. Приемлемая технология производства магния и его солей из отечественного сырья - доломита еще не разработана.

Поэтому исследования, направленные на разработку технологии переработки местных доломитов на гидроксид и соли магния, являются очень актуальными и востребованными.

При кислотной переработке доломитов с выделением гидроксида магния образуются многотоннажные жидкие и твердые отходы, что экономически себя не оправдывает.

В связи с особенностью химического состава доломита получение гидроксида магния целесообразно проводить по схеме, преду-

смагивающей азотнокислотное разложение доломита. В этом случае азотнокислые растворы, после отделения гидроксида магния, можно использовать для получения жидких азотнокальциевых и комплексных удобрений, эффективных для засоленных почв, а также аммиачно-кальциевой селитры.

Подробно изучены и установлены оптимальные технологические параметры разложения доломита Дехканабадского месторождения азотной кислотой, аммонизации осветленной азотнокислотной вытяжки и отделения гидроксида магния. Маточные растворы, после отделения гидроксида магния, содержат 13-15% азота в нитратной и аммонийной формах и имеют рН 11. Путем введения полученных азотнокальциевых, а также азотно-кальциево-магниевых растворов в плав аммиачной селитры можно получить аммиачно-кальциевую селитру.

В качестве добавки к плаву аммиачной селитры использовали растворы, содержащие 12,32% нитрата магния, 18,33% нитрата кальция и 14,22% нитрата аммония, полученные разложением доломита при норме азотной кислоты 110% от стехиометрии и нейтрализованные до рН=8 и растворы, содержащие 0,63% нитрата магния, 17,84% нитрата кальция и 26,67% нитрата аммония с рН=11.

Для установления состава АКС, полученной смешением плавов аммиачной селитры и продуктов разложения доломита были приготовлены образцы АКС. Введение раствора с рН 8 в соотношении аммиачная селитра: добавка от 1:0,2 до 1:1 способствуют снижению содержания общего азота с 34,00% до 31,32%, содержание нитратного азота составляет 17,50-17,55%, аммонийного 16,50-13,78%, содержание оксида кальция изменяется в пределах 1,15-4,32%. При введении магнийсодержащей добавки, содержание оксида магния составляет 0,62-3,31%.

При введении раствора с рН=11 с увеличением доли вводимой добавки с 1:0,2 до 1:1 содержание нитратного азота снижается с 17,51% до 17,44%, аммонийного азота с 16,93% до 15,26%, общего с 34,44% до 32,70%, содержание оксида кальция повышается с 1,12% до 4,20%.

Для получения пожаро- и взрывобезопасной аммиачно-кальциевой селитры необходимо увеличить соотношение нитрата кальция к аммиачной селитре до 2:1 и больше. При этом содержание общей формы азота снизится ниже 28% и удобрение будет практически взрывобезопасным.

Эта технология экономически очень эффективна и позволяет вовлечь в производство гидроксида магния местные природные доломиты и получить жидкое и гранулированное азотно-кальциевые удобрения эффективные для засоленных почв республики.

О. С. Бобокулова,  
Х. Ч. Мирзакулов, И. И. Усманов  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЧИСТЫХ РАСТВОРОВ СУЛЬФАТА НАТРИЯ**

Несмотря на большой спрос в сульфате натрия высшего сорта, наличие сырьевой базы он в республике производится в ограниченном количестве. Это, в первую очередь, связано с отсутствием приемлемых, разработанных технологий переработки природных минералов, содержащих сульфат натрия.

Поэтому разработка технологии получения сульфата натрия на основе местных сырьевых источников - сухих смешанных солей (ССС) озера Караумбет и мирабилита Тумрюкского месторождения является весьма актуальной проблемой.

При вымораживании мирабилита из растворов сухих смешанных солей озера Караумбет выделяется до 200 кг мирабилита с каждой тонны раствора. Выход сульфата натрия составляет 81,58 - 85,43% от исходного содержания в растворе.

В настоящее время природный мирабилит Тумрюкского месторождения перерабатывают на сульфат натрия путем двухстадийной выпарки осветленного раствора. На первой стадии раствор упаривают до содержания 50-60% сульфата натрия, отделяют его от маточного раствора и сушат. На второй стадии маточный раствор выпаривают до влажного состояния и сушат. В результате получают 39-64 % сульфата натрия высшего сорта с содержанием сульфата натрия не менее 99,4 % и 36-61 % сульфата натрия 1 и 2 сортов с содержанием менее 97% основного вещества.

С целью повышения качества и выхода сульфата натрия из мирабилита и интенсификации процесса выпарки, маточный раствор после первой стадии выпарки возвращали на стадию растворения мирабилита. Это способствовало и поддержанию температуры растворения мирабилита 50-70 °С. Однако, после 3-4 циклов растворения мирабилита и выпарки растворов сульфата натрия содержание примесей в маточнике значительно увеличивается, загрязняя в дальнейшем сульфат натрия.

Для исследований использовали насыщенный раствор сульфата натрия, полученный при растворении природного мирабилита в воде в присутствии маточного раствора со стадии отделения сульфата

натрия. Раствор, подаваемый выпарку, содержал (масс. %):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 30,81%;  $\text{MgSO}_4$  - 0,68;  $\text{NaCl}$  - 0,38;  $\text{CaSO}_4$  - 0,08.

В таблице 1 приведены данные изменения состава раствора сульфата натрия, подаваемого на выпарку, в зависимости от количества рециркуляции маточного раствора. С увеличением кратности использования маточного раствора, после отделения сульфата натрия, содержание сульфата натрия снижается, а остальных компонентов повышается. В результате в получаемом сульфате натрия снижается содержание основного компонента.

Таблица 1

**Изменения химического состава жидкой фазы в зависимости от кратности использования маточного раствора после выпарки**

№	Кратность использования маточного раствора	Солевой состав жидкой фазы, масс. %			
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgCl}_2$	$\text{NaCl}$	$\text{CaSO}_4$
1	Исходный	30,81	0,68	0,31	0,08
2	Однократно		0,98	0,51	0,09
3	Двукратно		1,13	0,61	0,10
4	Трехкратно		1,24	0,68	0,10
5	Четырехкратно	30,08	1,33	0,73	0,11

Насыщенный раствор сульфата натрия после четвертого цикла содержит (масс. %):  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  - 30,08;  $\text{MgSO}_4$  - 1,33;  $\text{NaCl}$  - 0,73;  $\text{CaSO}_4$  - 0,11.

Для очистки растворов сульфата натрия использовали карбонат и гидроксид натрия. Влияние соотношения  $\text{CaO}:\text{CO}_2$  на состав жидкой фазы при норме гидроксида натрия 100 % на образования гидроксида магния, после отделения осадков, приведено в таблице 2

Таблица 2

**Влияние мольного соотношения  $\text{Ca}:\text{CO}_2$  на солевой состав жидкой фазы при 100 % норме гидроксида натрия**

№	$\text{Ca}:\text{CO}_2$	Солевой состав жидкой фазы, масс. %			
		$\text{Na}_2\text{SO}_4$	$\text{MgSO}_4$	$\text{NaCl}$	$\text{CaSO}_4$
Исходный		30,08	1,33	0,73	0,11
1	1:0,90	30,46	---	0,71	0,01
2	1:1,00	30,39	-	0,70	-
3	1:1,05	30,33	-	0,69	-

Как видно из таблицы, в результате осаждения сульфата кальция и гидроксида магния, получаются растворы практически не содержащие солей кальция и магния.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОЦЕССА ТЕРМООБРАБОТКИ НА ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ КАОЛИНОВЫХ ГЛИН

Глинозем является сырьем для алюминиевой промышленности и для его получения используют высококачественное сырье, которое в Узбекистане отсутствует. Отсутствует и производство глинозема. Но имеются сырьевые источники в виде каолиновых глин, алунитовых пород, некондиционных бокситов, золы каменных углей. Богатейшие залежи каолиновых глин, пригодных для переработки на глинозем, имеются в районе города Ангрен, общие запасы которых составляют более одного миллиарда тонн.

Известные способы получения глинозема – щелочные и электролитические для условий нашей страны в настоящее время не приемлемы. Из кислотных методов переработки предпочтение имеет азотнокислотный способ, так как его производство является безотходным. Большой спрос на глинозем, отсутствие приемлемой технологии переработки каолиновых глин ставит проблему получения глинозема в разряд актуальнейших.

Из перечисленных способов для условий нашей страны приемлемы кислотные способы получения глинозема. Поэтому наши исследования были направлены на получение глинозема азотнокислотным разложением каолиновых глин Ангренского месторождения.

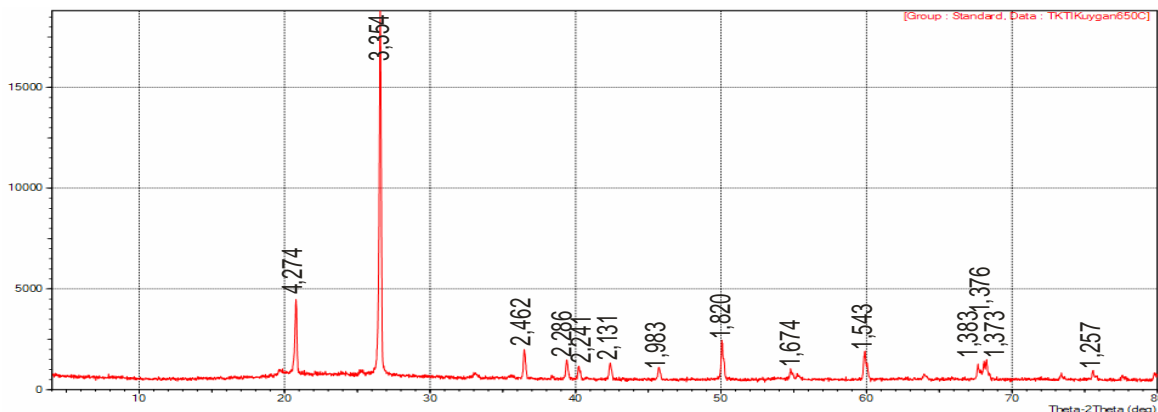
Для исследований отобрали образцы каолиновых глин Ангренского месторождения, содержащих (масс. %):  $\text{SiO}_2$  - 54,30;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 23,50;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - 0,47;  $\text{K}_2\text{O}$  - 0,38;  $\text{CaO}$  - 0,30.

Ввиду того, что на процессы извлечения оксида алюминия существенное влияние оказывает обжиг, изучено влияние процесса термообработки в интервале температур 400-800°C в течение 1 часа и установлено, что температуре прокали 400-500°C практически не влияет на изменение содержания компонентов каолиновых глин Ангренского месторождения. Начиная с 600°C увеличивается содержание основных компонентов каолиновых глин. Наиболее стабильный химический состав основных компонентов наблюдается при температуре обжига 600-700°C. Дальнейшее повышение температуры до 800°C приводит к некоторому повышению  $\text{SiO}_2$  до 58,14% и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 25,16%. Содержания остальных компонентов практически сохраняется на прежнем уровне.

Проведенные исследования по извлечению алюминия из прокаленных глин Ангрнского месторождения прокали, что с увеличением продолжительности процесса обжига степень извлечения алюминия увеличивается с повышением температуры. При температурах обжига 600-700°C и продолжительности процесса 2 часа степень извлечения составляют 90,94-93,29%. Увеличение продолжительности обжига более 2 часов практически не влияет на степень извлечения алюминия.

Дальнейшее повышение температуры до 800-1000°C приводит к снижению степени извлечения алюминия до 10,12%, железа до 6,79%. Оптимальной температурой обжига для максимального извлечения алюминия из каолиновых глин является температура 600-700°C.

Для установления фазового состава образцов были сняты рентгенограммы исходного и обожженного при 650°C и 800°C каолиновых глин.



**Рисунок 1 - Рентгенограмма каолина Ангрнского месторождения, прокаленного при 650°C**

Анализ показал, что при прокаливании исходного каолина на рентгенограмме исчезают пики 7,224 Å, 3,585 Å, характерные для каолинита и появляется пик при 1,257 Å, соответствующий  $Al_2Si_2O_7$ . Отсюда следует, что при прокаливании из каолинита выделяется конституционная вода и происходит изменение кристаллической структуры с переходом трудновскрываемого каолинита в кислоторастворимую форму метакаолинита  $Al_2Si_2O_7$  по реакции



При обжиге свыше 900°C образуется муллит  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  по реакции  $3Al_2Si_2O_7 \rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , который нерастворим в минеральных кислотах.

Таким образом установлено, что проковка каолиновых глин при 650-700°C позволяет повысить кислотнорастворимую долю соединения алюминия за счет образования метакаолинита.

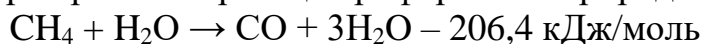


Б. И. Фарманов, А. Т. Дадаходжаев,  
Х. Ч. Мирзакулов, Д. М. Мингбаева

(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## ТЕХНОЛОГИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ПЕРВИЧНОГО РЕФОРМИНГА ПРИРОДНОГО ГАЗА

Основным методом промышленного производства технологического газа для синтеза аммиака являются паровая и паровоздушная конверсия природного газа в трубчатых печах и шахтных конверторах. Трубчатые печи заполняют никелевым катализатором. Процесс протекает при температурах 600-850°C, тепло к реакционным трубкам подводится из межтрубного пространства, где сжигается топливный природный газ. Процесс проводят под давлением 38 – 40 атм. В трубки поступает парогазовая смесь при соотношении пар:газ = (3,5÷4):1 и на катализаторе протекает реакция риформинга природного газа



Температура газовой смеси на выходе из трубок 800-850°C, остаточное содержание метана 8-10 %.

Газовая смесь после трубчатой печи поступает в шахтный конвертор, где протекает парокислородовоздушная автотермическая конверсия остаточного метана. Для процесса конверсии природного газа в трубчатой печи и шахтном конверторе выпускаются нанесенные катализаторы. Катализаторы конверсии углеводородных газов разделяют на две основные группы: для первичного риформинга – эндотермический, протекающий в трубчатых печах и автотермический риформинг в шахтных конверторах.

Смешанные катализаторы имеют в своем составе 23-26 % NiO, что в 2-3 раза больше, чем в катализаторах нанесенного типа. Смешанные катализаторы теряют прочность при нагревании на воздухе выше 800°C. Из-за высокого содержания никеля и метода его внесения смешанные катализаторы в большей степени теряют прочность при восстановлении. Связывание никеля в малоактивную форму может происходить как при приготовлении, так и при эксплуатации. Ввиду указанных недостатков средняя продолжительность работы смешанных катализаторов редко превышает 3 года. Поэтому к настоящему времени все основные зарубежные фирмы используют для процессов конверсии углеводородных газов, нанесенные катализаторы.

Разработана технология производства нанесенного никелевого катализатора первичного риформинга углеводородов под маркой ЧКР-3-06. Катализатор готовился методом пропитки азотнокислым

никелем носителя, состоящего из оксида алюминия с добавлением 4-5% оксида кальция.

Носитель готовится из глинозема, древесной муки, азотной кислоты с добавкой связующего раствора –  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  из расчета содержания 3-5%  $\text{CaO}$  в готовом носителе.

Носитель провяливали, сушили при температуре 100-130°C и прокаливали при температуре 1300-1360°C с постепенным подъемом температуры. Носитель пропитывали смешанным раствором  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  при соотношении 3:1. Концентрация  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  в пропиточном растворе 480 г/дм<sup>3</sup>. В пропиточный раствор добавляли связующий раствор из расчета 0,3%  $\text{CaO}$  в пропиточном растворе. Разработанный катализатор содержит 8,6-12,0%  $\text{Ni}_2\text{O}$  в зависимости от влагоемкости и числа пропиток носителя.

Активность определяли при температурах 500 и 700°C в течение 7 часов, отбирая каждый час пробу конвертированного газа на анализ. Приготовленные катализаторы обеспечивают степень конверсии в среднем 63% при 500°C, 93% при 700°C и 99,4-99,5% при 800°C. Сравнение активности катализатора ЧКР-3-06 показывает, что он не уступает катализаторами зарубежных фирм по активности первичного реформинга природного газа.

В таблице представлены сравнительные характеристики катализатора, полученного по разработанному способу.

**Таблица - Физико-химические характеристики катализатора первичного реформинга природного газа ЧКР-3-06**

Наименование показателей	Катализатор ЧКР-3-06
1. Влагоемкость носителя, %	17 ÷ 18,5
2. Механическая прочность, МПа	18
3. Массовая доля $\text{NiO}$ , %	10,5 ± 1,5
4. Массовая доля $\text{CaO}$ , %	4±1
5. Массовая доля $\text{Al}_2\text{O}_3$ , %	82÷85,5
6 * Активность – объемная доля остаточного метана, % (не более)	
500°C	37,0
700°C	8,0

Таким образом, проведенные исследования показали возможность получения эффективного нанесенного катализатора реформинга природного газа на основе носителя, состоящего из оксида алюминия с добавлением 4-5% оксида кальция.

М. А. Шаймарданова, Г. Э. Меликулова,  
Х.Ч. Мирзакулов, И. И. Усманов  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ОБЕСФТОРЕННОГО МОНОКАЛЬЦИЙФОСФАТА

Нормальная жизнедеятельность животных и птиц, их рост, развитие и продуктивность обуславливаются полноценными кормовыми рационами, сбалансированными как по энергетической и протеиновой составляющими, так и по минеральному составу. В рационах питания животных основными восполнителями минеральных веществ, к числу которых относятся кальций, фосфор, натрий, азот, являются кормовые фосфаты.

Фосфаты кальция находят широкое применение, как для подкормки сельскохозяйственных животных, так и в пищевой промышленности. Основное назначение кормовых фосфатов – обеспечение недостающим количеством кальция и фосфора. Кальций и фосфор составляют примерно 65-70% всех минеральных веществ, находящихся в организме животного, или около 2% от живого веса. При нормальных условиях кормления животных кальций и фосфор откладываются в организме в соотношении 2:1, у растущих животных это соотношение может быть меньше.

Среди рыбоводческих хозяйств большим саросом пользуются монокальцийфосфат и кальций-аммонийфосфат. Поэтому наши исследования были направлены на получения обесфторенного монокальцийфосфата на основе экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов и природного известняка.

Экстракционную фосфорную кислоту предварительно очищали от сульфатов и фтора, используя фосконцентрат и соли натрия – карбонат и метасиликат. Очищенная кислота имела состав (масс. %):  $P_2O_5$  - 16,98;  $SO_4$  - 0,23;  $CaO$  - 1,58;  $Fe_2O_3$  - 0,25;  $Al_2O_3$  - 0,38; F - 0,32. Концентрированные фосфорные кислоты с содержанием 25-45%  $P_2O_5$  получены путем выпарки обесфторенной и обессульфаченной экстракционной фосфорной кислоты. В качестве кальцийсодержащего сырья использовали природный известняк Кутарминского месторождения, содержащий (масс. %):  $CaO$  - 54,88;  $MgO$  - 0,47;  $SiO_2$  - 0,49;  $Fe_2O_3$  - 0,10;  $Al_2O_3$  - 0,21; ппп - 43,76. Известняк разлагали фосфорной кислотой при непрерывном перемешивании в течение 1 часа.

При получении монокальцийфосфата с использованием упаренной экстракционной фосфорной кислоты с содержанием 40-45%  $P_2O_5$

образуется густая масса, которая через 10-15 минут схватывается. Влажность продуктов составляет 35,18-36,48% и 28,81-29,86%, соответственно, для концентрации кислоты 40 и 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Сушка монокальцийфосфата с высокой влажностью экономически не оправдана. Поэтому для снижения влажности подаваемой на сушку продукции изучено влияние соотношения МКФ:ретур на изменения химического состава и влажности продукта. Полученные результаты приведены в таблице.

Увеличение соотношения МКФ:ретур с 1:0,3 до 1:1 или повышение ретурности с 0,3 до 1 содержание P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> повышается с 39,42% до 45,11%, CaO с 19,21% до 21,99% для концентрации кислоты 40% и с 42,25% до 46,51% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, с 20,60% до 22,89% CaO для концентрации кислоты 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Содержания оксидов магния, железа, алюминия, сульфатов, фтора изменяются менее существенно и составляют MgO 2,01-2,41%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,59-0,70%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,88-1,05%, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup> 0,54-0,64%, фтора 0,20 – 0,22%, тогда как влажность продуктов составляет, в зависимости от ретурности 18,97-29,18% при концентрации кислоты 40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и 15,68-24,13% при концентрации кислоты 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

**Таблица - Влияние ретурности процесса и концентрации фосфорной кислоты на химический состав влажного монокальцийфосфата**

№	Ретурность	Химический состав, масс. %							
		P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	F	H <sub>2</sub> O
<i>Концентрация фосфорной кислоты 40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>									
1	1:0,3	39,42	19,21	2,01	0,59	0,88	0,54	0,20	29,18
2	1:0,5	41,59	20,27	2,12	0,62	0,93	0,57	0,21	25,29
3	1:0,8	43,94	21,43	2,24	0,66	0,98	0,59	0,22	21,07
4	1:1,0	45,11	21,98	2,30	0,67	1,01	0,61	0,22	18,96
<i>Концентрация фосфорной кислоты 45% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>									
5	1:0,3	42,25	20,60	2,17	0,63	0,95	0,57	0,20	24,13
6	1:0,5	44,04	21,47	2,26	0,66	0,99	0,60	0,20	20,91
7	1:0,8	45,98	22,41	2,37	0,69	1,03	0,62	0,21	17,42
8	1:1,0	46,95	22,89	2,41	0,70	1,05	0,64	0,22	15,68

Полученные результаты указывают на то, что используя обесфторенную и обессульфаченную экстракционную фосфорную кислоту из фосфоритов Центральных Кызылкумов можно получить обесфторенный монокальцийфосфат с содержанием фтора 0,25-0,27%. Для этого необходимо использовать упаренную кислоту с содержанием не менее 40% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> при норме 95–110% на образование монокальцийфосфата.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ  
ТЕРМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ ОРТОФОСФАТОВ  
НАТРИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

Триполифосфат натрия используется во многих отраслях промышленности благодаря своим специфическим свойствам. Однако, основным потребителем являются производства синтетических моющих средств, где триполифосфат натрия используют для смягчения воды. Триполифосфат натрия является активным наполнителем, который обеспечивает наилучшие характеристики и минимальное воздействие на окружающую среду. Для производства моющих средств необходимо применение триполифосфата натрия с требуемыми удельной объемной плотностью, гранулометрическим составом, кристаллической фазой (форме I и II) и содержанием влаги.

Основным свойством, которое определяет использование полифосфатов натрия являются дешевизна, экономическая безопасность и биоразлагаемость.

Исходя из этого, разработка технологии получения триполифосфата натрия с заданными составными и прогнозируемыми физико-химическими свойствами из фосфоритов Центральных Кызылкумов является актуальной задачей стоящей перед учеными и производственниками республики.

Триполифосфат натрия получали из экстракционной фосфорной кислоты на основе фосфоритов Центральных Кызылкумов путем ее очистки от фтора, сульфатов, глубокой очистки от фтора, кальция и полуторных окислов нейтрализацией карбонатом натрия до pH 4,5 и от магния аммонизацией газообразным аммиаком до pH 8,0-8,5 в виде магнийаммонийфосфата. Очищенный раствор имеет pH 6,3 и отношение  $\text{Na}_2\text{O}:\text{P}_2\text{O}_5 = 0,73$ , что соответствует смеси 1 молей дигидрофосфата и 2 моли гидрофосфата натрия. Раствор упаривали до влажного состояния и сушили при температуре 100-110°C до постоянного веса. Высушенный продукт прокачивали в муфельной печи для получения триполифосфата натрия при температуре 360°C и 560°C в течение 1 часа.

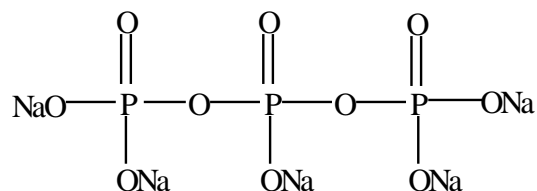
Колебательные спектры поглощения триполифосфата натрия характеризуют особенности, присущие ИК-спектрам полифосфатов натрия. На ИК-спектре  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  можно выделить четыре группы полос поглощения в интервалах 570–750, 890–1015, 1095–1215 и 1255–

1285 см<sup>-1</sup>, свидетельствующих о длинноцепочечном строении аниона соединения. В области асимметричных валентных колебаний групп PO<sub>2</sub> выделяется интенсивная полоса при 1275–1285 см<sup>-1</sup>, имеющая плечо, а в области частот симметричных колебаний групп POP доминирует полоса при 1095–1215 см<sup>-1</sup>. Смещение положений максимумов полос поглощения групп PO<sub>2</sub> и POP в длинноволновую область, а также изменение интенсивности полос поглощения отражают влияние природы катионов и степень полимеризации аниона.

ИК-спектр выделенного соединения присущ цепочечным полифосфатам с четырьмя тетраэдрами PO<sub>4</sub> в периоде идентичности. Этот вывод подтверждают значительно уширенные полосы асимметричных и симметричных колебаний групп PO<sub>2</sub> и POP. Таким образом, ИК-спектр соединения может быть отнесен к цепочечным структурам, так как в области частот асимметричных валентных колебаний ν<sub>ас</sub> цепочек P-O-P интенсивность линий очень велика и граница ее со стороны низких частот достигает значения 910 см<sup>-1</sup>.

Две полосы в области 570–660 см<sup>-1</sup> характеризуют колебания всей цепочки POP как единого образования. Анализ ИК спектра соединения приводит к заключению, что повторяющимся структурным звеном в анионе соединения является группа, в которой атом фосфора тетраэдрический координирован четырьмя атомами кислорода.

По результатам ИК спектроскопии можно высказать суждение о процессе комплексообразования в системе Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. В фосфатных расплавах цепочечные молекулярные ионы конденсированных фосфатов обмениваются структурными единицами за счет разрыва и образования связей – P – O – P – . При этом равновесие процесса перестройки таково, что в расплаве метафосфатного состава имеются, в основном, срединные группы PO<sub>4</sub>. В случае полной ионизации каждая из таких групп имеет по одному отрицательному заряду.



Таким образом, структура Na<sub>5</sub>P<sub>3</sub>O<sub>10</sub> состоит из непрерывных цепей P – O – P, расположенных вдоль спайности волокна, в которых каждый атом фосфора находится в тетраэдрической координации.

## КИНЕТИКА РАЗЛОЖЕНИЯ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ АЗОТНОЙ КИСЛОТОЙ

Анализ научно-технической литературы показывает, что среди известных способов азотнокислотное разложение фосфоритов является самым прогрессивным и экономичным методом получения фосфорсодержащих удобрений.

Кинетические исследования процесса азотнокислотного разложения проводили с небогащенной фосфатной рудой. Кинетику азотнокислотного разложения концентрата изучали при концентрации азотной кислоты 57% и норме 100 % при температурах 40, 50 и 60°C. Скорость перемешивания пульпы составляла 400-450 оборотов мешалки в минуту. Время подачи реагентов составляло 5-6 с. Реакцию разложения останавливали резким охлаждением пульпы и введением в систему изопропилового спирта при объемном отношении спирт:пульпа 2,5:1. Изопропиловый спирт, экстрагируя из системы азотную и образовавшуюся фосфорную кислоты, приводит к прекращению реакций взаимодействия компонентов. После разделения фаз твердый остаток на фильтре промывали водой до отрицательной реакции по метиловому оранжевому, сушили и анализировали на содержание в нем  $P_2O_5$ , CaO, F. По полученным данным выводили суждение о степени извлечения в раствор этих компонентов. Полученные данные приведены в таблице.

Разложение фосфорита протекает с большой скоростью – за первые 30 секунд взаимодействия в раствор переходит 87-90 %  $P_2O_5$ . Оставшиеся 10-13 %  $P_2O_5$  извлекаются за последующие 15-20 минут. Ход кинетической кривой позволяет считать, что процесс разложения фосфорита двухстадийный. Вначале скорость процесса определяется скоростью самой химической реакции кислоты с фосфатным сырьем (кинетическая область), а затем лимитирующим фактором становится скорость диффузии кислоты к фосфориту и переход продуктов реакции в раствор. Зависимость изменения  $\lg K_{\text{разл.}}$  степени разложения от времени может быть рассмотрена как состоящая из трех участков: кинетической – I, диффузионной – III и промежуточной, переходной области – II. Методика установления скорости процесса разложения фосфорита не позволяет детально охарактеризовать кинетическую область. Прямолинейный характер зависимости  $\lg K_{\text{разл.}}$  от времени в

диффузионной области показывает, что процесс описывается уравнением первого порядка.

**Таблица - Влияние температуры и продолжительности процесса на степень разложения небогатенной фосфатной руды**

№	Температура, °С	Время, мин	Степень извлечения, %		
			P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	CaO	F
1	40	0,5	87,64	87,01	82,63
2	40	1	91,51	91,09	84,40
3	40	2	94,57	94,24	88,23
4	40	3	95,83	96,00	91,00
5	40	5	98,42	97,28	92,29
6	40	15	98,71	97,59	94,10
7	40	30	98,88	97,67	96,25
8	50	0,5	88,47	88,44	84,68
9	50	1	92,43	91,68	86,32
10	50	2	95,57	95,39	89,70
11	50	3	96,48	96,88	92,00
12	50	5	98,87	97,85	93,51
13	50	15	99,12	98,09	95,10
14	50	30	99,23	98,20	97,39
15	60	0,5	90,47	90,37	86,08
16	60	1	94,14	93,32	88,00
17	60	2	97,28	96,38	91,56
18	60	3	98,04	97,20	93,33
19	60	5	99,72	98,00	94,80
20	60	15	99,89	98,23	96,48
21	60	30	99,95	98,32	98,24

Средние значения константа скорости (с учетом переходной области за 1 мин) имеют следующие значения:  $K_{40} = 1,008$ ;  $K_{50} = 1,012$ ;  $K_{60} = 1,013 \text{ мин}^{-1}$ . Температурный коэффициент скорости реакции для этой области не превышает 1,00, что характерно для диффузионных процессов.

Зависимость константы скорости реакции от температуры подчиняется уравнению Аррениуса и эмпирически выражается уравнением:

$$K=1,041 \cdot \exp(-11,49/T)$$

Во всех случаях степень извлечения CaO в раствор несколько ниже, чем P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и максимально не превышает 98,3 %. Неполное разложение кальциевых минералов обусловлено наличием в фосфорите малорастворимого гипса.



## ПОГЛОТИТЕЛИ СЕРНИСТЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Природный газ, используемый для производства аммиака, может содержать различное количество сернистых соединений в зависимости от месторождения и способа первоначальной очистки. Если в природном газе на месте добычи сернистые соединения отсутствуют, они могут быть обнаружены после одорирования на газораспределительных станциях.

Для поглощения сероводорода из природного газа, образующегося при гидрировании сероорганических соединений, используются оксидноцинковые поглотители. Оксидноцинковые поглотители хорошо поглощают не только сероводород, но и ряд сероорганических соединений: этилмеркаптан, серооксид углерода, сероуглерод.

Активной составляющей большинства разработанных к настоящему времени отечественных и зарубежных поглотителей является оксид цинка. В качестве сырья для их производства используют отходы производства гипосульфата натрия или муфельный оксид цинка. Однако, наличие этих соединений ограничено и не может обеспечить намеченного роста выпуска поглотителей. В то же время на предприятиях накапливается большое количество отработанных поглотителей, содержащих до (70-75) % оксида цинка. Задачи комплексной переработки сырья, рационального его использования, а также охраны окружающей среды делают актуальным вопрос регенерации отработанных.

Для исследований по переработке отработанных поглотителей на основе оксида цинка использовали отработанные поглотители, используемые в цехе "Аммиак-2" АО «Максам-Чирчик» и АО «Ферганаазот». Составы использованных отработанных поглотителей серных соединений приведены в таблице.

**Химический состав отработанных катализаторов**

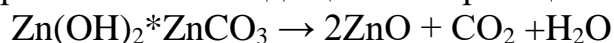
№	Образец поглотителей	Химический состав, масс. %					
		ZnO	MgO	CO <sub>2</sub>	S	H <sub>2</sub> O	Ппп
1	АО "Максам-Чирчик"	84,5	6,1	2,15	2,2	0,9	6,5
2	АО "Ферганаазот"	82,0	0,03	23,33	33,5	0,3	15,1

Из таблицы видно, что отработанные поглотители содержат 82,0-84,5% оксида цинка и отличаются по содержанию оксида магния, двуокиси углерода и серы.

Извлечение цинка из отработанных поглотителей проводили 35% азотной кислотой кипячением при температуре 100°C, при соотношении Т:Ж = 1:5, в течение 1 часа. После охлаждения и отделения нерастворимого остатка получены растворы нитрата цинка с содержанием 531,0 g/dm<sup>3</sup> и 461,0 g/dm<sup>3</sup>, соответственно, для поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и с АО «Ферганаазот».

Растворы нитрата цинка использовали для получения активного оксида цинка. Для этого в реактор заливали раствор нитрата цинка, выдерживали при температуре 60-70°C и приливали аммиачно-карбонатный раствор. Осаждение основного карбоната цинка проводили при рН 6-7,8 в течение 1,5 часа, при интенсивном перемешивании. Для осаждения использовали аммиачно-карбонатный раствор, содержащий 153,4 g/dm<sup>3</sup> CO<sub>2</sub>, 159,0 g/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, полученный поглощением 25% раствором аммиака диоксида углерода.

Пульпу основного карбоната цинка фильтровали, осадок промывали до отсутствия нитрат-ионов, сушили и прокачивали при температуре 600°C в течение 6 часов. При этом основной карбонат цинка разлагается с образованием оксида цинка по реакции.



Полученный оксид цинка измельчили в ступке и загрузили в смеситель. Для получения поглотителя в смеситель ввели расчетное количество оксида магния, водный раствор карбамида и перемешивали катализаторную массу в течение 30-40 минут. Затем сформовали экструдаты, провяливали в течение суток и высушили при температуре 120-140°C в течение 8 часов.

В полученных в лабораторных условиях образцах поглотителей сернистых соединений из отработанных поглотителей содержание массовой доли оксида цинка составляет 89,8% и 88,1%, оксида магния 7,4% и 6,8%, соответственно, из поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и с АО «Фергана-азот», при норме ZnO 85,0% и MgO 5-8%.

Насыпная плотность в образцах составляет 0,98 g/dm<sup>3</sup> и 0,83 g/dm<sup>3</sup> при норме (1,1÷1,4) g/dm<sup>3</sup>. Индекс прочности на раскалывание равен 0,71 kg/mm и 0,46 kg/mm при норме не более 0,7 kg/mm и не менее 0,35 kg/mm. Величина удельной поверхности в полученных образцах поглотителей сернистых соединений составляет 64,0 m<sup>2</sup>/g и 64,6 m<sup>2</sup>/g при норме не менее 20,0 m<sup>2</sup>/g, соответственно для поглотителей с АО «Максам-Чирчик» и АО «Ферганаазот», что соответствует требованиям KSt 6.3-97:2005.

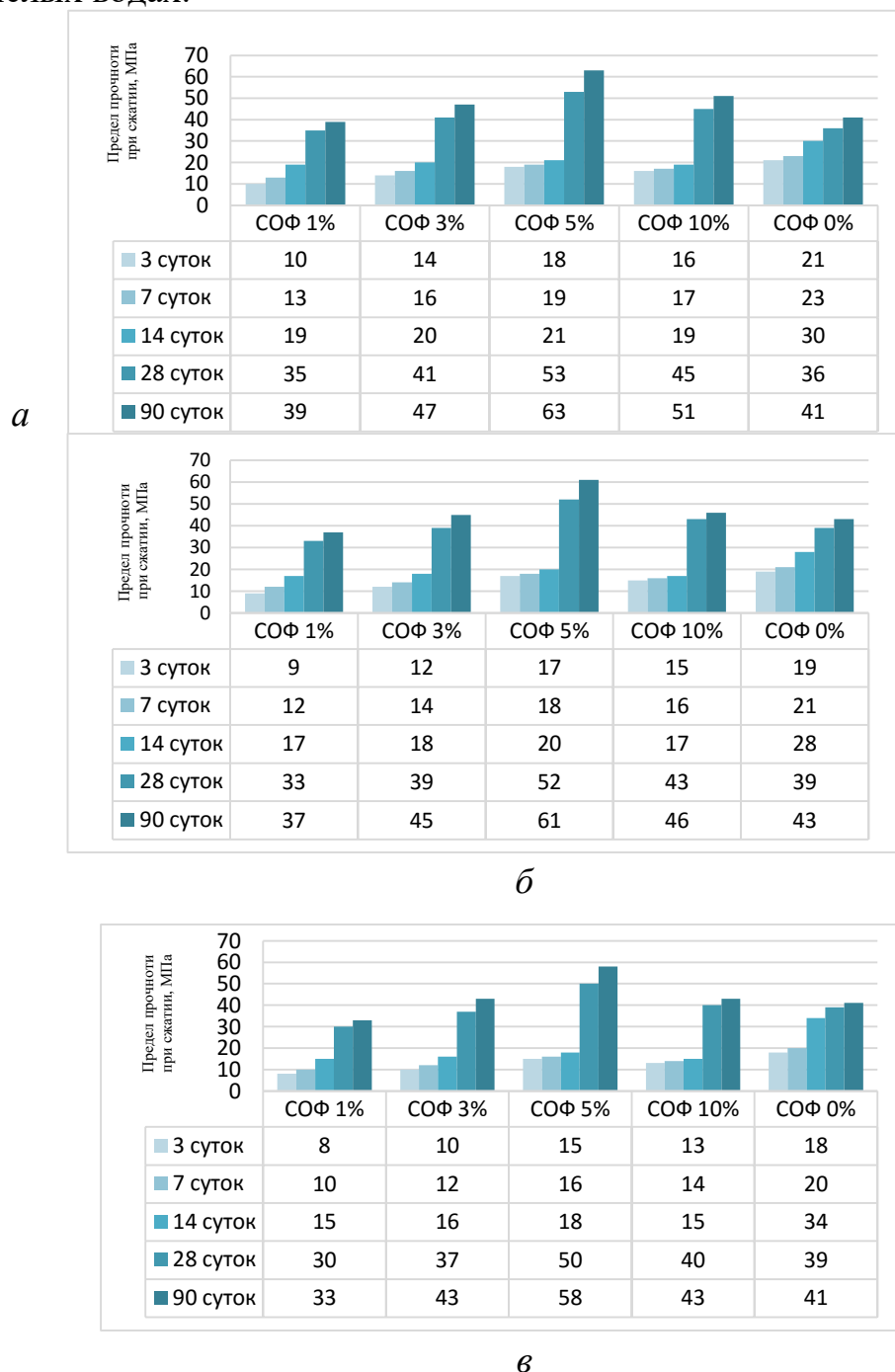
З. А. Мухамедбаева, доц., канд. тех. наук;  
И. А. Чориева, соискатель  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ СОСТАВОВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ВТОРИЧНЫХ ОТХОДОВ ОБОГАЩЕНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ**

Многочисленные исследования, связанные с применением различных природных и полимерных добавок а также отходов производств в роли активной гидравлической добавки к портланд-цементу, являются для республики материалами импортными и дорогостоящими. Анализ данного вопроса [1] показал, что существует проблема в изыскании новых видов добавок, не требующих значительных капитальных затрат. Объем научных исследований, связанных с применением отходов металлургических производств в роли активных добавок для получения сульфатостойких цементов, изучить основные строительные-технические свойства полученных цементов и разработать технические рекомендации для использования отвальных хвостов в качестве минеральной добавки является своевременной и актуальной и способствует проведению широких исследований по разработке новых высокоэффективных добавок из местного сырья и промышленных отходов. Это направление является перспективным и определяет цель настоящего исследования, заключающегося в изучении влияния отвальных «хвостов» свинцового и медеплавильного производства АГМК на физико-механическую прочность бездобавочных портландцементов Аханга-ранского, Бекабадского и Кувасайского цементных заводов Республики Узбекистан Отвальные флотационные отходы СОФ и МОФ вводили в количестве 3, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 процентов от массы цемента. Результаты испытаний, приведённые в таблице 1 показывают, что введение отходов свинцовых руд повышает активность портландцементов различного минералогического состава в зависимости от его количества и времени твердения.

Оптимальным был выявлен состав 3 для всех видов цементов, через 28 суток прочность оптимальных составов соответственно рисунка 1 составляет 53, 52 и 50 МПа. Повышение активности портландцемента при введении добавок, связано со связыванием  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . В связи с этим мы изучали влияние СОФ на связывание свободной извести, выделяющейся при твердении портландцемента, являю-

щейся основной причиной нестойкости его в минерализованных серно-кислых водах.



**Рисунок 1 - Влияние отходов свинцовых руд на прочность образцов портландцементов воздушного хранения:**  
*а) Ахангаранского завода, б) Кувасайского завода, в) Бекабадского завода*

Применение пуццоланических добавок основано именно на связывании этой извести. Связывание извести протекает более энергично в присутствии добавки СОФ в 4-х суточном возрасте. В образцах 3-х

месячного возраста свободная известь отсутствует. В присутствии добавки СОФ и МОФ количество свободной извести с возрастом твердения образцов понижается. Содержание активной кремнекислоты для добавки СОФ 14,0%. Таким, образом, наши исследования показали, что добавка СОФ по гидравлической активности не уступает глиежу, который используется в республиках центральной Азии и она как новая гидравлическая добавка вполне может заменить глиеж.

Существенное влияние добавки на физико-механические свойства цементов в зависимости от их минералогического состава при длительном хранении образцов на воздухе показало, что для Ахангаранского цемента прирост прочности наблюдается с первых дней твердения и составляет 24-65 МПа по сравнению с бездобавочным цементом—21-45 МПа. Прирост прочности Кувасайского цемента наблюдается в первые сроки твердения, к 180 и годовому возрасту прочность составляет 63 МПа против бездобавочного 47 МПа, прирост прочности Бекабадского цемента плавно возрастает и превышает в 28 суточном возрасте на 28% по сравнению с бездобавочным. К 180 суточному возрасту прочность достигает до 63 МПа против бездобавочного 44 МПа, т.е. прирост составляет 53%. Изменение прочности в воде указанных цементных образцов при добавке СОФ повышает водостойкость образцов всех видов цемента и составляет в 28 суточном возрасте для Ахангаранского—55 МПа; Кувасайского—83 МПа; Бекабадского—40 МПа, против прочности бездобавочных образцов того же возраста—32 МПа, 40 МПа, 41 МПа. Резкое повышение водостойкости наблюдается у образцов Кувасайского цемента. Прирост начинается с 3 суточного возраста и составляет 37 МПа, к годовому возрасту достигает до 84 МПа. Если сравнить с данными бездобавочных цементов, то у всех видов приведенных нами цементов прочность в воде плавно возрастает и составляет в 28 суточном возрасте 40-40-39 МПа. С увеличением времени гидратации бездобавочных цементов прочности в воде также возрастают, и находятся в пределах 45-44-46 МПа в годовом возрасте. Введение добавки СОФ ускоряет процесс гидратации, с изменением образования новых соединений в портландцементе.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Классен В.К. Техногенные материалы в производстве цемента. Монография В.К.Классен, И.Н.Борисов, В.Е.Мануйлов, под общей ред. В.К.Классена.- Белгород, Изд-во БГТУ, 2008.-126с.

З. А. Мухамедбаева, доц., канд. тех. наук;  
Э. И. Курбанов, соискатель;  
А. А. Мухамедбаев, доц., канд. тех. наук  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА И ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЕГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ**

Одним из наиболее экономичных направлений повышения эффективности процессов измельчения в технологии цемента является физико-химический способ интенсификации, основанный на создании адсорбционно-активной среды в мельнице путем введения в первую камеру в тонкодисперсном состоянии малых количеств поверхностно-активных веществ. Широко применяемый в настоящее время интенсификатор процесса измельчения технический триэтаноламин является дефицитным и дорогостоящим продуктом, что и вызвало необходимость изыскания новых высокоэффективных, более дешевых поверхностно-активных веществ - НА – анионно-активный ПАВ, хорошо растворимый в воде.

В данной работе изучен эффект воздействия на размол портландцементного клинкера поверхностно-активной добавки НА – анионно-активный ПАВ, путем их модифицирования моноэтаноламином. Для исследования влияния интенсификаторов на кинетику помола, процессы гидратации и структурообразование цементного камня был получен клинкер по сухому способу производства. Для приготовления портландцементного клинкера мы использовали сырьевые материалы: известняк + лёсс + диабаз + огарки, результаты расчёта химического состава сырьевой смеси и клинкера приведен в таблице 1 для клинкера марки 500. Исходные данные: коэффициент насыщения сырьевой смеси известью  $KH = 0,92$ ; силикатный модуль  $n=2,20$ ; глиноземный модуль  $p=1,20$ .

По результатам расчета, соотношение компонентов для сырьевой смеси составило (% по массе): известняк-77,70; лёсс-5,54; диабаз-13,21; огарки- 3,53. Соотношение компонентов для клинкера: известняк-67,73; лёсс-7,44; диабаз-19,51; огарки- 5,34.

Технологические характеристики клинкера: гидравлический модуль 2,10; калориметрический модуль-2,43; коэффициент спекаемости 0,58; индекс обжигаемости-3,09. ТЭК – 1648 кДж/кг кл (394 ккал/кг кл). Обжиг 4-х компонентной сырьевой смеси продили по сухому способу производства в вращающихся печах с декарбонизатором и колосниковым холодильником.

**Таблица 1 - Результаты расчёта химического состава сырьевой смеси и клинкера**

Компоненты	Содержание оксидов, мас.%								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	ППП	Прочие	Σ
Известняк	1,69	0,47	0,24	40,94	0,67	0,23	32,96	0,50	77,7
Лёсс	3,03	0,65	0,26	0,55	0,16	0,03	0,63	0,23	5,54
Диабаз	7,86	2,01	0,88	0,43	0,68	0,21	0,33	0,81	13,21
Огарки	1,17	0,28	1,46	0,13	0,09	0,10	0,00	0,30	3,53
Состав смеси	13,75	3,41	2,84	42,05	1,60	0,57	33,92	1,84	100
Состав клинкера	20,81	5,16	4,30	63,63	2,42	0,86		2,78	100

Минералогический состав клинкера, %: C<sub>3</sub>S-60,10; C<sub>2</sub>S-14,33; C<sub>3</sub>A-6,38; C<sub>4</sub>AF-13,07; MgO-2,42; Σ-96,30.

**Таблица 2 – Показатели прочности клинкера и портландцемента**

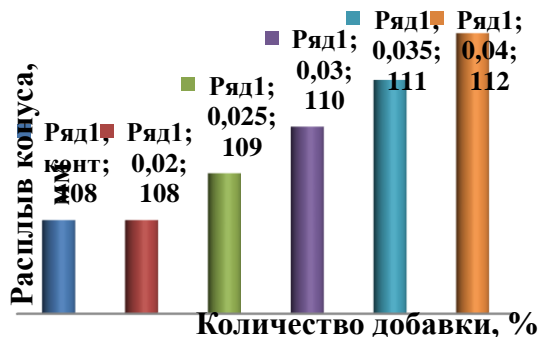
Наименования пробы	Ввод добавок, %	Активность при пропаривании, МПа				Предел прочности цемента в возрасте 28 суток, МПа	
		Клинкер ПЦ		Цемент ПЦ 400-Д20			
		при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии	при изгибе	при сжатии
Цемент ПЦ 400-Д20	18,0-:-19,0	3,9	27,7	3,9	24,5	5,8	40,5

Для интенсификации процесса помола портландцементного клинкера из 4-х компонентной сырьевой смеси нами в лабораторных условиях была приготовлена модифицированная добавка из ПАВ и моноэтаноалмина с соотношением 1:10 смеси ТЭА и ПАВ. Анализ полученных результатов показал, что оптимальным является применение модифицированной добавки в соотношении 1:10 в количестве 0,02-0,04% к весу клинкера в расчете на сухое вещество. Выявлено, что при содержании интенсификатора 0,035% к весу цемента, дисперсность цемента составляет 6,2% остатка на сите № 008, с удельной поверхностью 3450 см<sup>2</sup>/г. Предел прочности при сжатии образцов размером 4x4x16 см., хранившихся в воде через 28 суток составило 54 МПа по сравнению с цементом без интенсификатора помола прочностью 40,5 МПа. При содержании интенсификатора 0,035% к весу цемента, дисперсность цемента составляет 6,2% остатка на сите № 008, с удельной поверхностью 3450 см<sup>2</sup>/г. Предел прочности при сжатии образцов размером 4x4x16 см., хранившихся в воде через 28 суток составило 54 МПа, по сравнению с цементом без

интенсификатора помола прочностью 40,5 МПа. Таким образом, модифицирование НА– анионно-активный ПАВ моноэтаноламином обеспечивает получение нового интенсификатора помола цемента, который повышает эффективность процесса измельчения и не ухудшает строительно-технические свойства цемента.

Водопотребность цемента, определяемая величиной нормальной густоты, существенно определяет скорость твердения и конечную прочность цементных изделий. Снижение водопотребности цементного теста и цементных растворов с добавками оценивалось по степени уменьшения величины нормальной густоты и нормальной консистенции раствора.

Наибольший предел прочности при сжатии в 28-суточном возрасте дают цементы, где добавка вводилась в количестве 0,03 и 0,035%. Прирост по сравнению с чистым клинкером составляет 6-9%..Как видно из результатов определения консистенции цементного раствора с добавкой и без добавки наибольший пластифицирующий эффект достигнут при содержании добавки 0,03% от массы цемента. Расплыв конуса из цементно-песчаной смеси составляет 110 мм против 108мм, что позволит сократить объем воды затворения и повысить прочность растворных образцов.



**Рисунок 1 - Влияние количества добавки на консистенцию цементного раствора**

Проведённые исследования способствуют экономии энергетических и сырьевых ресурсов, и снижению себестоимости выпускаемой продукции.



М. Л. Нурманова, магистрант,  
З. А. Бабаханова, проф., д-р техн. наук  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

### **СВОЙСТВА СТЕКОЛ В СИСТЕМЕ $K_2O-ZnO-SiO_2$**

Стекло относится к материалам, широко применяемым в быту и технике. Наибольшее применение в быту находят посуда из сортового стекла, которая используется как для сервировки стола, так и для приготовления и хранения пищевых продуктов. Такое широкое ее применение обусловлено высокими показателями эстетических свойств, безвредностью, экологичностью, гигиеничностью и др.

К сортовому стеклу относят обширный класс стеклоизделий, вырабатываемых из хрустальных, бесцветных и окрашенных стекол. Стекло для сортовых стекол должно хорошо провариваться и осветляться, иметь большую температурную область формования (быть «длинным»), обладать способностью к механической обработке и иметь высокую химическую и термическую устойчивость.

Целью данного исследования являлось изучение возможности получения бесвинцового стекла с высокими оптическими характеристиками, а также эстетическими свойствами с использованием сырьевых материалов Узбекистана.

Среди стекол высоким показателем преломления и повышенной светопрозрачностью отличаются хрустальные стекла, показатель преломления которых составляет 1,532–1,542, а их светопропускание находится в пределах 92–94 %.

В мировой практике в течении долгого времени для производства хрустальных изделий применяли свинецсодержащие щелочные составы. Из-за высокого содержания токсичного и летучего свинецсодержащего сырья были предприняты попытки к разработке составов бесвинцового хрусталя, которые характеризуются высоким содержанием оксида калия и относительно высоким - кремнезема. Наряду с несомненным преимуществом (более низкой стоимостью) бесвинцовые хрустали сравнительно тугоплавки и содержат большое количество щелочных оксидов.

Для разработки составов бесвинцовых хрустальных стекол интерес представляет изучение системы  $K_2O-ZnO-SiO_2$ . Оксид калия играет в основном ту же роль, что и  $Na_2O$ , однако больше, чем  $Na_2O$ , повышает вязкость стекла и коэффициент термического расширения, способствует улучшению колера стекла, придает изделию лучший товарный вид. Поэтому при производстве сортовых, в особенности бес-

свинцовых хрустальных стекол вместо  $\text{Na}_2\text{O}$  целесообразно использование  $\text{K}_2\text{O}$ . В качестве сырьевых материалов для ввода  $\text{K}_2\text{O}$  в стекло использован поташ.

Также в производстве бессвинцового стекла необходимо использование высококачественных кварцевых песков с минимальным содержанием оксидов железа, в связи с чем в качестве исходного сырьевого компонента был выбран кварцевый песок Джеройского месторождения Навоийской области (Узбекистан). Запасы кварцевого песка составляют 13,5 млн.т.

Введение в состав стекла оксида цинка уменьшает термическое расширение, повышает химическую устойчивость к воде, кислотам и щелочам, облегчает процесс варки. Оксиды цинка (и бария) придают стеклоизделиям характерный для хрусталя блеск ( $\text{ZnO}$  обладает высоким показателем преломления света) и позволяют разрабатывать стекла для производства сортовой посуды на основе бессвинцовых бесщелочных составов. Однако большие количества оксида цинка приводят к получению глушеных и матовых стекол. Поэтому добавление оксида цинка в составы масс имеет важное значение для получения качественного стекла.

Для исследования свойств стекол в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  был использован метод расчета «парциально-молярных величин» А. А. Аппена. Средний линейный коэффициент термического расширения может быть рассчитан по методу А.А. Аппена с точностью до  $2,2 \cdot 10^{-7}$ . Точность расчета других свойств стекла (модуля Юнга и модуля сдвига) лежит в пределах 3 %. Основные преимущества расчетного метода А.А. Аппена в том, что приближенно-усредненные парциальные величины рассчитаны для большого числа компонентов, в том числе и неокисных, что дает возможность рассчитывать величины свойств самых разнообразных стекол; высокая точность полученных результатов; метод позволяет рассчитывать величины различных свойств, относящихся к группам механических, оптических, термических и электрических свойств. Были рассчитаны ряд свойств стекол в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  (плотность, показатель преломления, средняя дисперсия, линейный коэффициент термического расширения, модули упругости и сдвига, диэлектрическая проницаемость, поверхностное натяжение).

В таблице 1 приведены химические составы исходных компонентов. Результаты расчета некоторых свойств (плотность, коэффициент преломления, ТКЛР) стекол в системе  $\text{K}_2\text{O}-\text{ZnO}-\text{SiO}_2$  по методу А.А.Аппена приведены в таблице 2.

**Таблица 1 - Химический состав сырьевых материалов**

Исходные материалы	Содержание оксидов, мас.%							
	SiO <sub>2</sub>	ZnO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ппп
Джеройский кв. песок	98,3	-	0,76	0,28	0,11	0,1	0,07	0,38
Поташ						68,1		31,9
Оксид цинка		99,0		0,01	0,025	0,005		0,96

**Таблица 2 - Результаты расчета плотности, коэффициента преломления и ТКЛР стекол в системе K<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub> по методу А.А.Аппена**

№	Содержание компонентов, мас. %			Расчетные данные (метод А.А.Аппена)		
	K <sub>2</sub> O	ZnO	SiO <sub>2</sub>	d, кг/м <sup>3</sup>	N	$\alpha \cdot 10^7$
<b>1</b>	20	1	79	2373	1,4825	75,69
<b>2</b>	20	2	78	2371	1,4849	76,77
<b>3</b>	20	3	77	2388	1,4869	77,895
<b>4</b>	20	4	76	2400	1,4897	78,98
<b>5</b>	20	5	75	2420	1,4921	80,07
<b>6</b>	25	1	74	2,389	1,4879	94,05
<b>7</b>	25	2	73	2400	1,4900	95,18
<b>8</b>	25	3	72	2423	1,4931	96,2
<b>9</b>	25	4	71	2440	1,4953	97,38
<b>10</b>	25	5	70	2460	1,4973	98,5
<b>11</b>	30	1	69	2430	1,4942	113,035
<b>12</b>	30	2	68	2440	1,4965	114,408
<b>13</b>	30	3	67	2458	1,4991	115,296
<b>14</b>	30	4	66	2470	1,5014	116,40
<b>15</b>	30	5	65	2500	1,5040	117,74

Для экспериментального изучения свойств стекол были приготовлены составы с использованием указанных сырьевых материалов, варка стекла осуществлялась в силитовой лабораторной печи при 1350°С. Исследование стеклообразования в изучаемых составах № 1-15 показало, что составы с содержанием 20 % K<sub>2</sub>O не проварились. Оптимальные составы для получения стекол с высоким светопреломлением для дальнейшего изучения - составы № 8,11,13. Экспериментальные данные подтверждают результаты расчета свойств стекол в системе K<sub>2</sub>O-ZnO-SiO<sub>2</sub>.

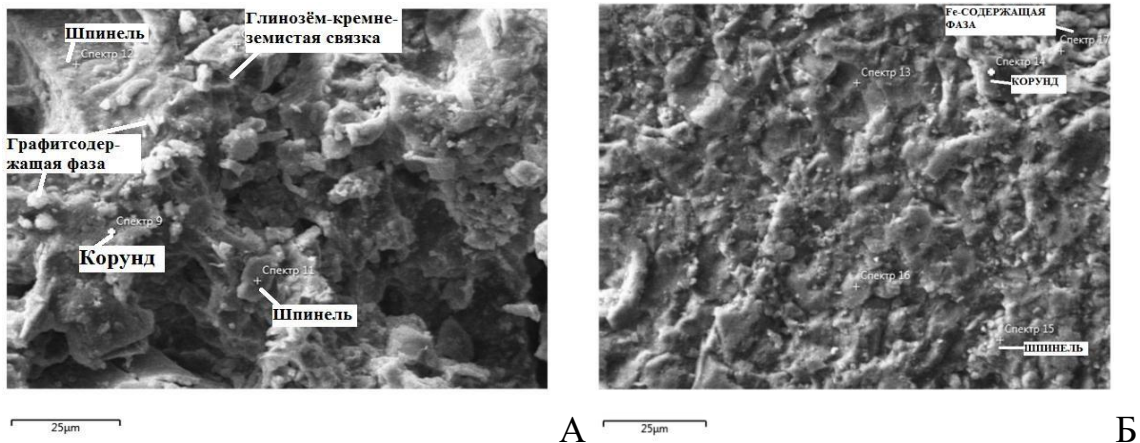


Изучение фазообразования в синтезированном материале показало, что при температурах обжига 1000 °С микроструктура материала рыхлая, неспеченая, содержит форстеритовую, энстатитовую и корундовую фазы. При 1200 °С в системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> в присутствии незначительного количества примесей происходит образование легкоплавких соединений, образуется жидкая стеклофаза и начинается формирование шпинели. Обжиг при 1450 °С приводит к формированию необходимой структуры шпинели, кристаллическая фаза образца при этом представлена двумя минералами – корундом и шпинелью. Минералогический состав синтезированных материалов при 1450 °С установлен с использованием полуколичественного рентгенофазового анализа: корунд Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- от 60 до 70% и шпинель MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – от 30 до 40 % (рис. 1). Идентификация кристаллических фаз осуществлялась с помощью программы Match, Universita di Padova.

Этот синтез материала был осуществлён при гораздо более низких температурах (при 1450 °С), чем традиционная температура спекания изделий из шпинели (1750 °С). Это способствует значительной экономии энергетических расходов при синтезе.

Элементный анализ на электронном микроскопе Carl Zeiss, Германия был проведен на срезе образца при разных увеличениях для получения усредненного количественного анализа, а также анализа различных компонентов керамики на наличие конкретных фаз. Образцы керамики были напылены под вакуумом наночастицами золота толщиной 5 нм. Установлено, что в обожжённом керамическом материале кристаллическая фаза представлена исходными минералами - корундом и графитом, минералами спекания - высокотемпературной шпинелью (рис. 2, А), а связка представлена высокоглиноземисто-силикатной фазой. Поры в керамическом образце в основном изолированные, округлые, размером от 10 до 50 μm.

Как известно, стадия обжига отформованных образцов способствует образованию связей между компонентами материала и способствует повышению прочности материала. В порошковой технологии синтеза керамики, чем мельче частицы связки, тем она более реакционноспособная, что приводит к лучшему связыванию частиц материала. Матрица (связка) в материале представлена округлыми, неправильной формы зёрнами размером <25μm (рис. 2, А). Связка отвечает за реологию и упаковку системы, за реакционноспособность при образовании необходимых тугоплавких соединений. Как видно из рис. 2, Б после обработки шлаком происходит образование незначительного количества железосодержащей фазы в области связки.



**Рисунок 2 - Электронно-микроскопический снимок синтезированного керамического образца (А) и образца после проверки шлакоустойчивости (Б). Сканирующий электронный микроскоп CarlZeiss, Германия с энергодисперсионным элементным анализатором Oxford Instruments, Великобритания**

Физико-механические свойства синтезированных материалов: плотность - от 2510 до 2860 кг/м<sup>3</sup>, показатель водопоглощения от 4,6 до 10 %, открытая пористость от 1,5 до 2,5%, кажущийся удельный вес от 3,595 до 3,598. Низкие показатели пористости и водопоглощения приводят к повышению его шлакоустойчивости. Механические свойства образцов определялись методом неразрушающего динамического резонанса на 5 образцах. Прочность на сжатие образцов составила от 100 до 120 МПа, огнеупорность образцов определялась в условиях ТПП «Огнеупор» и составила более 1800 °С. Образцы были испытаны на шлакоустойчивость по отношению к металлургическому шлаку Алмалыкского горно-металлургического комбината в течении 1 часа при 1500 °С, визуальный и электронно-микроскопический анализ показал, что образцы не подверглись разрушению.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Огнеупорные материалы. Структура, свойства, испытания: справочник/ Й. Алленштейн и др.; под ред. Г. Роучка, Х. Вутнау; пер. с нем.. М.: Интермет Инжиниринг, 2010. - С.140.
2. И.Д. Кащеев. Свойства и применение огнеупоров: Справочное издание. — М.: Теплотехник, 2004. – 352 с.
3. ГОСТ 28874-2004 Огнеупоры. Классификация. Введ. 01-01-2006. - М.: Стандартинформ, 2005. - 20 с.

М. С. Джандуллаева, доц., PhD,  
Д. У. Хаитова, науч. сотр.,  
С. Р. Эшонхужаев, магистр,  
С. Ш. Киличев, студ.  
(ТХТИ, г. Ташкент)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ТУФФИТА

Туффитовая порода Керменинского месторождения применявшегося в качестве гидравлически активной добавки распложен в 15 км к юго-западу от станции Кермени.

Химический состав туффита Керменинского месторождения состоит в основном из  $\text{SiO}_2$ - 54,73%, и в значительном количестве в его составе содержатся  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10,04% и  $\text{CaO}$  - 9,95%. Результаты химического анализа показали, что состав туффитовой породы характеризуется высоким содержанием карбонатов кальция и наличием значительного количества глинистой составляющей. Поэтому силикатные смеси с естественной туффитовой породой, вследствие содержания монтмориллонита в породе, характеризующегося высокой водопотребностью, вязки при формовке, плохо поддаются уплотнению при формовании. Все это ставит под сомнение целесообразность использования туффитовой породы в естественном виде в качестве активной минеральной добавки в производстве силикатного кирпича.

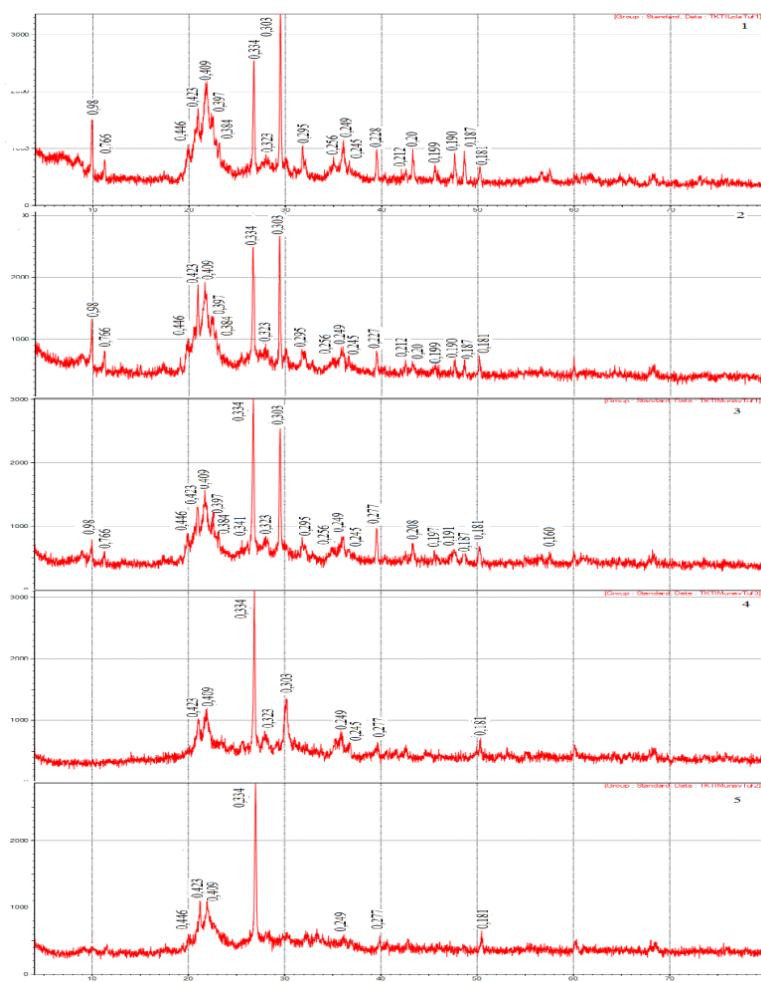
С целью устранения влияния глинистых примесей присутствующих в туффите и для установления оптимальной температуры обжига исследуемая добавка подвергалась термической обработке при температурах 500, 600, 700 и 900 °С.

Фазовые изменения, происходящие при обжиге туффитовых пород при температурах 500, 600, 700 и 900 °С, определяли сравнением рентгенограмм туффитов (рис.1).

На рентгенограмме исходного туффита четко фиксируется наличие кварца ( $d/n = 0,181; 0,199; 0,228; 0,333; 0,424$  нм), кальцита ( $d/n = 0,187; 0,249; 0,302; 0,384$  нм), полевых шпатов ( $d/n = 0,190; 0,295; 0,395$  нм) гидрослюд ( $d/n = 0,256; 0,298; 0,323$  нм), каолинита ( $d/n = 0,278; 0,397; 0,409; 0,446; 0,766$  нм) и монтмориллонита ( $d/n = 0,245; 0,98$  нм) (рис.1).

Анализ рентгенограмм туффитов подтверждает устойчивость структуры туффита при 500 °С, и что нагрев туффита при 500 °С не приводит к потере пластических свойств и снижению водопотребности туффита (рис.1.2).

На рентгенограмме образца, обожженного при 600 °С (рис.1.3), интенсивность рефлексов значительно уменьшилась по сравнению с исходным и обожженным при 500 °С туффитом. Сравнением результатов анализа рентгенограмм исходного и термообработанных при 500, 600 °С туффитов отмечено, что на рентгенограмме у обожженного при 600 °С туффита степень аморфизации каолинита и монтмориллонита определяется по уменьшению их максимальных отражений. Это говорит о том, что при термической обработке туффита при 600 °С обезвоживается химически малоактивный каолинит ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) и переходит в активный каолиновый ангидрид — метакаолинит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , аморфизированный в результате удаления гидратной воды, обладающий значительной активностью при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой, при этом уменьшается водопотребность добавки [1].



1-исходной туффит; 2-обожженный туффит при 500 °С; 3-обожженный туффит при 600 °С; 4-обожженный туффит при 700 °С; 5-обожженный туффит при 900 °С

**Рисунок 1 - Рентгенограммы туффитовых пород**



Этому способствует также аморфизация монтмориллонита. На рентгенограммах обожженного туффита при 600 °С интенсивность рефлексов кварца усиливается ( $d/n = 0,181; 0,199; 0,228; 0,333, 0,424$  нм). Термическая обработка туффитовой породы при температуре 600 °С приводит к повышению активности глинистых компонентов, содержащихся в добавке, за счет образования активной аморфной фазы в результате разрушения структуры каолинита и монтмориллонита [2].

Как ранее отмечалось, изучаемые туффитовые породы, кроме глинистых минералов, содержат значительное количество карбоната кальция. В результате рентгеновского анализа обжиг туффитовой породы при температуре 600 °С не приводит к разложению  $\text{CaCO}_3$  (рис.1.3), тогда как при обжиге туффита при 700 °С интенсивность линий  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 0,187; 0,249; 0,3029; 0,384$  нм) падает, а при 900°С, они исчезают (рис.1. 4-5). Обжиг при высоких температурах (700-900°С) приводит к снижению активности породы за счёт связывания активных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  известью, образующейся при разложения  $\text{CaCO}_3$  содержащейся в породе.

В данном случае представляет интерес обжиг туффитовпри 600°С, дегидратация глинистых минералов при этой температуре, в основном заканчивается, а процесс взаимодействия извести с активными компонентами породы протекает слабо.

Таким образом, у туффита рентгеновским анализом обнаруживаются изменения кристаллических фаз в процессе обжига, а следовательно, имеют место структурные изменения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Коновалов В.М., Гликин Д.М., Соломатова С.С.. Использование аргиллитов в производстве смешанных цементов // Современные проблемы науки и образования. – 2015. – №2 (часть 2). – С 34-40.
2. Павлов М.Л., Басимова Р.А., Травкина О.С., Рамадан А.К., А.А. Имашева. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012. – № 2. – С. 1-12.
3. Джандуллаева М.С., Атакузиев Т.А. Возможность использования термообработанного туффита в качестве гидравлически активной добавки при производстве силикатных изделий // Химическая промышленность. – Санкт-Петербург, 2017. – Т. 94. – №1. – С. 27–30.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОГНЕУПОРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ  
КАОЛИНА И ТАЛЬКО-МАГНЕЗИТА УЗБЕКИСТАНА**

Для получения талькосодержащих керамических материалов с прогнозируемыми физико-механическими и химическими свойствами была изучена диаграмма состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ . Разработка новых огнеупорных композиций с содержанием корунда, оксида магния, оксида кремния и графита представляет теоретический и практический интерес, обеспечивающий высокие технологические и физико-технические свойства керамических огнеупорных изделий [1].

Для решения задачи по проектированию оптимального состава огнеупорного керамического материала в системе  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  были выбраны значимые области кристаллизации форстерита, шпинели и корунда, к границам которых необходимо привести физико-химические характеристики сырьевых компонентов и которые наиболее полно отвечают требованиям, предъявляемым к огнеупорам.

Исходя из анализа научных разработок по поиску оптимальных составов с улучшенными эксплуатационными свойствами и принимая во внимание сырьевую базу Узбекистана, для синтеза огнеупорных материалов на основе системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  были выбраны местные каолин и тальк. Теоретический анализ областей расположения приведенных к трехкомпонентным составов на основе каолина и талька позволил определить основные кристаллические фазы и количество жидкой фазы при температуре эксплуатации огнеупоров.

Анализ приведенных составов, полученных только на основе сырьевых материалов – обогащенного каолина Ангреноского месторождения марки АКФ-78 и талькомагнезита Зинельбулакского месторождения показал, что все составы находятся на диаграмме состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в области первоначальной кристаллизации неогнеупорных кордиерита и сапфирина. В связи с этим для синтеза огнеупорных и шлакоустойчивых керамических материалов по диаграмме состояния системы  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  были рассчитаны составы с высоким содержанием  $MgO$  в области первичной кристаллизации форстерита (составы № 1-8).

В качестве сырьевых материалов были использованы первичный обогащенный каолин АКФ-78 (от 30 до 40 мас.%), талькомагнезит обожженный при 1100 °С (от 30 до 60 мас.%) и периклаз плавленный марки ППЭ-87 (от 10 до 40 мас.%).

Сырьевые материалы в необходимых пропорциях измельчались, смешивались и прессовались в виде таблеток диаметром 20 мм полусухим методом. Сушка образцов осуществлялась при 120 °С в течении 4 ч. Обжиг керамических образцов осуществляли в силитовой печи при 1350 °С в течение 1 ч.

Минералогический состав обожжённых образцов изучался рентгенографическим методом анализа, результаты которого приведены в таблице. Для идентификации кристаллических фаз в синтезированных материалах использован дифрактометр Bruker AXS D8 Advance, Bruker, Germany. Условия съёмки - Cu-K $\alpha$  – катод, шаг – 0,05, скорость съёмки 2 сек. Для расшифровки рентгенограмм использована программа Match! program package (Crystal Impact GbR, Bonn, Germany).

**Таблица - Минералогический состав обожженных при 1350 °С керамических образцов**

Номер состава	Содержание кристаллической фазы в материале, мас.%				
	Энстатит Mg <sub>2</sub> (Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ) (№00-086-0432)	Форстерит Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> (№00-076-0851)	Периклаз MgO (№ 00-087-0651)	Кордиерит Mg <sub>2</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>18</sub> (№00-084-1222)	Шпинель MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (#00-076-0851)
1	70	27	3	-	-
2	50	47	3	-	-
3	12	81	7	-	-
4	9	78	11	-	2
5	-	58	4	36	2
6	-	53	17	25	5
7		79	11	6	4
8	12	80	8	-	-

Составы № 1-2 (талык обож.-50-60; каолин-30; ППЭ - 10-20 мас.%) не представляют дальнейший интерес, т.к. характеризуются образованием большого количества неогнеупорного энстатита (50-70 мас. %) и приводит к образованию стеклофазы уже при температурах ниже 1400 °С.

Составы № 3 и 4 (талык обож.-40; каолин-20-30; ППЭ - 30-40 мас.%) являются оптимальными для синтеза форстеритовых огнеупорных керамических материалов, при обжиге наблюдается образование высокого количества форстеритовой кристаллической фазы (от 78 до 81 мас.%). Огнеупорность синтезированных материалов форстеритового состава составила более 1750 °С; температура начала деформации под нагрузкой (0,02 кН/см) - 1600 °С; термостойкость - 7 тепло-

смен; остаточное изменение размеров при нагреве при 1350 °С - 0,6 см; пористость - 7 %.

Составы № 5-6 (талек обож.-40-50; каолин-40; ППЭ - 10-20 мас.%) характеризуются образованием нескольких кристаллических фаз: форстерита (53-58 мас.%), периклаза (4-17 мас.%); кордиерита (25-36 мас.%) и небольших количеств шпинели (2-5 мас.%). Образование кордиерита резко снижает температуру плавления керамических масс (температура плавления менее 1500 °С для составов № 5-6), однако повышает их термостойкость. В связи с этим для получения термостойких огнеупорных материалов представляет интерес состав № 7 (талек обож.-30; каолин-40; ППЭ - 30 мас.%), основные кристаллические фазы в котором представлены огнеупорными форстеритом (79 мас.%), периклазом (11 мас.%) и шпинелью (4 мас.%), с небольшим количеством кордиерита (6 мас.%). Образование незначительных количеств кордиерита способствует повышению термостойкости изделий [2], шпинель отличается высокой огнеупорностью и шлакоустойчивостью, огнеупорность образцов составила более 1700 °С.

Для повышения шлакоустойчивости керамических материалов по отношению к металлургическим шлакам в оптимальные составы были добавлены небольшие количества (от 5 до 10 мас.%) графитового концентрата проявления Захчахона (Узбекистан), что способствовало получению огнеупорных шлакоустойчивых композиций [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Дятлова Е. М., Какошко Е. С., Подболотов К. Б. Влияние вида сырья и активирующих добавок на процесс спекания, свойства и структуру керамики на основе системы  $Al_2O_3-SiO_2$  // Огнеупоры и техническая керамика. 2013. № 7/8. С. 12-19.

2 Подболотов К.Б., Дятлова Е.М., Волочко А.Т. Синтез кордиерито-муллитовой керамики с применением оксидных цирконий и алюмосодержащих огнеупорных наполнителей // Огнеупоры и техническая керамика. 2015. № 7/8. С. 8-11.

3 Babakhanova, Z.A., Aripova, M.K. Highly Refractory Alumina-Periclase-Carbon Ceramic Materials Based on a Spinel Binder. *Refract Ind Ceram* 59. 2019. С. 454–458. URL: <https://link.springer.com/article/> – Дата доступа: 05.01.2020.

Ш. И. Турдиалиева, доц., канд. техн. наук, PhD  
(Ташкентский государственный технический университет, г.Ташкент)

## **ИЗУЧЕНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОБЕССУЛЬФАЧЕННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

Фосфориты – осадочные горные породы, больше чем на 50% сложенные фосфатными минералами. Фосфориты являются важным полезным ископаемым, как сырье для производства минеральных удобрений.

Фосфориты Центральных Кызылкумов (ЦК) относятся к высококарбонизированным (17%  $\text{CO}_2$ ) видам сырья с высоким кальциевым модулем ( $\text{CaO}:\text{P}_2\text{O}_5=2,86$ ). Только лишь после обогащения данного вида сырья термическим методом на АО «Аммофос-Максам» получают ЭФК состава (масс.%): 18,44  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 0,21  $\text{CaO}$ ; 0,33  $\text{MgO}$ ; 0,44  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 0,79  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,50  $\text{SO}_3$ , пригодной для производства аммофос марки «Б» с содержанием 46%  $\text{P}_2\text{O}_5$  и 11% N. Для получения высокомарочного аммофоса (12 % N и  $\text{P}_2\text{O}_5$  52%) фосфорная кислота из фосфоритов ЦК требуется очистки и упаривать до концентрации 40-45%  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

Ранее [1] нами проведены ряд исследований, на основе которых показана принципиальная возможность получения концентрированных растворов экстракционной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов. В этих работах рассмотрено влияние  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в производственной ЭФК АО «Аммофос-Максам» концентрации 17-18%  $\text{P}_2\text{O}_5$  на её реологические свойства после упарки. Установлено, что даже содержание 1,96%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в фосфорной кислоте значительно влияет на реологические свойства последнего.

Цель настоящего исследования изучить процесс обессульфачивания ЭФК фосфоритов ЦК и определить ее физико-химические свойства.

К обессульфачиванию и упариванию подвергалась ЭФК производства АО «Аммофос-Максам» состава (вес.%):  $\text{P}_2\text{O}_5$  19,88;  $\text{CaO}$  0,30;  $\text{MgO}$  0,39;  $\text{SO}_{3\text{общ}}$  1,64;  $\text{SO}_{3\text{св}}$  1,21;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,31;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0,72 из мытого обожженного концентрата Центральных Кызылкумов. Процесс обессульфачивания был произведен с применением рядовой фосмуки состава (вес.%): 17,37  $\text{P}_2\text{O}_5$ ; 47,13  $\text{CaO}$ ; 1,75  $\text{MgO}$ ; 0,76  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; 1,12  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 1,33  $\text{SO}_3$ ; 14,89  $\text{CO}_2$ . Норма фосмуки была взята 80-120% от стехиометрии для связывания свободной серной кислоты в  $\text{CaSO}_4$  при 60-65°C в течение 30 мин. Далее обессульфаченную ЭФК отделяли от

осадка методом декантации, затем взвешивали. После чего определялось общее содержание  $SO_3$  в осветленной части обессульфаченной ЭФК с последующим вычислением степени обессульфачивания. По мере обессульфачивания ЭФК повышается в ней содержание  $P_2O_5$ . Во всех случаях в обессульфаченной ЭФК содержание  $P_2O_5$  превышает 21%, а содержание остальных компонентов:  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Fe_2O_3$  и  $Al_2O_3$  также повышается от 0,46 до 0,63; от 0,44 до 0,48; от 0,33 до 0,36 и от 0,74 до 0,78% соответственно. В процессе осаждения последних пере-сыщение раствора ЭФК по сульфатным ионам постепенно снижается.

С увеличением нормы фосмуки от 80 до 120% от стехиометрии на образование  $CaSO_4$  в ЭФК монотонно снижается содержание  $SO_{3\text{общ}}$  с 0,58 до 0,39% и тем самым повышается степень обессульфачивания кислоты с 67,10 до 79,27%.

Оптимальной для обессульфачивания ЭФК принята норма фосмуки – 100%. Обессульфаченная при этой норме фосфорная кислота с содержанием 21,35%  $P_2O_5$  подверглась упариванию до содержания  $P_2O_5$  35,02-55,16% с последующим осветлением растворов путем их отстаивания в течение 24 часов. Затем осадки отделяли методом декантации. Исходные упаренные растворы ЭФК без отделения осадков, осветленные их части, а также осадки анализировались по общеизвестной методике [2].

Результаты анализов показывают, что при осветлении растворов ЭФК с отделением осадков для ЭФК (35,02%  $P_2O_5$ ) содержание примесных компонентов за исключением  $Fe_2O_3$  снижаются (вес. %):  $CaO$  от 0,84 до 0,42;  $MgO$  от 0,74 до 0,64;  $Al_2O_3$  от 1,22 до 1,18;  $SO_3$  от 0,81 до 0,32; а для 55,16%  $P_2O_5$  ЭФК содержание  $CaO$  снижается от 1,33 до 0,19;  $MgO$  от 1,17 до 0,97;  $Al_2O_3$  от 1,92 до 1,89;  $SO_3$  от 1,28 до 0,26. При этом содержание  $P_2O_5$  в осветленной части по отношению к ее исходной части превышает 1,022; 1,04; 1,051; 1,037 и 1,027 раза (концентрации ЭФК 35,80; 41,73; 46,76; 52,01 и 56,65%  $P_2O_5$ ).

Были изучены плотность и вязкость растворов упаренной, осветленной ЭФК при разном содержании в них  $P_2O_5$  (21,35-56,65%) и разных температурах (30-100°C). Плотность и вязкость исходной обессульфаченной, но не упаренной ЭФК при изучаемых температурах (30-100°C) находятся в пределах 1,1725-1,2101 г/см<sup>3</sup> и 0,54-2,51 сПз, соответственно. При повышении содержания  $P_2O_5$  от 35,8 до 56,65% плотность упаренных кислот при 30°C возрастает от 1,4158 до 1,7601 г/см<sup>3</sup>, а при 100°C – от 1,3650 до 1,7037 г/см<sup>3</sup>. Плотность кислот с повышением их концентрации от 35,80 до 41,73%  $P_2O_5$  увеличивается незначительно, но по мере дальнейшего возрастания содержания  $P_2O_5$  в кислоте начинает ощутимо повышаться. Например, при 40°C

плотность кислот с 35,80 до 41,73%  $P_2O_5$  отличается на 0,059 г/см<sup>3</sup>, в то время как разница между значениями плотности с 41,73 до 56,65% составляет уже 0,285 г/см<sup>3</sup>, то есть в 4,8 раза выше. Повышение температуры способствует заметному снижению плотности кислот.

По мере повышения концентрации ЭФК вязкость также резко возрастает, это особенно заметно при низких температурах и концентрациях выше 47%  $P_2O_5$ . Например, при 30°C вязкость кислоты, содержащей 46,76%  $P_2O_5$  составляет 20,57 сПз, кислоты с содержанием 52,01%  $P_2O_5$  – 36,34 сПз и кислоты с содержанием 56,65%  $P_2O_5$  – 86,94 сПз. При 60°C вязкость кислоты, содержащей 46,76%  $P_2O_5$  составляет 9,06 сПз, кислоты с содержанием 52,01%  $P_2O_5$  – 14,97 сПз и кислоты с содержанием 56,65%  $P_2O_5$  – 35,75 сПз.

Таким образом, результаты выполненных исследований позволяют сделать вывод о том, что слабую экстракционную фосфорную кислоту, получаемую из мытого обожженного фосфоконцентрата Центральных Кызылкумов и содержащую 20%  $P_2O_5$  можно обессульфачивать высококонцентрированной фосфоритной мукой и вполне возможно концентрировать очищенную ЭФК методом упаривания до содержания 57%  $P_2O_5$  с последующим получением из неё высококонцентрированных фосфорсодержащих удобрений, таких как двойной суперфосфат, нитроаммофоски либо жидких комплексных удобрений. Получаемая кислота жидкотекуча, транспортабельна и не улетучивается в нормальных условиях.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Турдиалиева Ш.И., Алимов У.К., Намазов Ш.С. Концентрирование кызылкумской фосфорной кислоты и её реологические свойства // Химия и химическая технология, 2013, №1, с.6-9.

2 Винник М.М., Ербанова Л.Н., Зайцев П.М. Методы анализа фосфатного сырья, фосфорных и комплексных удобрений, кормовых фосфатов. // М.: Химия, 1975, 218 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ КАЧЕСТВЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ШЛАКА МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

В настоящее время в мире прирост производства керамических плиток в странах, являющихся гигантами по их производству, составляет, в частности, в Китае 10%, в Испании, Италии и Бразилии 5% в год. Одной из актуальных задач является разработка технологического процесса получения керамических материалов с высокими физико-химическими свойствами и исследовании эксплуатационных показателей полученных материалов.

Узбекистан богат топливными и минеральными ресурсами. Развитие добычи топлива и его переработка на ТЭС, увеличение добычи сырьевых материалов и их обогащение, повышение объемов выплавки металлов привело к образованию многотонных запасов вторичного сырья в виде зол и шлаков. Накопление больших запасов зол и шлак приведет к широкомасштабной экологической проблеме. На сегодняшний день возникла необходимость в переработке вторичного сырья. Применение вторичного сырья в производстве строительных материалов приведет к снижению затрат и повышению эффективности использования экономического потенциала Узбекистана [1].

Для получения керамического черепка кроме металлургического шлака выбраны обычно используемые природные материалы – глина Майского месторождения и каолин ангренский вторичный серый. Для получения керамического черепка кроме металлургического шлака выбраны обычно используемые природные материалы – глина и каолин, химические составы которых приведены в табл. 1 и 2.

**Таблица 1 - Химические составы сырьевых компонентов**

Наименование сырьевого материала	Массовое количество оксидов, %								
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	п.п.п
Глина месторождения Майское	50,48	12,37	0,58	10,79	3,23	2,33	0,52	4,88	14,82
Каолин ангренский вторичный серый	66,52	21,88	0,58	0,29	0,26	0,37	2,28	6,72	66,52



**Таблица 2 – Химический состав шлака сталеплавильного производства  
АПО «Узметкомбинат»**

Массовое содержание оксидов, %										
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	CaO	MgO	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	F <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	п.п.п.
28-24	5,8-7,0	15,4-17,5	7,4-9,8-	22-26	7,61-10,7	7,9-10,2	0,2-0,13	1,5-1,6	0,2-0,26	2,8-5,1

Для изучения зависимости свойств керамического материала от состава массы были приготовлены 36 опытных масс в лабораторных условиях. Для выбора оптимального состава керамической плитки изучено изменение водопоглощения и усадки. Образцы обжигались при температурах 900, 1000, 1100, 1180°С. Полученные данные позволили выбрать оптимальные составы масс по водопоглощению (3,3-3,9) и усадке керамического черепка (7,34%): 30-40% глины; 50-60% каолина и 10-20% шлака. Для этих составов средние показатели прочности на изгиб – 29 МПа.

Керамическая масса выбранного состава исследовалась термо- и рентгенографическими методами.

Физико-химические свойства плиток, полученных по разработанной технологии, приведены в табл. 3.

**Таблица 3 - Физико-химические свойства керамических напольных плиток**

	Водопоглощение, %	Температура обжига, °С	ТКЛР x 10 <sup>7</sup>	Белизна	Термостойкость, °С	Износостойкость, МПа	Прочность, МПа	Усадка, %
Разработанная плитка	3,3	1180	74,5	69	200	7880	29	7,3

Введение в состав керамической массы металлургического шлака сталелитейного производства способствовало интенсификации минералообразования и получению однородной плотной структуры, содержащей кристаллические фазы анортита, муллита, калиевого полевого шпата и кварцеподобного твердого раствора между SiO<sub>2</sub> и MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Арипова М.Х., Маткаримов З.Т. Утилизация отходов промышленности // Архитектура-Дизайн. – 2012. – №4. – С.34–37.
- 2 Кащеев И.Д., Турлова О.В. Физико-химические свойства керамической массы с использованием Нижнеуельской глины / Стекло и керамика, 2010, № 6. – С. 10-12.

## КАЧЕСТВО БЕТОНА ПРИ ДОБАВЛЕНИИ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК

Химические добавки классифицируются по основным эффектам действия: пластифицирующие; ускоряющие схватывания; замедляющие схватывания; стабилизирующие; ускоряющие твердение и увеличивающие прочность бетона на разных этапах созревания; регулирующие плотность и пористость бетонной смеси и бетона; воздуховлекающие; газообразующие; пенообразующие; уплотняющие; гидрофобизирующие; противоморозные; повышающие морозостойкость; ровняющие защитные свойства бетона к стали; придающие бетону специальные свойства.

Использование химических добавок ведёт к улучшению одного качества, но к ухудшению другого. Модификаторы при одинаковых условиях по-разному влияют на качество бетона [2]. Химические добавки не улучшают исходное качество бетона при использовании некачественных компонентов или нарушения технологии приготовления смеси. Но риск добавления химических добавок оправданный, но только при использовании качественных модификаторов и соблюдении технологий приготовления. Чистая бетонная смесь не может обеспечить долговечность, морозоустойчивость, водоустойчивый – это возможно только при добавлении иных компонентов. Сама суть модификаторов состоит в изменении структуры портового пространства цемента за счёт образования системы мелких замкнутых пор различной сферической формы [3].

Но теперь после информации о полезности добавок, можно задать вопрос – реально ли сделать бетонную смесь идеального качества прочности? А теперь давайте ответим на это вопрос. Для этого нам нужно сократить потребление воды по максимуму (уменьшить соотношение воды с цементом). Идеальное условие для этой ситуации – оставить то количество воды, которое нужно только для полной гидратации цемента. В лабораторных условиях это вполне возможно, но не в жизни. По причине того, что качественная укладка такой смеси не возможна. Из-за того, что раствор получится жёсткой смесью, а для качественной укладки нужна подвижная смесь. Для того, чтобы сделать более-менее подвижный раствор нужно вводить воду значительно больше, чем для гидратации [4]. А лишняя вода снижает прочность бетонной смеси. Что же делать, если нужна укладка, к примеру, фун-

дамент здания? Для этого конечно используется бетононасос. А тут приходит на помощь специальная добавка для бетона (пластификаторы). А пластификаторы позволяют повысить подвижность бетонной массы. И к слову пластификаторы один из популярнейших использованных компонентов. Их начали использовать ещё с восьмидесятых годов прошлого столетия. Но сейчас мы работаем не с первоначальной формулой. Формула была улучшена и теперь называется суперпластификаторы. Преимущества пластификаторов является очень весомым. Первое – это большая экономия цемента (сокращение затрат на 15% на один куб\м смеси), повышенная прочность на 25% от первоначальной прочности без использования модификаторов, возможность без особых проблем заливки колонн, узких стен, смесь повышенной прочности, увеличение сцепления бетона с арматурой в полтора раза [1]. А теперь давайте рассмотрим и другие добавки. Ускоритель твердения бетона – это ускоритель затвердения бетонной смеси. Его часто применяют для погашения эффекта пластификаторов (замедленное затвердевание). Также использования ускорителя может потребоваться для нестандартной заливки, что б нижний слой быстро схватился и можно продолжать работу дальше. К примеру, это обычная монолитная чаша бассейна. Это нужно для того, что б стены не вытеснили дно и можно продолжать работу дальше. Без ускорения нельзя обойтись в морозную погоду потому, что известный факт, мороз замедляет гидратацию бетона.

Замедлители твердения бетона – это основной аспект применения, а так же транспортировка на дальние расстояния.

Воздухововлекающие добавки. При замешивании смеси создают микроскопические пузырьки воздуха. Но основной вопрос, зачем это нужно и полезно ли это для бетонных конструкций? Ответ на этот вопрос – однозначно полезны, потому что это повышает морозостойкость бетона.

Противоморозные добавки. Основное предназначение обеспечить бетонирование в зимний период года. Это все нужно для того, что при минусовых температурах бетон перестает затвердевать.

А теперь давайте опровергнем мифы про химические добавки.

Первый миф: при применении антиморозных добавок происходит коррозия металла в бетонно-арматурных конструкциях. Для опровержения этого мифа возьмём самый распространенный антиморозный компонент – нитрит натрия. Люди думают, что он является причиной коррозий бетонно-арматурных конструкций. А на самом деле он является ингибитором коррозий.

Второй миф: снижения прочности бетона. При введении нормального количества добавок, наблюдается отставание темпа набора прочности, но после 28 дня все нормализуется и наблюдается прирост прочности. Это является нормальным процессом. Но многие люди заблуждаются и утверждают, что нормализация процесса не то что не происходит, а вообще наблюдается ухудшение прочности бетона. Но ухудшение происходит только из-за переизбытка модификаторов. Такой миф пошёл от несоблюдения технологии добавления и нарушения правильного приготовления бетонных смесей.

Выводы: Модификаторы бетонного раствора есть нетомлёным фактором при производстве качественных смесей. Без добавления других компонентов было бы невозможно достичь такого высокого уровня качества бетона. Но это все возможно только при соблюдении техники производства и использования хороших химических компонентов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Химические добавки [Электронный ресурс]. – Режим доступа. URL: <http://beton-cy47.ru/beton/himik-dobavki.html>. – Дата доступа: 17.12.2019.
2. Влияние химических добавок на рост прочности бетона [Электронный ресурс]. – Режим доступа. URL: <http://www.stroimt.ru>. Дата доступа: 18.12.2019)
3. Влияние модификаторов на свойства бетона [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.tehnoibeton.ru/category/> – Дата доступа: 18.12.2019.
4. Влияние химических добавок на свойства бетонов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://gardenweb.ru/>. – Дата доступа: 19.12.2019.

УДК 661.634.222:(66.067.9:546.161)+661.632.73

С.З. Ходжамкулов, А.К. Намазов,  
Х.Ч. Мирзакулов, Г.Э. Меликулова  
(Ташкентский химико-технологический институт, г. Ташкент)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ КРЕМНЕФТОРИДА НАТРИЯ И ОБЕСФТОРЕННОЙ ЭКСТРАКЦИОННОЙ КИСЛОТЫ**

В Узбекистане ежегодно серноокислотной экстракции подвергается 716 тыс. т мытого обожженного термоконцентрата, содержащего в среднем 2,7-3,5 % фтора. Около 15–20 % фтора,

присутствующего в составе термоконцента, переходит в фосфогипс, а остальные 80 - 85 % переходят в состав экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) и газовую фазу, которая улавливается и используется в цикле получения ЭФК. Таким образом, потенциал фосфорнотуковой промышленности республики составляет 14-20 тыс. т фтора в виде соединений в год.

Учитывая большой спрос на фтористые соединения на мировом рынке, а также высокую биологическую активность фтора в составе минеральных удобрений, так и опасность с экологической точки зрения, ранее были проведены исследования по осаждению фтора сульфатом и гидрофосфатом натрия в виде кремнефторида натрия. Было показано, что обесфторирование необходимо вести в присутствии соединений кислоторастворимого кремния для максимального перевода всего фтора в кремнефторид натрия.

В связи с малым спросом на кремнефторид натрия на внутреннем и внешнем рынках, его целесообразно перерабатывать на фторид натрия и силикат натрия. Фторид натрия реализуется как целевой продукт, а силикат натрия используется для коррекции соотношения  $\text{SiO}_2:\text{F}$  при технологии обесфторивания ЭФК. Нами были поставлены эксперименты по разработке циклической технологии обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты Центральных Кызылкумов с получением фторидов натрия и кальция.

С целью возврата кислоторастворимого кремния на начальную стадию процесса, отфильтрованный и промытый осадок кремнефторида натрия подвергали гидролизу раствором гидроксида натрия с получением фторида натрия и раствора силиката натрия.

Эксперименты по гидролизу кремнефторида натрия проводили в термостатируемом кварцевом реакторе, снабженном мешалкой, в который помещали оборотный раствор силиката натрия, влажный осадок кремнефторида натрия и гранулированный гидроксид натрия. После завершения реакции гидролиза суспензию переливали в термостатируемые цилиндры, где подвергали отстаиванию. После этого сгущенная часть отфильтровывали, осадок промывали на фильтре водой.

Одно из наиболее узких мест процесса обесфторивания – отделение осадка кремнефторида натрия. Имеющиеся в литературе данные по изучению процессов осаждения кремнефторида недостаточны для разработки эффективной технологии производства обесфторенной ЭФК. В связи с этим были проведены исследования влияния нормы силиката натрия и нормы суммы ионов натрия на скорость осаждения частиц и скорость фильтрации осадка,

образующегося при обесфторивании ЭФК. Основное количество кремнефторида натрия осаждается достаточно быстро. Однако верхний слой кислоты, после осаждения основной массы осадка, из-за наличия мелких частиц, остается мутным в течение свыше 2 ч. Показатели сгущения суспензии и фильтрации осадка существенно зависят от нормы осадительного раствора и соотношения  $\text{Na}_2\text{O}:\text{F}$  (табл.).

**Таблица - Влияние некоторых технологических параметров на процесс осаждения суспензий при обесфторивании щелочным раствором силиката натрия**

№	Норма ионов Na, %	Высота осветленного слоя, %	Скорость осаждения, м/ч	Выход осадка, г на 100 г ЭФК	Скорость фильтрации, кг/м <sup>2</sup> ·ч
<i>Норма <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> – 100 %</i>					
1	100	52,15	1,200	1,26	170,3
2	120	54,12	1,548	1,54	188,3
3	140	55,09	1,810	1,62	207,0
4	160	55,76	1,969	1,65	226,6
5	180	56,04	2,071	1,66	242,6
6	200	56,19	2,144	1,66	259,5
<i>Норма <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> – 102 %</i>					
7	100	51,73	0,807	1,29	124,7
8	125	53,68	1,206	1,55	137,8
9	150	54,82	1,512	1,62	162,2
10	200	55,60	1,613	1,63	223,3
<i>Норма <math>\text{Na}_2\text{SiO}_3</math> – 105 %</i>					
11	100	47,13	0,320	1,22	95,9
12	150	51,10	1,032	1,58	117,7
13	200	52,05	1,112	1,58	182,3

При прочих равных условиях повышение соотношения  $\text{R}_2\text{O}:\text{F}$  и нормы ионов натрия приводит к возрастанию всех технологических параметров процесса отстаивания и фильтрации. Большое влияние на процесс отстаивания и фильтрации оказывает норма силиката натрия. Во всех случаях с увеличением нормы силиката натрия сверх стехиометрической наблюдается (100 %) резкое снижение высоты осветленного слоя и скоростей осаждения и фильтрации.

Оптимальными условиями являются норма силиката натрия – 100 % и норма ионов натрия – 130 %, при которых скорость фильтрации суспензии при обесфторивания ЭФК щелочным раствором силиката натрия достигает 197,65 кг/м<sup>2</sup>·час.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИФОСФАТОВ КАЛЬЦИЯ ИЗ ФОСФОРИТОВ ЦЕНТРАЛЬНЫХ КЫЗЫЛКУМОВ**

Республика удовлетворяет свои потребности в азотных и калийных удобрениях, а по фосфорным удобрениям только на 30 %. Если первая проблема, стоящая перед сельским хозяйством это недостаточная обеспеченность в фосфорсодержащих удобрениях, то вторая проблема - это низкий коэффициент полезного действия. Из азотных и калийных удобрений используется в среднем 60-70% азота и калия, а из фосфорных удобрений используется в год внесения только около 20-25% и за 2-3 последующих года примерно 40% фосфора.

Недостаточная обеспеченность почв республики усугубляется еще и тем, что с урожаем выносятся большое количество питательных компонентов, что требует их восполнения. Известно, что одна тонна хлопка-сырца выносит из почвы ежегодно 15 кг  $P_2O_5$ . Одна тонна пшеницы выносит из почвы ежегодно 10 кг  $P_2O_5$ . Другие культуры также выносят из почвы большое количество фосфора.

Слабое использование фосфорных удобрений в год внесения вызывается тем, что соединения фосфора закрепляются в почве в неподвижные или крайне малоподвижные формы и поэтому не могут быть полностью поглощены корнями растений. Одним из путей повышения коэффициента использования фосфорных удобрений является применение удобрений пролонгированного действия. Одним из таких видов фосфорных удобрений являются полифосфаты или конденсированные фосфаты кальция, которые используются и для других целей.

Фосфорные удобрения, содержащие конденсированные фосфаты, имеют более высокое содержание фосфора, могут быть получены различными способами и из низкосортных фосфоритов. Изменяя степень конденсации и кристаллическое строение, можно регулировать растворимость полифосфатов кальция и тем самым повысить степень использования фосфора растениями.

При получении полифосфата кальция термической обработкой суперфосфатов существенное влияние на процесс конденсации  $P_2O_5$  и химический состав полифосфата кальция оказывает температура. Поэтому наши исследования были направлены на изучение влияния температуры прокалки и других параметров процесса разложения фосфо-

ритов Центральных Кызылкумов экстракционной фосфорной кислотой на химический состав полифосфата кальция.

Для исследований использовали МОФК ЦК состава (масс. %):  $P_2O_5$  – 26,20; CaO – 57,70; CaO: $P_2O_5$  – 2,202; MgO – 0,60;  $Fe_2O_3$  – 0,34;  $Al_2O_3$  – 0,49;  $SO_3$  – 3,21; F – 2,84 и ЭФК из этого же сырья состава (масс. %):  $P_2O_5$  – 17,98; CaO – 0,31; MgO – 1,12;  $Fe_2O_3$  – 0,93;  $Al_2O_3$  – 1,36;  $SO_3$  – 2,32; F – 1,25. МОФК разлагали ЭФК при 80°C в течение 90 минут. Массовое соотношение суммы  $P_2O_5$  ЭФК и  $P_2O_5$  ФС к сумме оксидов кальция, магния, железа, алюминия фосфорита и ЭФК (R) варьировали от 1,33 до 2,04, что соответствует отношению  $P_2O_5$  ЭФК :  $P_2O_5$  ФС = 2,15-4,50. Кислую пульпу нейтрализовали газообразным аммиаком до pH 3,3-3,5 и сушили при температуре 90-100°C. Для дегидратации отобрали образцы удобрений с размером частиц от -4 до +3, от -3 до +2, от -2 до +1 мм.

Аммонизированные гранулированные фосфорное удобрения полученные при массовых соотношениях  $P_2O_5$ ЭФК: $P_2O_5$ ФС от 2,15 до 4,50 подвергли термической дегидратации при температурах от 150 до 300°C в муфельной печи. Изучено влияние температуры прокали на содержание различных форм усвояемых фосфатов кальция.

На рисунке приведены результаты влияния соотношения  $P_2O_5$ ЭФК: $P_2O_5$ ФС и температуры прокали на изменения полиформ усвояемых фосфатов в полифосфате кальция.

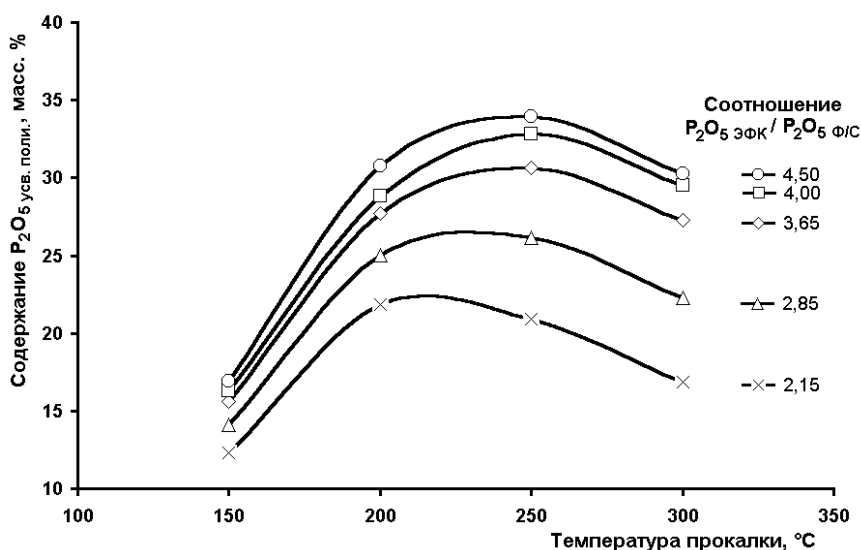


Рисунок 1 - Влияние соотношения  $P_2O_5$  ЭФК :  $P_2O_5$  ФС и температуры прокали на содержание усвояемых форм полифосфатов



С увеличением температуры от 150 до 200°С содержание  $P_2O_5$  усв. поли. увеличивается в среднем на 77-81 отн. % вне зависимости от соотношения  $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФС}$ . При дальнейшем увеличении температуры до 250°С в ПК, полученном при  $P_2O_{5ЭФК} : P_2O_{5ФС} = 1,33$ , содержание  $P_2O_5$  усв. поли. падает на ~ 5 отн. %, а при более высоких соотношениях - увеличивается на 5-10 отн. % по сравнению с температурой прокалики 200°С. При достижении температуры 300°С содержание  $P_2O_5$  усв. поли. снижается в среднем на 10-20%. Снижение содержания усвояемой формы фосфора происходит за счет перехода усвояемых полифосфатов в неусвояемые метафосфаты.

Содержание усвояемых форм ортофосфатов с увеличением температуры прокалики снижается сначала резко - в среднем в 2 раза (с увеличением температуры до 200°С), а затем плавно - в среднем на 30% при увеличении температуры от 200 до 250°С и на 15% при увеличении температуры от 250 до 300°С. Снижение содержания ортофосфатов объясняется их превращением в полифосфаты.

Таким образом, установлены оптимальные технологические параметры получения полифосфатов кальция из фосфоритов Центральных Кызылкумов. Оптимальной температурой прокалики, при которой наблюдается максимальное содержание усвояемых полиформ  $P_2O_5$  следует считать 230-260°С.

УДК 621.311

В. П. Кобринец, доц., канд. техн. наук;  
Н. П. Коровкина, доц., канд. пед. наук;  
Н. Н. Пустовалова, доц., канд. техн. наук.  
(БГТУ, г. Минск)

### **НЕКОТОРЫЕ ИНОВАЦИОННЫЕ МЕТОДЫ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ**

Основными направлениями экономии топливо-энергетических ресурсов можно считать следующие:

- внедрение частотно-регулируемых электроприводов;
- замена устаревших электроприводов современными энергосберегающими установками такими как вентильно-индукторными (ВИД).

Переход к частотно-регулируемому электроприводу (ЧРЭП) позволяет радикально решить проблему энергосбережения, однако требует заметных усилий как в сфере разработки совершенных преобразователей частоты, так и в создании эффективных алгоритмов энер-

гетического аудита, глубокого проникновения в особенности технологических процессов и оптимального использования современных микропроцессорных средств.

Система «электронный преобразователь частоты – короткозамкнутый асинхронный двигатель» в настоящее время является оптимальным техническим решением массового электропривода. Она особенно привлекательна на стадии модернизации предприятия: сохраняется все существующее оборудование, но между сетью и двигателем включается новый элемент – преобразователь частоты.

В настоящее время в мировой практике выполнен большой объем исследований и разработок нового типа электрических машин: вентильно-индукторных двигателей и базирующих на них электроприводов.

Экономия электроэнергии при замене асинхронных двигателей (АД) на ВИД одинаковых мощностей определялась по экономии электрической энергии в год. Исходными величинами являлись следующие: номинальные мощности АД и ВИД, коэффициенты полезного действия АД и ВИД.

Проведенные расчеты показали, что применение ЧРЭП и ВИД в качестве электроприводов различного технологического оборудования являются перспективными направлениями в системах энергосбережения промышленных предприятий.

УДК 621.577.6:536.24

В. И. Володин, проф., д-р техн. наук;  
С. В. Здитовецкая, ст. преп., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ТЕПЛООБМЕНА НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЕМКОСТНЫХ ТЕПЛОНАСОСНЫХ ВОДОПОДОГРЕВАТЕЛЕЙ**

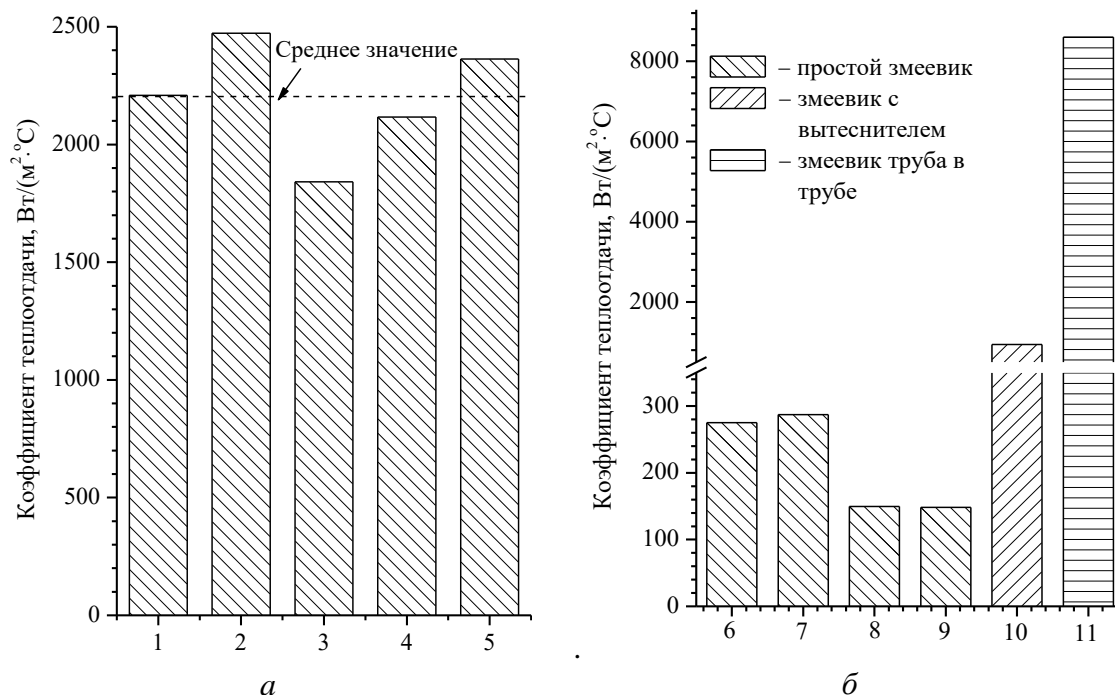
Теплонасосные системы теплоснабжения находят широкое применение и являются экономически целесообразными по сравнению с электрическими или огневыми водонагревателями. В данном исследовании в качестве водонагревателя используется совмещенная конструкция конденсатора и аккумулятора теплоты. Конструктивное решение которого включает теплоизолированный бак с нагревательным элементом в виде спирального змеевика. Внутри змеевика конденсируется хладагент, а отводимая теплота расходуется на нагрев воды.

Анализируются три альтернативных исполнения данного устройства. Первое – включает простой однозаходный спиральный змеевик в объеме жидкости. Второе – включает расположенные осесимметрично змеевик и внутри него вытеснитель, что позволяет увеличить скорость потока воды. Данные конструкции являются традиционными. Третья, предлагаемая конструкция, состоит из змеевика труба в трубе с потоком пара в центральной трубе и нагреваемой воды в кольцевом канале, который также погружен в жидкость.

Тепловое проектирование водоподогревателей требует данных о теплоотдаче, как со стороны конденсирующегося потока хладагента, так и со стороны нагреваемой воды. Анализ показал, что однозначные рекомендации по применению зависимостей для расчета коэффициентов теплоотдачи для рассматриваемой системы отсутствуют. Поэтому в настоящей работе был выполнен предварительный анализ уравнений подобия для расчета коэффициентов теплоотдачи со стороны конденсирующегося потока и нагреваемой воды для рассматриваемых конструктивных решений водоподогревателей.

Численный анализ проводится на примере водонагревателя с тепловым потоком 10 кВт, выполняющего функцию буферной емкости низкотемпературной системы отопления. Объем цилиндрической теплоизолированной емкости аккумулятора теплоты с внутренним диаметром 0,5 м высотой 1,1 м составляет 200 л. Спиральный змеевик выполнен из трубы диаметром 16×1 мм и шагом 18 мм. Змеевик труба в трубе дополнительно включает наружную трубу 27×1 мм. На вход в канал поступает пар хладагента R410A с температурой 85,8°C, давлением 2,4 МПа и расходом 0,047 кг/с. Диаметр простого змеевика и змеевика труба в трубе равен 0,4 м. Диаметр змеевика в конструкции с вытеснителем равен 0,474 м, а диаметр вытеснителя – 0,448×0,001 м. Температура воды на входе в буферную емкость 30°C, а на выходе – 35°C.

Сравнительный анализ зависимостей для расчета теплоотдачи при конденсации хладагента в водонагревателе с змеевиком труба в трубе проводился методом вычислительного эксперимента интегральным методом. Из рисунка видно, что максимальное отклонение от среднего значения коэффициента теплоотдачи 2201 Вт/(м<sup>2</sup>·°C) составляет 16,3% для зависимости Акерса [1]. Для дальнейшего анализа использовалась зависимость Бойко-Кружилина [1] с отклонением 12,4%, которая позволяет рассчитывать среднюю теплоотдачу при конденсации хладагентов в широком диапазоне изменения сухости пара на входе и выходе конденсатора.



**Рисунок – Значения коэффициентов теплоотдачи при конденсации хладагента (а) и нагревании воды (б) для корреляций: 1 – Чейто; 2 – Бойко-Кружилин; 3 – Акерс; 4 – Кавалини; 5 – ЦКТИ; 6 – ФЭИ-Жукаускас; 7 – Кулинченко; 8 – ЦКТИ; 9 – Нада; 10 – ЦКТИ; 11 – Петухов**

Особенностью водонагревателя с простым змеевиком является низкая скорость потока воды, а соответственно и невысокие значения коэффициентов теплоотдачи (столбцы 6–9), которые являются определяющими в теплопередаче. Необходимо отметить отсутствие адекватных данных по теплоотдаче со стороны нагреваемой воды для такой конструкции. Зависимости ФЭИ-Жукаускаса и Кулинченко [2] для вынужденного потока не учитывают шаг витков змеевика, зависимость ЦКТИ [3] не учитывает характер потока. Зависимость Нада [4] учитывает эти факторы для смешанной конвекции, но она получена для конкретного сочетания конструктивных параметров теплообменника и требует подтверждения для их широкой области изменения.

Добавление вытеснителя повышает теплоотдачу в несколько раз, и она становится сравнимой с данными по конденсации (столбец 10). Предлагаемая конструкция с погруженным змеевиком труба в трубе позволяет достичь максимального значения коэффициента теплоотдачи, полученного по зависимости Петухова [5] со стороны воды (столбец 11), а соответственно и коэффициента теплопередачи.

Сравнение массогабаритных характеристик конструкций емкостных теплонасосных водоподогревателей показало, что минимальная высота змеевикового спирального нагревателя 0,406 м достигается при

использовании конструкции труба в трубе. В конструкции с вытеснителем, высота змеевика 0,522 м. В случае простого змеевика – 1,64 м, что не соответствует емкости аккумулятора теплоты и требует более длительной работы теплового насоса для нагрева воды до требуемой температуры при ее многократной циркуляции. Масса водоподогревателя труба в трубе также имеет минимальное значение 17,04 кг. Суммарная масса змеевика совместно с вытеснителем равна 27,03 кг, а простого змеевика – 42,28 кг.

Таким образом, в качестве буферной емкости целесообразно использовать водоподогреватель со змеевиком труба в трубе, который обладает наилучшими массогабаритными характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Santa R. The Analysis of two-phase condensation heat transfer models based on the comparison of the boundary condition // Acta Polytechnica Hungarica. – 2012. – Vol. 9. No. 6. – P. 167–180.
2. Кириллов, П. Л. Справочник по теплогидравлическим расчетам (ядерные реакторы, теплообменники, парогенераторы) / П. Л. Кириллов, Ю. С. Юрьев, В. П. Бобков; под общ. ред. П. Л. Кириллова. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 360 с.
3. Тепловой и гидравлический расчет теплообменного оборудования АЭС. Методические указания: РД 24.035.05-89. – Л.: НПО ЦКТИ, 1991. – 211 с.
4. Performance enhancement of shell and helical coil water coolers using different geometric and fins conditions / S.A. Nada [et. al.] // Heat Transfer – Asian Research. – 2016. – Vol. 45(7). – P. 631–647.
5. Петухов Б. С., Генин Л. Г., Ковалев С. А. Теплообмен в ядерных энергетических установках. – Москва: Изд-во МЭИ, 2003. – 548 с.

В. В. Кузьмин, доц., канд. техн. наук;  
В. С. Францкевич, зав. каф., доц., канд. техн. наук;  
Д. Ю. Мытько, асп.;  
Б. С. Хусаинов, магистрант;  
(БГТУ, г. Минск)

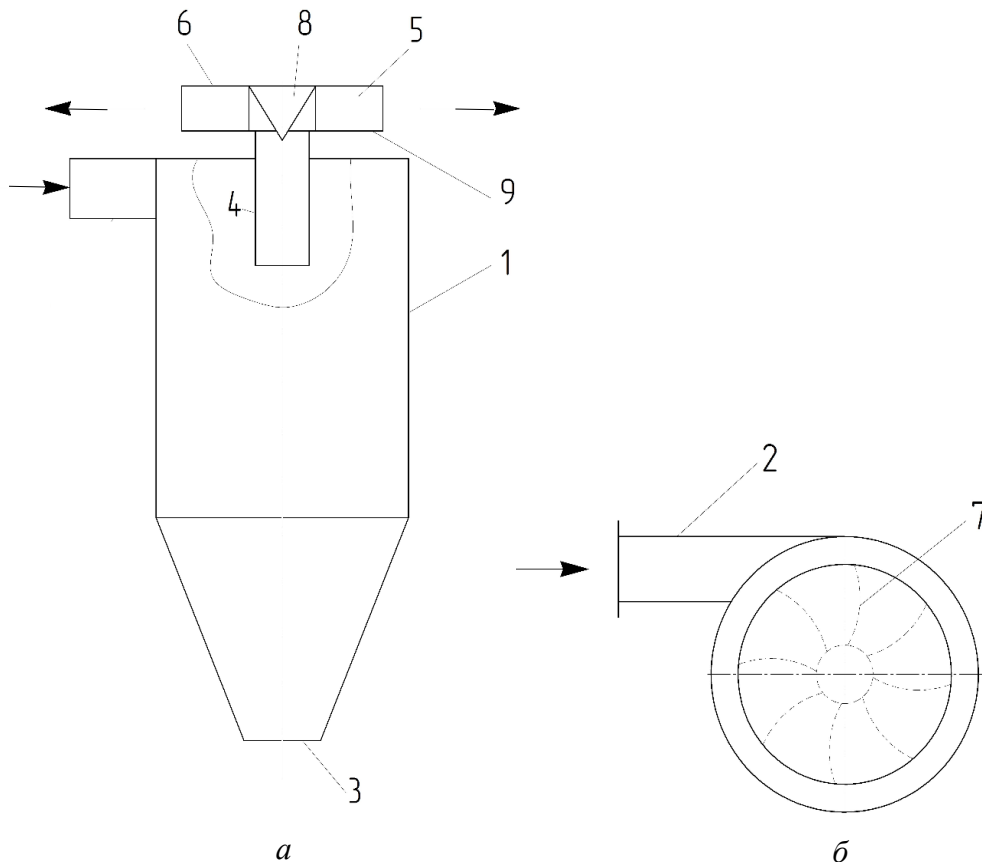
## **СНИЖЕНИЕ ГИДРАВЛИЧЕСКОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ЦИКЛОННЫХ СЕПАРАТОРОВ С ПОМОЩЬЮ РАСКРУЧИВАЮЩЕГО УСТРОЙСТВА РАДИАЛЬНОГО ТИПА**

Исследование конструкции и работы циклонных сепараторов, используемых на предприятии «Кроноспан» (занимается производством ДСП, ДВП, ламината и т.п.), в частности сепараторов, служащих для отделения древесного волокна от сушильного агента после трубы-сушилки, показало, что они не снабжены устройствами для регенерации кинетической энергии вращательного движения очищенного газа и приспособлениями для защиты от атмосферных осадков ("зонтами", коленами и т.п.). При этом верхняя, наружная часть выхлопной трубы выполнена меньшего сечения, чем нижняя, что приводит к увеличению средней скорости газа на 40% – такое решение очевидно и служит для предотвращения попадания в аппарат осадков, однако ведет и к дополнительному увеличению потерь динамического давления газа.

Для снижения гидравлического сопротивления центробежного сепаратора и соответственно энергозатрат на сепарацию, и одновременно создания защиты от атмосферных осадков предложена конструкция раскручивающего устройства, показанная на рис. 1. Плавное преобразование кинетической энергии вращательного движения потока в потенциальную энергию давления происходит при его движении от центра к периферии между изогнутых лопастей 7. Увеличение площади выходного сечения для потока по сравнению с площадью поперечного сечения выхлопной трубы дополнительно снижает среднюю скорость и динамическое давление газа, общие потери давления. Радиальный выход газа также предотвращает попадание атмосферных осадков в выхлопную трубу при выбросе газа непосредственно в атмосферу.

Расположение устройства уже на выходе из выхлопной трубы позволяет не нарушать вращательное движение газа внутри сепаратора, и соответственно не оказывать негативного влияния на эффективность разделения. Последнее может иметь место, в частности, в высокоэффективных циклонах при установке раскручивающих устройств непосредственно в выхлопной трубе.

Характерным отличием данного устройства является радиальное движение раскручиваемого газа в нем – аналогично движению газа в радиальных вентиляторах. В предложенных ранее конструкциях поток двигается вдоль оси раскручивающего устройства (как в осевых вентиляторах). Поскольку для плавного раскручивания потока требуется значительная длина лопастей, установка раскручивающего устройства осевого типа может существенно увеличивать общую высоту сепаратора. Применение средств защиты от атмосферных осадков дополнительно увеличат ее, а также гидравлическое сопротивление выходящему газовому потоку. При ограничениях по высоте циклона (например, устья выхлопных труб циклонных сепараторов секции сушки на заводе «Кронспан» находятся на высоте 50 м) такое ее увеличение может оказаться неприемлемым.



**Рисунок 1 - Центробежный сепаратор с раскручивающим устройством**

*a* – вид спереди; *б* – вид сверху;

1 – корпус сепаратора, 2 – входной патрубок, 3 – пылевывпускное отверстие, 4 – выхлопная труба, 5 – раскручивающее устройство, 6 и 9 – верхняя и нижняя крышки раскручивающее устройство, 7 – лопасти, 8 – обтекатель.

А. Ш. Хаджибаев, магистрант;  
А. А. Ковалева, студ.;  
Е. Г. Федарович, студ.;  
А. Э. Левданский, зав. кафедрой, д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ НЕФТЯНОГО КОКСА ОАО «НАФТАН»**

На нефтеперерабатывающих предприятиях постоянно образуются твердые отходы нефтепереработки. Одним из таких является нефтяной кокс. Производственники различают две разновидности нефтяного кокса. Один вид это кокс, который образуется в виде отложений на стенках аппаратов и трубопроводов технологических установок в процессе их эксплуатации. Такой разновидности кокса на ОАО «Нафтан» образуется в небольшое количество, около 10-20 тонн в год, и утилизируется он путем захоронения. Вторая разновидность нефтяного кокса образуется на некоторых нефтеперерабатывающих предприятиях, где реализуется глубокая переработка нефти за счёт коксования тяжелых фракций с целью получения большего выхода светлых продуктов. Промышленный процесс коксования осуществляется на установках трёх типов: периодическое коксование в коксовых кубах, замедленное коксование в камерах, непрерывное коксование в псевдоожиженном слое кокса-носителя. На ОАО «Нафтан» в настоящий момент ведется строительство установки замедленного коксования ввод в эксплуатацию, которой намечен на август месяц 2020 года.

Ожидается, что производительность установки по нефтяному коксу составит порядка 1000 тонн в сутки. Утилизировать такое количество нефтяного кокса путем захоронения недопустимо.

Нефтяной кокс представляет собой кусковой материал неправильной формы черного цвета с металлическим блеском. Ожидается, что размеры кусков нефтяного кокса, которые будут выгружаться из установки замедленного коксования, не будут превышать 80 мм. В тоже время размеры кусков нефтяного кокса, образующегося в виде отложений на стенках аппаратов и трубопроводов технологических установок, зависят в основном от способа очистки оборудования.

Образец такого нефтяного кокса был исследован методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащённым системой химического микроанализа EDX JED-2201, позволяющей производить одновременный автоматический каче-



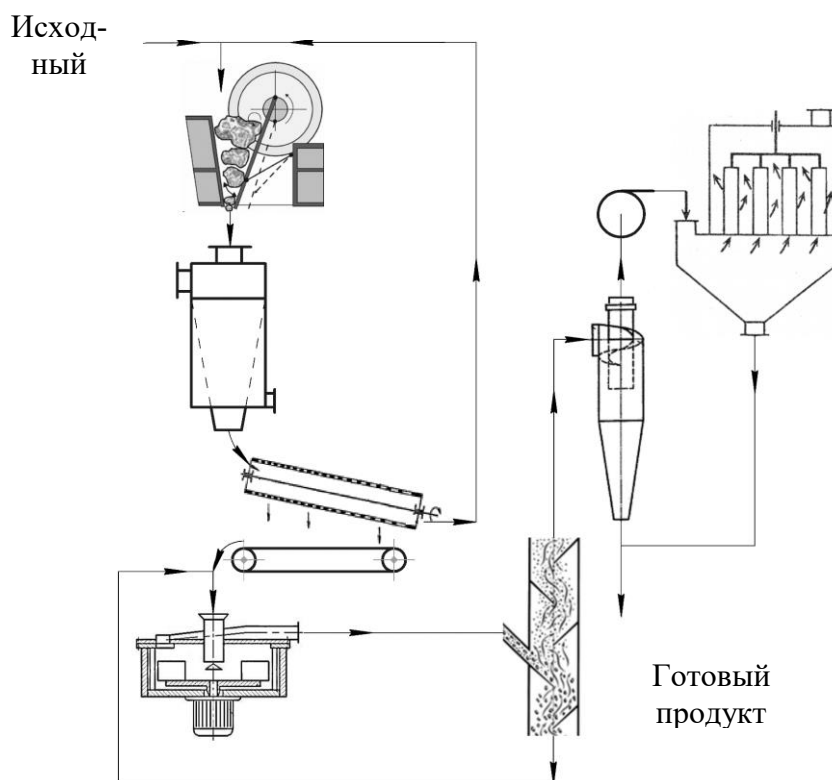
ственный и количественный химический анализ исследуемого объекта. Результаты исследования представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Химический состав образца**

Элемент	C	O	Na	Al	Si	S	Cl	Ca	V	Fe	Cu	Zn
Содержание мас. %	57.5	2.6	3.1	0.5	0.5	10.9	2.3	0.4	0.9	15.2	2.9	3.2

Нефтяному коксу можно найти различные области применения. Он может быть использован в качестве топлива, пигмента, наполнителя в композиционных материалах, при производстве технического углерода. В различных технологиях дальнейшего применения данного отхода к нему предъявляются различные требования по гранулометрическому составу.

Для достижения заданного гранулометрического состава нами предлагается следующая технологическая схема переработки нефтяного кокса, представленная на рисунке 1.



- 1 – грубое дробление; 2 – механическое удаление поверхностной влаги; 3 – грохочение; 4 – тонкой помол; 5 – пневмокласификация; 6 – очистка газа в циклоне; 7 – очистка газа в рукавном фильтре

**Рисунок 1 – Технологическая схема переработки нефтяного кокса до заданного гранулометрического состава**

На экспериментальной щековой дробилке были проведены исследования по грубому дроблению кусков нефтяного кокса. При проведении данных исследований изучалось влияние угла установки и частоты качаний подвижной щеки дробилки на производительность и дисперсный состав получаемого материала. В результате данных исследований было установлено, что куски исследуемого материала проявляют ярко выраженные свойства хрупких каменных материалов. Из классического курса «Сопротивление материалов» известно, что при сжатии таких образцов разрушение начинается с появления продольных, параллельных направлению силы трещин. При практически параллельной установке щек дробилки на выходе мы получали материал в виде пластинок. Два размера, которых сопоставимы с размерами исходных кусков нефтяного кокса. Естественно, в таком виде получаемый материал не может подаваться в мельницу на последующее измельчение. Кроме того при практически параллельной установке щек дробилки в место ожидаемого увеличения производительности наблюдался обратный эффект, а иногда и подвисание измельчаемого материала. В данных случаях размеры кусков были сопоставимы с расстоянием между щеками дробилки и эти куски испытывали напряжения и деформации не превышающие предела пропорциональности (рисунок 2). Как следствие дробилка работала в холостую. По результатам проведенных исследований установлено, что угол между щеками дробилки должен быть не менее  $12^\circ$ , а частота качаний щеки как можно больше.



**Рисунок 2 – Материал, пропущенный через дробилку**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гимаев Р.Н., Кузеев И.Р., Абызгильдин Ю.М. Нефтяной кокс. М.: Химия, 1992. 80 с.
2. Гусейнова А.Р., Салимова Н.А., Гусейнова Л.В. Разработка технологии получения топливных брикетов с применением коксовой мелочи // Литье и металлургия. 2012. № 3(67). 325–327 с.
3. Мановян А.К. Технология переработки природных энергоносителей. М.: Химия, Колос С, 2009. 456 с.

А. А. Ковалева, студ.; Е. Г. Федарович, студ.;  
О. Н. Остапук, студ.; А. Ш. Хаджибаев, магистрант;  
А. Э. Левданский, зав. кафедрой, д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ТВЕРДЫХ ПРОДУКТОВ ПИРОЛИЗА ИЗНОШЕННЫХ АВТОМОБИЛЬНЫХ ШИН ПОЛУЧАЕМЫХ НА УСТАНОВКЕ ООО «РТС ГРУПП»**

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, ежегодно в нашей стране образуется свыше 24 млн. т отходов производства и потребления, в том числе 2,4 млн. т отходов древесины, 60 тыс. т использованных автомобильных шин, до 50 тыс. т вторичного полимерного сырья. И только 16 % от всей этой массы используется для производства продукции или энергии, а остальная часть накапливается на территории республики.

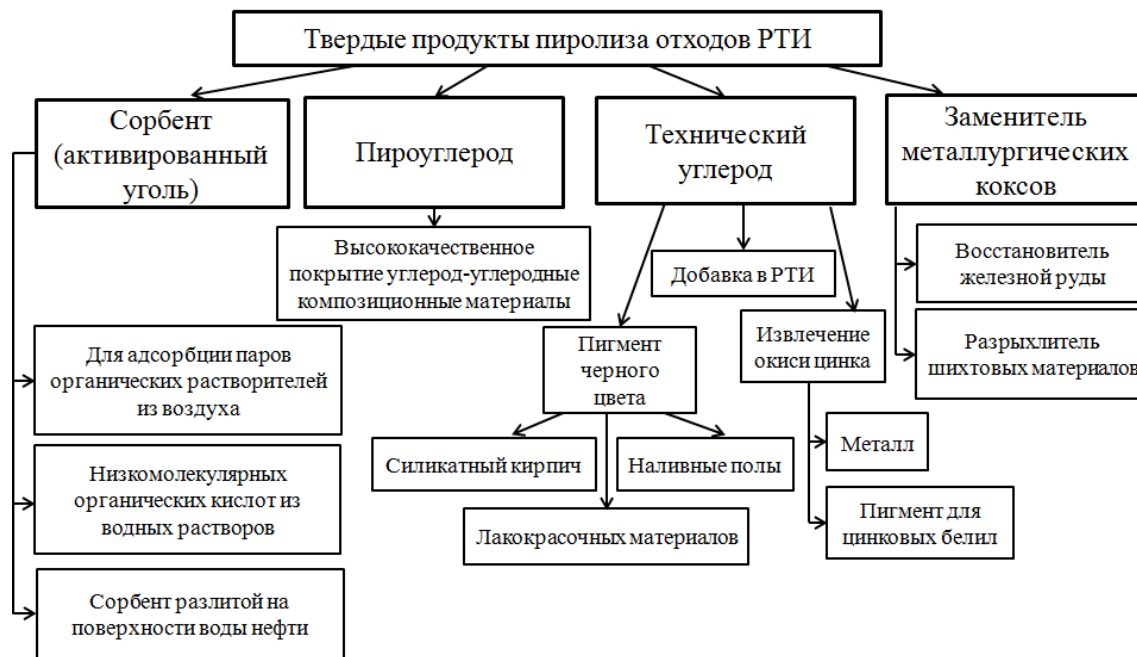
Наиболее перспективным методом переработки резинотехнических изделий является пиролиз – процесс физического и химического распада материала при высоких температурах без доступа воздуха [1 – 3]. Во время пиролиза сульфидные связи, возникающие в каучуке, разрушаются, а углеродные цепи разрываются, благодаря чему и образуются твердые, жидкие и газообразные продукты, которые могут подвергаться дальнейшей обработке и найти применение в промышленности.

Переработка резинотехнических отходов пиролизом считается экологически безопасным методом, поскольку процесс протекает в отсутствие атмосферного воздуха и содержание токсичных соединений в пиролизном газе и жидких продуктах незначительно [4].

Твердая фракция (приблизительно 46 масс. %) пиролиза резинотехнических отходов, в том числе изношенных автопокрышек, сопровождается образованием конечных продуктов: уголь, остатки стали, диоксид кремния, оксиды и сульфиды цинка, а также любые другие остатки используемых катализаторов.

Нахождение областей применения твердым продуктам пиролиза является важнейшей и актуальной задачей. С этой целью проведен поиск возможных направлений переработки твердых продуктов пиролиза изношенных автомобильных шин получаемых на установке ООО «РТС групп».

На рисунке 1 представлены возможные основные направления переработки твердых продуктов пиролиза отходов РТИ.



**Рисунок 1 – Основные направления переработки твердых продуктов пиролиза отходов резинотехнических изделий**

Существует возможность использования твердого остатка низкотемпературного пиролиза автомобильных шин в качестве сорбента для удаления некоторых органических загрязнений (метиленового голубого, фенола) для очистки сточных вод, в качестве исходного материала при получении топлива в специальных топочных устройствах [3].

Так же термоллизом резиновой крошки в ТНО (мазут) в присутствии горючего сланца, играющего роль активатора термоллиза и выносителя образующегося кокса, можно получать высококачественные вяжущие для дорожного битума, являющегося основным компонентом современных асфальтобетонных дорожных материалов [5].

Твердый остаток в виде технического углерода (смесь высокомолекулярных углеводородов сложного строения) может применяться в качестве одного из компонентов исходного сырья для производства резиновых изделий (шин, конвейерных и транспортерных лент, шлангов, кабеля, приводных ремней, автомобильных ковриков, брызгови-ков, подкрылков, резиновых смесей и прочее).

После проведения дополнительной очистки технический углерод используется в резинотехнической и лакокрасочной промышленности. Пиролизный технический углерод может найти применение в лакокрасочной промышленности в качестве пигмента черного цвета.

Его можно использовать для окрашивания силикатного кирпича, наливных полов, штукатурки и других строительных материалов.

Технический углерод также можно использовать для выделения из него оксида цинка (содержание от массы углерода достигает – 17 %) с последующей переработкой его на металл или пигмент для получения цинковых белил. Часто технический углерод используют как замедлитель процесса старения пластмасс.

На основании обследования существующей установки ООО «РТС групп» и параметров ее работы с выдачей исходных данных на реконструкцию опытно-промышленной установки утилизации изношенных автопокрышек методом пирогенерации производительностью до 2500 тонн в год. Предложена предварительная технологическая схема переработки твердого остатка.

Созданы экспериментальные установки для исследования процессов грохочения и помола твердого остатка, а также установка для исследования процессов очистки газового потока от измельченных твердых продуктов пиролиза резинотехнических изделий.

Получены экспериментальные зависимости по результатам предварительных исследований процессов дробления, грохочения и помола твердых продуктов пиролиза отходов резинотехнических изделий. С целью получения требуемого гранулометрического состава продукта.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Tang Daowen, Li Junqi, Chu Yonghao, Wu Fuzhong, Zhao Pinguan Исследование процесса пиролиза отходов полимеров и их утилизации Guizhou gongye daxue xuebao. Ziran kexue ban // J. Guizhou Univ. Technol. Natur. Sci. Ed.- 2004. – V.33.- N 6.-P. 83-85, 102.

2. Устройство для низкотемпературного пиролиза. Vorrichtung zur Niedrigtemperaturpyrolyse Заявка 10348987 Германия, МПК 7 С 10 В 53/00. Berndt Peggy Diana. N 10348987.8; Заявл. 17.10.2003; Опубл. 25.05.2005. Нем. DE.

3. Шарыпов В. И., Береговцова Н. Г., Барышников С. В., Кузнецов Б. Н. Совместный пиролиз синтетических и природных полимеров как метод утилизации их отходов // Тезисы докладов 9-й Конференции «Деструкция и стабилизация полимеров».- Москва, 2001.-С. 219-220.

4. Никитин Н.И. Пиролизная утилизация автопокрышек / Н.И. Никитин, И.Н. Никитин // Кокс и химия. – 2008. – № 8. – С. 3–7.

5. Способ утилизации шин. Tire recycling process Пат. 6659025 США, МПК 7 F 23 G 7/00. Yu Zhian. N 10/003010; Заявл. 26.10.2001; Опубл. 09.12.2003; НПК 110/341. Англ.

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ СВОБОДНО-КОНВЕКТИВНОЙ ТЕПЛООТДАЧИ ОДНОРЯДНОГО ПУЧКА ИЗ КРУГЛОРЕБРИСТЫХ ТРУБ С РАЗЛИЧНОЙ ВЫСОТОЙ ОРЕБРЕНИЯ В ПОТОКЕ ВОЗДУХА**

Воздухоохлаждаемые теплообменные аппараты применяются в различных отраслях промышленности для конденсации и охлаждения технологических продуктов и энергоносителей. В настоящее время данные теплообменники применяются в основном в режиме вынужденной конвекции, который позволяет значительно увеличить коэффициент теплопередачи и тем самым снизить габариты теплообменника. Но эксплуатация таких ТВО требует значительного потребления энергии на привод вентиляторов. Одним из технических решений по энергосбережению при эксплуатации ТВО является частичное или полное отключение вентиляторов – перевод работы ТВО в режим свободной конвекции.

К сожалению, область температур окружающего воздуха, при которых возможно применение воздухоохлаждаемых теплообменников в условиях свободной конвекции, ограничена. В нашем случае свободно-конвективный теплообмен интенсифицировался с помощью вытяжной шахты [1].

В данной работе были проведены экспериментальные исследования однорядного пучка из шести круглоребристых труб с поперечным шагом  $S_1 = 64$  мм (относительным поперечным шагом  $\sigma_1 = S_1 / d = 1,140$ ) с различной высотой оребрения труб. Геометрические размеры биметаллических оребренных труб со спиральными накатными ребрами были следующие: наружный диаметр  $d = 56,0$  мм; диаметр трубы по основанию  $d_0 = 26,8$  мм; высота ребра  $h = 14,6$  мм; шаг ребра  $s = 2,5$  мм; средняя толщина ребра  $\Delta = 0,5$  мм; длина трубы  $l_n = 330$  мм (теплоотдающая длина  $l = 300$  мм), коэффициент оребрения трубы  $\phi = 19,3$ . Материал ребристой оболочки – алюминиевый сплав АД1М, материал несущей трубы – углеродистая сталь. Диаметр несущей трубы  $d_n = 25$  мм, толщина стенки  $\delta = 2$  мм.

Для изменения высоты оребрения труб в однорядном пучке их ребра стачивались с помощью шлифования (соблюдался относительный поперечный шаг  $\sigma_1 = 1,140$ ) до: 1) высоты ребра  $h = 12,0$  мм, соответственно наружный диаметр труб составил  $d = 50,8$  мм, а коэффициент

оребрения  $\varphi = 15,1$ ; 2)  $h = 8,0$  мм;  $d = 42,8$  мм –  $\varphi = 9,4$ ; 3)  $h = 4,1$  мм;  $d = 35,0$  мм –  $\varphi = 4,8$ ; 3)  $h = 2,0$  мм;  $d = 30,8$  мм –  $\varphi = 2,8$ .

Для интенсификации свободно-конвективного теплообмена над поверхностью однорядного пучка, описанного выше, устанавливались два вида шахт – с регулируемым проходным сечением и регулируемой высотой [1]. Первым типом являлась шахта с регулируемым проходным сечением, представляющая собой параллелепипед из фанеры с прямоугольным основанием, высотой 0,52 м. Для регулирования проходного сечения на ее выходе устанавливались крышки с круглыми отверстиями различного диаметра  $d_{\text{отв}} = 0,105$ ; 0,160 и 0,205 м. Другой тип – это шахта с прямоугольным основанием, переходящим через конфузор в цилиндрическую трубу диаметром 0,105 м, регулируемой высотой  $H = 0,52$ ; 1,16; 2,10 м.

Получено, что при снижении высоты оребрения круглоребристых труб (от одной высоты к другой, например  $h = 14,6$  мм по сравнению с  $h = 12,0$  мм и т.д.) теплоотдача однорядного пучка в режиме свободной и смешанной конвекции увеличивается в 1,1–1,6 раза. Также видно, что интенсификация свободно-конвективного теплообмена однорядного пучка протекает по-разному при различных высотах оребрения труб. Например, при  $h = 14,6$  мм вытяжная шахта с выходным диаметром отверстия  $d_{\text{отв}} = 0,105$  м ухудшает теплоотдачу однорядного пучка по сравнению со свободно-конвективным режимом в 1,1 раза, а при  $h = 4,1$  мм наоборот увеличивает теплоотдачу однорядного пучка в 1,28 раза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сидорик Г.С. Экспериментальный стенд для исследования тепловых и аэродинамических процессов смешанно-конвективного теплообмена круглоребристых труб и пучков // Труды БГТУ. Сер. 1. Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2018. № 1 (204). С. 85–93.

2. Сухоцкий А.Б., Данильчик Е.С. Исследование свободноконвективного теплообмена оребренной трубы и однородного пучка при различных углах наклона труб к горизонтальной плоскости // Труды БГТУ. Сер. 1. Лесное хозяйство, природопользование и переработка возобновляемых ресурсов. 2019. № 2 (222). С. 272–279.

3. Сухоцкий А.Б., Сидорик Г.С. Исследование смешанноконвективной теплоотдачи однорядных воздухоохлаждаемых теплообменников при различных поперечных шагах установки труб // Известия высших учебных заведений. Проблемы энергетики. 2017. № 19. С. 3–11.

В.Б. Кунтыш, проф., д-р техн. наук;  
А.Б. Сухоцкий, доц., канд. техн. наук;  
Г. С. Маршалова, ассист., канд. техн. наук;  
В. Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ТЕМПЕРАТУРНОГО ФАКТОРА НА ТЕПЛОТДАЧУ ШАХМАТНОГО ПУЧКА ИЗ РЕБРИСТЫХ ТРУБ АВО В ПОТОКЕ ВОЗДУХА**

Температурный фактор представляет собой отношение абсолютной температуры стенки трубы  $T_{ст}$  и потока  $T_{п}$ , т. е.  $T_{ст}/T_{п}$  или наоборот  $T_{п}/T_{ст}$ . Он учитывает влияние неизотермичности (неравномерности) потока на теплоотдачу. Известно ограниченное количество опытов [1, 2] по изучению влияния температурного фактора на теплообмен пучков ребристых труб в поперечном потоке воздуха. Полученные результаты имеют протеворечивый характер и не охватывают параметры пучков и ребристых труб аппаратов воздушного охлаждения (АВО).

Поэтому нами проведено изучение локальным тепловым моделированием теплоотдачи при перпендикулярном обтекании воздухом шахматного шестирядного пучка АВО из труб со спиральными алюминиевыми ребрами геометрических параметров  $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta = 56 \times 26,8 \times 14,6 \times 2,5 \times 0,5$  мм ( $d_0 = d_0 - 2h$ ). Коэффициент оребрения  $\phi = 19,26$ . Несущая труба наружным диаметром  $d_n = 20$  мм стальная. Электрокалориметр помещался в середине третьего поперечного ряда пучка у которого  $S_1 = 68$  мм и  $S_2 = 50$  мм. Температура воздуха была постоянной  $\approx 20^\circ\text{C}$  ( $T_{п} = 293$  К), а стенки переменной  $t_{ст} = 39,5; 70,3; 101^\circ\text{C}$  ( $T_{ст} = 312,5; 343,3; 474$  К). Температурной фактор изменялся в диапазоне  $\psi = T_{ст}/T_{п} = 1,065; 1,17; 1,62$ .

Температурный фактор при  $\psi > 1,17$  не оказывает влияния на теплоотдачу, но с уменьшением  $\psi$  до 1,065 интенсивность теплоотдачи снижается в среднем на 7–8%, что необходимо учитывать при тепловом расчете АВО.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Антуфьев В. М., Белецкий Г. С. Влияние температурного фактора на теплоотдачу трубчатых поверхностей нагрева в поперечном потоке газов // Котлотурбостроение, 1948. №4. С. 1–4.
2. Юдин В. Ф. Теплообмен поперечнооробренных труб. Л.: Машиностроение, 1982. 189 с.



## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ГАЗОВОГО ПОТОКА В ЦИКЛОНЕ С РЕЦИРКУЛЯЦИОННЫМ КОНТУРОМ

Несмотря на достижения науки в области создания различных конструкций пылеуловителей, конструкции многих циклонов, установленных сегодня на предприятиях, в основе изменились очень незначительно. Центробежные силы могут в несколько раз превышать силы тяготения, и поэтому такие устройства соответствующего размера пригодны для сепарации мелких частиц размером около 1 мкм. Наименьший размер определяется воздействием турбулентности и влиянием вторичных течений [1].

Объектом исследований в данной работе является новая конструкция циклона [2] с рециркуляционным контуром, представленная на рисунке 1. Он состоит из стандартных цилиндрического корпуса 1, конического днища 2 с горизонтальным входным патрубком 3 и бункера 4. Рециркуляция потока происходит в верхней части аппарата.

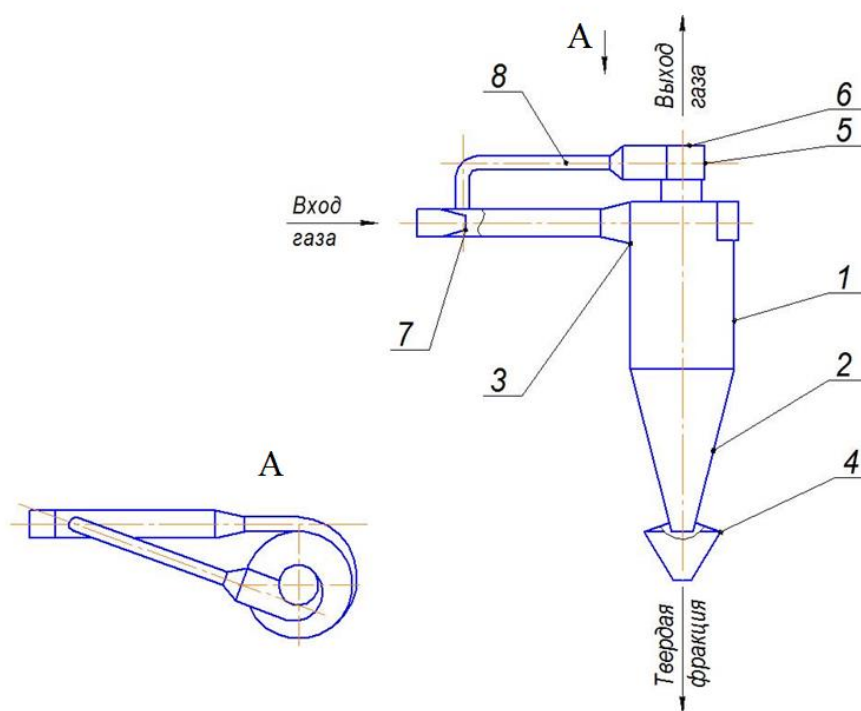


Рисунок 1 – Циклон с рециркуляционным контуром

Запыленный газовый поток подается в центральное отверстие трубы Вентури 7 и далее во входной патрубок циклона. Как известно, в циклоне твердые частицы под действием центробежных сил движутся к стенкам и поступают в нижерасположенный бункер. Однако самые мелкие частицы следуют за потоком воздуха и поступают в выхлопную трубу циклона 5, где они движутся в основном в пристеночной области.

Далее часть уже очищенного газового потока с наибольшим содержанием неуловленных мелких частиц поступает в кольцевой зазор между выхлопной трубой циклона и улиткой 6, откуда поток направляется по рециркуляционной трубе 8 обратно в трубу Вентури и далее на повторное улавливание.

Таким образом, данная конструкция пылеуловителя позволит достичь более высокой степени очистки, в особенности для газов, загрязненных частицами размером до 1 мкм и менее.

Для создания геометрической модели циклона с рециркуляционным контуром было использовано 3D-Моделирование. Для описания движения частиц в циклоне была выбрана RNG k- $\epsilon$ -модель [3], имеющая следующие отличия:

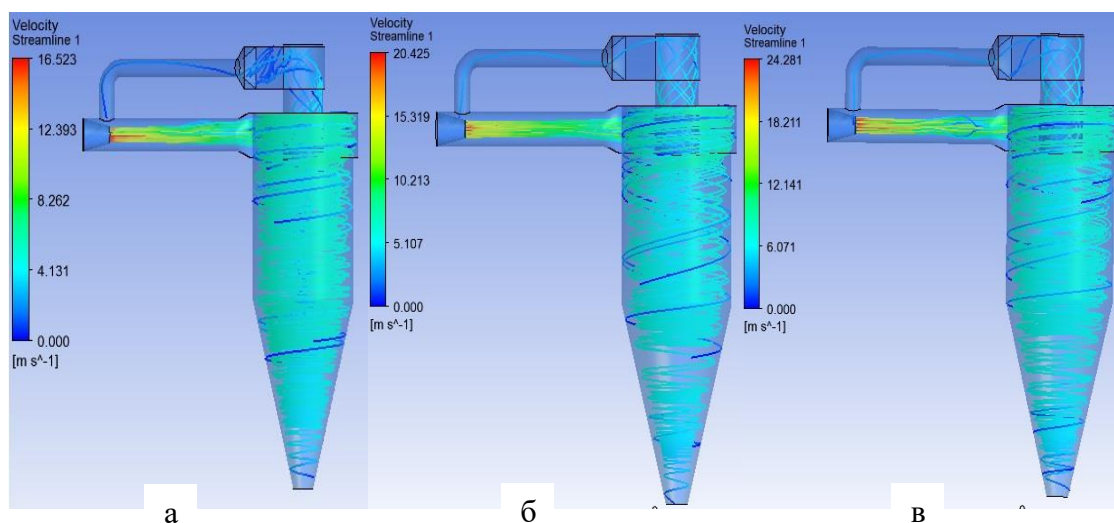
- дополнительный член в уравнении, который улучшает точность вычислений для процессов с высокими скоростями;
- в модели учтено влияние завихренности на турбулентность, что увеличивает точность для высокозавихренных процессов.

Моделирование движения газа в циклоне с рециркуляционным контуром проводилось при трех различных скоростях на входе в патрубок, которые определялись из диапазона условной скорости газа и находятся в пределах 1,3–1,9 м/с.

На рисунке 2 показана трассировка частиц в циклоне при трех разных скоростях газа на входе. Из рисунка видно, что частицы движутся в пристеночной области циклона с максимальной скоростью у входа в патрубок, которая постепенно снижается к нижней части цилиндрического корпуса.

Также можно заметить, что частицы заходят в рециркуляционный контур циклона, таким образом, можно сказать, что рециркуляция газового потока осуществляется. Как и следовало ожидать, увеличение скорости во входном патрубке положительно влияет на рециркуляцию газа, но тем самым увеличивается гидравлическое сопротивление.

Были получены планы тангенциальных и осевых скоростей, а также потерь давления в корпусе циклона. У стенок циклона



**Рисунок 2 – Скорость движения частиц по траекториям:  
 скорость на входе в патрубок: а – 16,43 м/с; б – 20,22 м/с; в – 24,01 м/с**

гидравлическое сопротивление увеличивается, так же как и обе составляющие скорости потока. При этом с увеличением тангенциальной скорости снижается скорость вихря в центральной оси аппарата, а при увеличении скорости газа во входном патрубке давление у стенок конической части циклона снижается.

Полученные результаты могут быть использованы для обоснованного выбора конструктивных и технологических параметров центробежных пылеуловителей с рециркуляционным контуром при их проектировании.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Устройство и принцип действия циклонов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://studopedia.ru>. Дата доступа: 20.04.2019.
2. Мисюля Д.И., Кузьмин В.В., Мытько Д.Ю. Повышение эффективности очистки газов в циклонах с помощью частичной рециркуляции потока // Нефтехимия-2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтегазопереработке.: в 2-х частях. – Минск: БГТУ, 2018. – Ч. 1. С. 230–231.
3. Renormalization group modeling and turbulence simulations / S.A. Orszag, V. Yakhot, W.S. Flannery, F. Boysan, D. Choudhury, J. Maruzewski, B. Patel // International conference on near-wall turbulent flows, Tempe, Arizona, 1993.

А. Э. Левданский, зав. кафедрой, д-р техн. наук;  
Д. Г. Калишук, доц., канд. техн. наук;  
Н. П. Саевич, доц., канд. техн. наук;  
Е. В. Опимах, ст. преп., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **АНАЛИЗ РАБОТЫ СИСТЕМЫ ОХЛАЖДЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО ГРАНУЛЯТА**

Гранулят полиамида 6 является товарной продукцией Гродненского завода «Химволокно». Он также используется в качестве полупродукта на указанном предприятии при производстве полиамидных волокон различного назначения. В процессе получения гранулят находится в контакте с охлаждающей водой. Поэтому он в последующем подвергается сушке, нагреваясь при этом до температуры порядка 120 °С. После сушки гранулят направляется в охладитель шахтного типа, а затем на фасовку. С целью предотвращения деструкции полиамида сушка и охлаждение гранулята осуществляются в инертной среде – в токе азота. Аппаратурно-технологическое оформление производства гранулята полиамида, в том числе и стадий его сушки и охлаждения, разработано германской фирмой «Аквафил Инжиниринг», его проект выполнен ОАО «Гродненский научно-исследовательский и проектный институт азотной промышленности продуктов органического синтеза».

В процессе эксплуатации упомянутого выше производства полиамида выявлено, что при работе стадии охлаждения гранулята не обеспечивается регламентная температура продукта на выходе из охладителя. Вследствие этого, по мнению технологического персонала производства полиамида, гранулят в значительной мере содержит нежелательную фракцию в виде пленок и волокон. Наличие указанной фракции не только снижает качество гранулята, но и отрицательно влияет на работу оборудования из-за ее налипания и засорения аппаратов. Поэтому на производстве поставлена цель: добиться охлаждения гранулята до 60°С. Кроме этого в перспективе предполагается увеличить выпуск гранулята с существующих 70 до 90 тонн в сутки, так как синтез полиамида в увеличенном объеме на заводе «Химволокно» возможен.

По указанным выше причинам руководство Гродненского завода «Химволокно» рассматривает возможность модернизации стадии сушки гранулята на производстве полиамида. Для проведения анализа

работы существующей системы охлаждения гранулята и разработки концепции ее модернизации предприятие обратилось на кафедру процессов и аппаратов химических производств УО БГТУ.

На первом этапе проведения работ были составлены уравнения материального и теплового баланса стадии охлаждения гранулята, выполнены их решения и анализ. Значительную сложность и трудоемкость при этом составило установление истинной удельной теплоемкости полиамида 6. Для этого авторами было проанализировано более 50 фундаментальных источников: справочников, монографий, учебников и т. д. В результате было выявлено, что в диапазоне температуры от 20 до 160°C удельная теплоемкость полиамида 6 находится в пределах от 1,6 до 2,7 кДж/(кг·град). Нами были приняты как наиболее адекватные данные по теплоемкости полиамида 6 из монографиях «Пивень, А. Н. Теплофизические свойства полимерных материалов. – Киев: Вища школа, 1976» и «Тадмор, К. Теоретические основы переработки полимеров. – М. : Химия, 1984». Результаты расчетов с применением величин из данных источников отличались примерно на 10 %.

Выяснено, что при производительности по грануляту 70 т/сутки и его охлаждении от 120 до 100°C тепловая мощность охладителя составляет 35 – 40 кВт при расходе азота 1080 – 1230 м<sup>3</sup>/ч. Для охлаждения 90 т/сутки гранулята требуется тепловая мощность охладителя 130 – 140 кВт при расходе азота от 4000 до 4400 м<sup>3</sup>/ч. Достижение запланированных результатов требует глубокой модернизации установки получения гранулята. В первую очередь необходимы замена компрессора, обеспечивающего подачу азота в охладитель, и коммуникаций контура циркуляции азота на стадии охлаждения гранулята. Также требуется подробный анализ работы стадии охлаждения азота с целью выяснения его потенциала по холодопроизводительности. Немаловажный фактор, который может воспрепятствовать модернизации производства – отсутствие свободных площадей для монтажа оборудования повышенной производительности и увеличенных габаритов.

Р. Газиев, магистрант;  
Ш. Бегматов, магистрант (Республика Узбекистан)  
Д. Г. Калишук, доц., канд. техн. наук;  
Н. П. Саевич, доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **СОВРЕМЕННЫЕ КОНСТРУКЦИИ МАССООБМЕННЫХ ТАРЕЛОК СО СТАЦИОНАРНЫМИ КЛАПАНАМИ**

Клапанные тарелки, широко используемые в современной тепло- и массообменной колонной аппаратуре для поведения процессов ректификации и абсорбции, представлены двумя основными классами: тарелки с подвижными клапанами и тарелки со стационарными (постоянными, неподвижными) клапанами. Массовое производство и применение тарелок с подвижными клапанами известны с середины двадцатого века. Неоспоримым достоинством данных тарелок является широкий допускаемый диапазон нагрузок по фазам, в первую очередь по газовой. Также они обладают достаточно высокой эффективностью при умеренном, мало зависящем от скорости газовой фазы, гидравлическом сопротивлении. Существует много разновидностей используемых в промышленности тарелок с подвижными клапанами: прямоточные с круглыми, прямоугольными и трапециевидными клапанами, с балластными клапанами, жалюзийно-клапанные, с просечками-отверстиями и т. д. Клапанные тарелки с подвижными клапанами достаточно сложны в изготовлении, имеют относительно высокую стоимость. Их нежелательно использовать при пульсирующих нагрузках по газу и в коррозионных средах (из-за возможной поломки лапок-ограничителей). Из-за вероятности залипания клапанов эти тарелки чувствительны при работе с загрязненными, особенно смолообразующими и цементирующимися средами.

В последние двадцать – тридцать лет ряд зарубежных фирм химического машиностроения разработал и наладил промышленное производство массообменных тарелок для осуществления контакта между жидкостью и газом (паром) со стационарными (постоянными, неподвижными) клапанами. По сравнению с тарелками с подвижными клапанами они намного проще и дешевле и требуют при изготовлении значительно меньше материала и трудозатрат. Кроме того они малочувствительны к загрязнениям из-за расположения отверстий для прохода газовой фазы в вертикальной плоскости. Так как размер этих отверстий достаточно велик, то тарелки со стационарными клапанами

также применимы при работе с умеренно коррозионными средами. Технология изготовления секций (полотен) основания тарелок со стационарными клапанами проста, она сопоставима с технологией изготовления секций ситчатых тарелок. Секции тарелок со стационарными клапанами штампуют из листа с вытяжкой при этом клапанов и выполнением отверстий для прохода газовой фазы. Отходы металла при этом отсутствуют.

В Украине фирма БТС-Инжиниринг (г. Ровно) выпускает два типа тарелок с фиксированными клапанами: с круглыми и верхними выступами и отверстиями; с прямоугольными и верхними выступами и отверстиями. Наличие выступов и отверстий способствует более тонкому диспергированию газа и увеличению эффективности массообмена. Тарелки с двухступенчатыми (расположением отверстий для выхода газа на двух уровнях) круглыми стационарными клапанами выпускает российская фирма «Инжехим». Российское акционерное общество ПО «Стронг» изготавливает массообменные тарелки со стационарными клапанами овальной формы. Фирмы RASCHIG, SULZER (обе – Германия), Rauschert (Китай), GTC Technology (США), NOR PRO выпускают тарелки со стационарными клапанами простейшей, прямоугольной формы.

Из проспектов фирм следует, что при сопоставимой эффективности по сравнению с ситчатыми тарелки со стационарными клапанами обладают примерно в полтора раза большим диапазоном устойчивой работы. В то же время диапазон их устойчивой работы по сравнению с тарелками с подвижными клапанами на 20–25 % уже. При этом они сохраняют работоспособность при несколько больших, до 10–15 %, скоростях газа. Как отмечено выше, тарелки со стационарными клапанами малочувствительны к загрязнениям и коррозионным воздействиям. Однако детальной информации о гидродинамических характеристиках данных тарелок (скорости начала провала жидкости, максимально допустимой скорости газа, гидравлическом сопротивлении, уносе жидкости) в открытых источниках информации не представлено. Вследствие этого для проектирования аппаратов с подобными тарелками требуются экспериментальные исследования. УДК 621.391

А. А. Гарабажиу, доц., канд. техн. наук;

Д. Н. Боровский, ст. преп., канд. техн. наук;

А. О. Грецкий, студ. (БГТУ, г. Минск);

Д. В. Клоков, доц., канд. техн. наук (БНТУ, г. Минск)

## **ОПЫТ ПРИМЕНЕНИЯ СОВРЕМЕННЫХ САПР**

## **ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ И КОНСТРУИРОВАНИИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ**

На протяжении всего периода существования химической, нефтеперерабатывающей, фармацевтической промышленности и многих других производств, процесс проектирования и конструирования основного и вспомогательного технологического оборудования оставался очень трудоемким и материалоемким.

В связи с бурным развитием ЭВМ и сопутствующего программного обеспечения в последние три-четыре десятилетия, с целью снижения времени проектирования, а также его трудоемкости и материалоемкости, в процессе проектирования и конструирования технологического оборудования стали очень интенсивно использоваться различные системы автоматизированного проектирования (САПР).

Для выполнения специализированных инженерных расчетов того или иного технологического оборудования большой практический интерес представляют расчетно-графические САПР ООО «НТП Трубопровод» (Россия). А именно:

1. «ПАССАТ». Данная программа предназначена для расчета прочности и устойчивости сосудов, аппаратов, резервуаров и их элементов в нефтеперерабатывающей, химической, нефтехимической, газовой, нефтяной, атомной и других отраслях промышленности с целью оценки их несущей способности в рабочих условиях, а также в условиях испытаний и монтажа. В данной системе расчет прочности и устойчивости горизонтальных и вертикальных сосудов и аппаратов осуществляется по современным отечественным и зарубежным нормативным документам. По окончании расчета программа автоматически генерирует расчетно-пояснительную записку с подробным описанием последовательности и результатов расчета. В настоящее время система «ПАССАТ» широко используется более, чем в 500 организациях 20-ти стран мира.

2. «СТАРТ-ПРОФ» – первая в мире система (разработанная в 1969 г.) для проектирования, расчета прочности и жесткости трубопроводов различного назначения. В данной программе расчет прочности и жесткости трубопроводов осуществляется по современным отечественным и зарубежным нормативным документам. Данная система достигла уровня своеобразного промышленного стандарта и успешно используется во многих отраслях промышленности (например, в нефтегазовой, химической, пищевой, фармацевтической и др.), более, чем в 1500 организациях 36-ти стран мира.

3. «ГИДРОСИСТЕМА» – программа для теплогидравлического расчёта трубопроводных систем и выбора их диаметров. Данная систе-



ма может использоваться при проектировании и реконструкции объектов в энергетике, нефтеперерабатывающей и нефтехимической, газовой, нефтяной, химической и других отраслях промышленности, для расчёта технологических, магистральных трубопроводов, тепловых, газораспределительных и других инженерных сетей. Программа позволяет рассчитывать надземные, подземные и комбинированные трубопроводные системы любой сложности (в том числе с кольцевыми участками). Результаты расчёта можно отобразить на расчётной схеме в виде цветового выделения, наглядно показывающего элементы, ответственные за наибольшие гидравлические потери. Результаты расчёта помогают правильно выбрать насосы, компрессоры, регулирующие и предохранительные клапаны, обеспечить работоспособность трубопроводных систем и оптимизировать капитальные затраты. Программа развивалась более 30 лет и в настоящее время успешно используется более, чем в 1100 организациях 32-х стран мира.

Следующим этапом в разработке любого технологического оборудования, после инженерных расчетов или параллельно с ними, является трехмерное моделирование будущего сосуда, аппарата или машины с последующей разработкой компоновочных, сборочных или рабочих чертежей. Для этой цели в настоящее время разработано большое количество конструкторских САПР общего машиностроения или, так называемых, САД-систем. Наибольшее распространение из них получили следующие САД-системы: Unigraphics, Pro/Engineer, Solid Works, КОМПАС-3D, AutoCAD и T-FlexCAD.

Анализируя свой и не только опыт использования данных систем можно отметить следующее. Для качественной и достаточно быстрой разработки трехмерных моделей любого технологического оборудования можно порекомендовать системы: Unigraphics, Pro/Engineer или Solid Works, т.к. они обладают более расширенным функционалом для этой цели. Кроме этого в состав данных программ входят всевозможные расчетные модули позволяющие выполнять анализ, моделирования и оптимизацию заранее подготовленных проектных решений в виде 3D моделей.

Для создания же чертежно-конструкторской документации любого типа (чертежей, эскизов, схем, пояснительных записок и т.п.) можно порекомендовать системы: КОМПАС-3D, AutoCAD или T-FlexCAD. Данные программы, особенно КОМПАС-3D и T-FlexCAD, имеют довольно простой, понятный и адаптированный под ЕСКД или СПДС интерфейс. Кроме этого для сокращения трудоемкости процесса проектирования чертежно-конструкторской документации, к примеру, в системе КОМПАС-3D создано большое количество библиотек

различного профиля (машиностроительного, строительного, технологического, электрического и т.д.) [1-3].

Внедрение и использование в промышленном производстве различных расчетно-графических САПР и САД-систем общего машиностроения позволяет:

- сократить сроки проектирования в 2–4 раза;
- повысить производительность труда на 50 %;
- снизить материалоемкость проектируемого оборудования на 10–15 %;
- уменьшить энергозатраты и транспортные расходы в проекте на 15–20 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гарабажиу, А. А. Применение библиотек системы КОМПАС-ГРАФИК при создании учебной чертежно-конструкторской документации / А. А. Гарабажиу, Д. В. Клоков, А. Ю. Лешкевич // Инновационные технологии в инженерной графике. Проблемы и перспективы: сборник трудов международной научно-практической конференции, Брест, 20 апреля 2018 г. / отв. ред. О.А. Акулова. – Брест: БрГТУ, 2018. – С. 84-88.

2. Гарабажиу, А. А. Использование системы КОМПАС-3D при создании учебной чертежно-конструкторской документации / А. А. Гарабажиу, Д. В. Клоков, Д. Н. Боровский, Е. А. Леонов // Автомобиле- и тракторостроение: материалы международной научно-практической конференции, Минск, 14-18 мая 2018 г.: в 2 т. / Белорусский национальный технический университет: отв. ред. Д.В. Капский. – Минск, 2018. – Т. 2. – С. 217-220.

3. Гарабажиу, А. А. Опыт применения систем автоматизированного проектирования КОМПАС-3D и AutoCAD в учебном процессе графической подготовки будущих инженеров / А. А. Гарабажиу, Д. В. Клоков, Д. Н. Боровский, Е. А. Леонов // Инновационные технологии в инженерной графике. Проблемы и перспективы: сборник трудов международной научно-практической конференции, Новосибирск, 19 апреля 2019 г. / отв. ред. К.А. Вольхин. – Новосибирск: НГАСУ (Сибстрин), 2019. – С. 69-74.

УДК 66.099.2

Н.А. Высоцкая, асп. (ЗАО «СИПРсОП», г. Солигорск),  
В. С. Францкевич, зав. каф., доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## СПОСОБЫ ГРАНУЛИРОВАНИЯ УДОБРЕНИЙ

Гранулированные комплексные NPK- удобрения, содержащие азот, фосфор и калий, пользуются наибольшим спросом у потребителей, поскольку обладают высоким содержанием питательных компонентов и хорошими физико-химическими и механическими свойствами. При грануляции удобрений в первую очередь достигается улучшение их физических и механических свойств: они не пылят при внесении, снижаются потери при транспортировке, хранении и внесении в почву, имеют повышенную рассыпчатость, меньше склонны к слеживанию при хранении, выровненный гранулометрический состав и низкое содержание мелкодисперсной фракции (размером менее 1 мм) позволяет их транспортировку и хранение навалом. Гранулированные удобрения легче дозировать и упаковывать, производственные процессы при этом могут быть максимально автоматизированы и механизированы.

**Процесс грануляции** является одним из ключевых операций в технологии производства минеральных удобрений, напрямую влияющим на качество продукта.

В общем случае гранулирование включает в себя следующие технологические стадии:

- подготовку исходного сырья, дозирование и смешение компонентов;
- собственно гранулообразование (агломерация, наслаивание, окатывание, кристаллизация, уплотнение и др.);
- формирование структуры (сушка, термостатирование, полимеризация и др.);
- сортировка (разделение частиц по размерам) и дробление крупных фракций с последующим выделением товарного продукта.

Основными методами гранулирования фосфорсодержащих удобрений являются: разбрызгивание расплавов и охлаждение их в грануляционных башнях; прессование сухих порошков и тукосмесей; распыливание в псевдооживленном слое; окатывание, в том числе распыливание пульпы на поверхность частиц, сочетаемое с последующим окатыванием (этим методом гранулируют большую часть фосфорсодержащих удобрений).

Наиболее распространенным методом гранулирования на ОАО «Беларуськалий» является прессование. Реже используется метод окатывания.

Компактирование (прессование) – процесс уплотнения мелкодисперсных сыпучих материалов между двумя вращающимися навстречу друг другу профилированными валками, материала в так называемые плитки, т. е. полосу материала определенной толщины. В

отличие от традиционных методов влажной грануляции, метод компактирования позволяет использовать сухие исходные материалы практически из неограниченного числа источников и без особых требований к размеру частиц.

Преимущества процесса сухого компактирования (прессования):

- сухой процесс, не требующий добавления воды или связующего вещества;
- технология без добавления воды, без сушки;
- потребление электроэнергии на 30% меньше, чем при мокрой грануляции;
- стабильное распределение NPK по фракциям;
- так как нет проблем с коррозией, эксплуатационные затраты ниже;
- очень низкий уровень выбросов, потому что в техпроцессе не используется вода или газ;
- меньше размер инвестиций в оборудование, т.к. отсутствует сушилка и охладитель. Техпроцесс хорошо адаптируется к местным условиям (нет очень сложных технологий);
- удобрения, произведенные с помощью компактирования (прессования), менее склонны к слипанию и более долговечны, как следствие снижение слеживаемости.

Перспективность основного метода гранулирования фосфорсодержащих удобрений – окатывание – обусловлена применением агрегатов большой единичной мощности (40, 60 и 80 т/ч) для производства удобрений. Важнейшим направлением развития техники гранулирования фосфорсодержащих удобрений является создание безвыбросных производств, требующих использования концентрированных фосфорной и других кислот для получения расплава сложных удобрений. Гранулирование удобрений, достигаемое охлаждением расплавов, позволяет исключить стадию сушки и связанные с ней выбросы фтористых газов и аммиака, а также громоздкую систему абсорбции.

Гранулирование окатыванием включает следующие 4 стадии:

- 1) смешение исходного вещества со связующим;
- 2) формирование гранул из мелких частиц;
- 3) окатывание и уплотнение гранул при их перемещении по поверхности аппарата;
- 4) упрочнение структуры гранулы.

Технологии комплексных удобрений с аппаратами АГ-СБ. Основными преимуществами данного способа являются:

- высокая производительность одной технологической линии;

- широкий ассортимент выпускаемых марок удобрений;
- низкие энергозатраты;
- возможность оперативного перехода между различными видами продукта;
- высокое качество готового продукта.

Аммонизатор-гранулятор. Аммонизатор-гранулятор (АГ) – аппарат барабанного типа, совмещающий в себе процессы аммонизации и гранулирования. За счёт тепла, выделяющегося при взаимодействии аммиака с кислотами, в АГ происходит также и подсушка материала. Это позволяет сократить энергозатраты на единицу продукции, а также продолжительность технологического цикла и количество необходимого оборудования в технологической линии по сравнению с другими способами.

Аппараты АГ имеют достаточно высокую производительность. Технологическая линия, включающая в себя АГ является высокопроизводительной. Совмещение в одном аппарате процессов смешения, аммонизации и гранулирования позволяет снизить энергозатраты, а также улучшить качество минеральных удобрений.

Технологии комплексных удобрений с аппаратами БГС. В настоящее время наиболее широко распространены технологические схемы, где процессы гранулирования и сушки совмещены в одном аппарате – барабанном грануляторе-сушилке (БГС).

Широкое применение технологии удобрений на основе аппарата БГС обусловлено следующими причинами:

- Технология с БГС позволяет производить широкий ассортимент удобрений высокого качества, в т.ч. удобрений, плохо поддающихся гранулированию методом окатывания: Р, РК, некоторые виды НРК.
- Удобрения, полученные по схеме с БГС, благодаря механизму гранулирования обладают высокой статической прочностью и высокой степенью сферичности.
- Получаемый продукт соответствует заданному узкому гранулометрическому составу.

Схемы с аппаратами БГС включают в себя меньше единиц оборудования, вследствие чего снижается расход электроэнергии, а также для их создания требуется меньше капитальных вложений. Более короткая транспортная (ретурная) цепочка может обеспечить меньшее количество выходов оборудования из строя, что увеличивает эффективный рабочий фонд времени и снижает затраты на ремонт. Технологические нитки с аппаратами БГС традиционно считаются малоре-

турными, что также снижает энергозатраты и позволяет использовать транспортное оборудование меньшей производительности (и, соответственно, с меньшей стоимостью). Особенностью гранулирования и сушки удобрений в БГС является периодическое колебание гранулометрического состава и связанное с этим изменение массовых расходов ретур и готового продукта. Эти процессы оказывают негативное влияние и на свойства удобрений. Для стабилизации процессов гранулирования и сушки, а также для получения качественных показателей продукта необходимо поддерживать определенный расход и качество внешнего ретура.

В большинстве случаев при гранулировании сложных и сложно-смешанных удобрений ретур вводится в грануляционный аппарат для поддержания оптимальной влажности и обеспечения максимального выхода товарной фракции. В отдельных случаях, при гранулировании удобрений методом прессования либо гранулирования суперфосфата методом окатывания в присутствии влаги, ретур не требуется, однако он образуется в процессе гранулирования. В этих случаях стремятся вести процесс с минимальным выходом ретура - мелкой фракции.

**Заключение.** Развитие техники гранулирования обычно тесно связано с общим развитием технологии производства того или иного продукта. Выбор метода гранулирования зависит от конкретного производства. Так, методы гранулирования полимерных материалов оказываются непригодными для гранулирования минеральных удобрений и наоборот. Тем не менее, существуют общие принципы подхода к выбору наиболее целесообразных методов гранулирования в зависимости от агрегатного состояния и физических свойств исходных веществ.

Большинство из выпускаемых на данный момент сложных фосфоросодержащих минеральных удобрений производится методом окатывания с использованием связующего компонента на частицах ретура в барабанных агрегатах.

УДК 66.063.8

О. А. Петров, доц., канд. техн. наук;  
В. Н. Павлечко, доц., канд. техн. наук;  
В. С. Францкевич, зав. каф., доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ПЕРЕМЕШИВАНИЯ ЖИДКОСТЕЙ С МАЛОЙ КОНЦЕНТРАЦИЕЙ ОДНОГО ИЗ КОМПОНЕНТОВ В ВЫСОКИХ ЕМКОСТЯХ**

Перемешивание в жидких средах широко распространено в промышленности, этот процесс лучше разработан теоретически, и для его осуществления разработано и создано наиболее совершенное оборудование. Перемешивание жидкостей можно осуществить непосредственно в трубопроводе за счет турбулентности потока протекающей жидкости, либо в специальных аппаратах периодического или непрерывного действия, в которых создается турбулентное движение и циркуляция жидкости. Циркуляция может создаваться перекачиванием жидкости по замкнутому контуру, продуванием сжатого воздуха или применением механических мешалок [1].

Однако в некоторых технологических процессах возникают особенности, не позволяющие эффективно воспользоваться традиционными средствами, то есть требующие специфического подхода. Такой спецификой отличается перемешивание жидкостей с малой концентрацией одного из компонентов в емкостях большого объема ( $50 \text{ м}^3$  и более) с отношением высоты к диаметру  $H/D = 3$  и более. Это в частности характерно для многотоннажных производств технических жидкостей (масла, смазки, смазочно-охлаждающие технические средства (СОТС) и др.).

Производственная задача, решаемая нами, заключалась в необходимости интенсификации процесса перемешивания нефтяного пластификатора (масла) с небольшим количеством концентрата (около 6%) в обогреваемой цилиндрической емкости (сборнике) объемом более  $50 \text{ м}^3$  и высотой более 10 м, имеющей циркуляционный контур в нижней части. Причем задача усложнялась неприемлемостью сколь-нибудь значительного изменения существующей конструкции оборудования на первом этапе.

В ходе проведенных исследований было выяснено, что находящийся в сборнике продукт нагрет неравномерно. Возле стенок за счет электрообогрева смесь имеет температуру  $t_{\text{ст}} = 90^\circ\text{C}$  и среднюю плотность  $\rho_{\text{ст}} = 916,43 \text{ кг/м}^3$ , по центру аппарата – температуру  $t_{\text{ср}} = 85^\circ\text{C}$  и среднюю плотность  $921,43 \text{ кг/м}^3$ . То есть имеет место термогравитационная конвекция в неравномерно нагретой жидкости. Вследствие разности плотностей возникает разность гравитационных сил, представляющая собой подъемную (опускную) силу. В периферийной области возле цилиндрической стенки продукт, имеющий меньшую плотность, поднимается снизу вверх, а в центральной части с большей плотностью опускается вниз. Была рассчитана характерная скорость свободной конвекции продукта, которая составила  $w_0 = 0,584 \text{ м/с}$ .

Продукт вводится в сборник насосом, снизу имеется циркуляционный контур. Скорость ввода продукта  $w_{\text{п}} = 0,51 \text{ м/с}$  сопоставима со скоростью свободной циркуляции  $w_0 = 0,584 \text{ м/с}$ . Кроме того, при

вводе продукта из-за трения о близлежащие слои продукта, имеющего сравнительно высокую вязкость, скорость продукта в результате принудительной циркуляции будет еще меньше. При вводе продукта через штуцер создается вынужденная циркуляция в объеме смеси.

Таким образом, направление принудительной и свободной циркуляции отличается, и первая нарушает структуру второй. В связи с этим было предложено осуществить направление ввода продукта от насоса вверх с помощью коллектора. В верхней части кольцевого коллектора имеются отверстия, через которые продукт вытекает в виде вертикально направленных струй, которые способствуют повышению скорости свободной циркуляции и более интенсивному перемешиванию содержимого сборника. Коллектор целесообразно изготовить разъемным для его перемещения внутрь сборника через имеющийся люк-лаз диаметром 600 мм. Забор более холодного продукта осуществляется по центру сборника в существующий обогреваемый циркуляционный трубопровод.

Кроме того, для интенсификации процесса перемешивания в прямолинейный участок циркуляционного трубопровода предлагается установить статический кавитационный аппарат (кавитатор), предварительный расчет которого также был произведен [2]. Кавитатор может быть изготовлен и смонтирован в циркуляционный контур без больших капитальных затрат и, вместе с тем, обладает достаточной эффективностью при минимальных эксплуатационных расходах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брагинский, Л.Н. Перемешивание в жидких средах: Физические основы и методы расчета / Л.Н. Брагинский, В.И. Бегачев, В.М. Барабаш. – Л.: Химия, 1984. – 336 с.
2. Петров О.А., Вайтехович П.Е. Исследование и моделирование гидродинамических кавитаторов // Химическая промышленность сегодня. – 2003. – № 12 – С. 52–56.



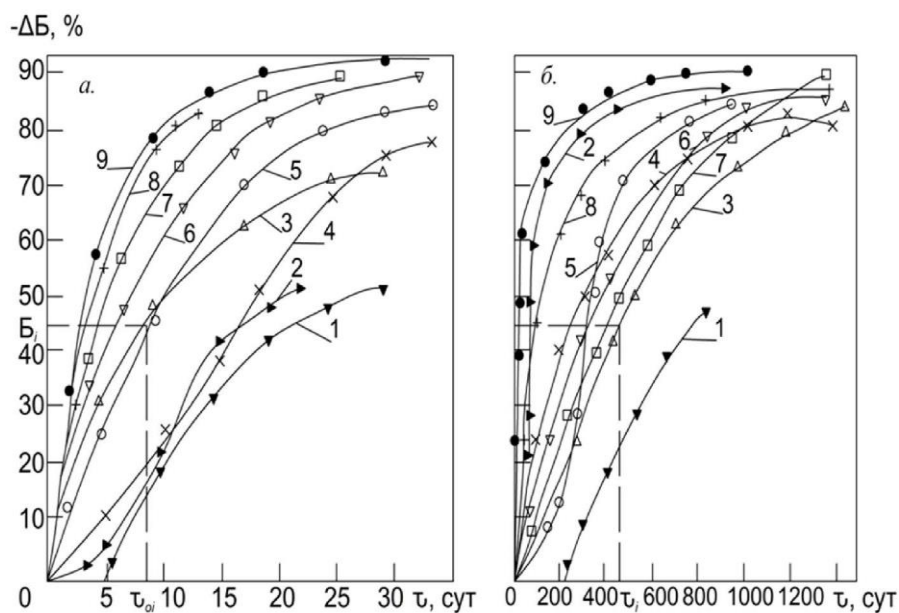
## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СРОКОВ СЛУЖБЫ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ**

При условиях схожести механизма разрушения ЛКП при природных и ускоренных испытаниях становится возможным прогнозирование долговечности ЛКП на основании результатов проведенных ускоренных испытаний. В основном прогнозирование долговечности ЛКП металлоконструкций на основании ускоренных лабораторных испытаний проводится по скорости изменения защитных и декоративных свойств ЛКП. Потеря массы металла под покрытием, блеск, омическое сопротивление, адгезия являются расчетными параметрами, критическое значение которых принимается за нарушение функций ЛКП. Для всех выбранных показателей принимается допустимое значение, превышение которого приводит к изменению свойств ЛКП. Имитация воздействия на ЛКП различных факторов эксплуатации является важнейшим условием для проведения ускоренных испытаний ЛКП. Только таким образом изменение свойств ЛКП при ускоренных методах испытаний и при старении в природных условиях происходит аналогично. Благодаря систематическим исследованиям воздействия климатических условий на разрушение ЛКП транспортных машин, исследованиям механизмов разрушений (потеря блеска, меление) был сделан вывод, что первичная стадия разрушения ЛКП Металлоконструкций в атмосферных условиях (потеря блеска) относится к эксплуатационным характеристикам

Проведенные исследования атмосферного влияния на ЛКП транспортных машин, исследование процесса их разрушений (в особенности меления и потери блеска) позволяют сделать вывод, что первичный этап разрушения ЛКП при различных климатических условиях является эксплуатационным показателем и служит критерием при оценке атмосферостойкости ЛКП. Данный вывод был получен благодаря статистическому анализу достаточного количества образцов ЛКП транспортных машин путем сравнения результатов исследований полученных с атмосферных станций, а также при обработке данных после ускоренных испытаний. Так как сопоставление полученных данных показало высокую степень сходимости результатов и подтвердило схожий процесс изменения блеска ЛКП во время ускоренных и натуральных испытаний, это позволило сделать вывод, что пер-

вичный этап потери покрытием декоративных свойств по ускоренным методам может использоваться при оценке времени проявления аналогичных видов разрушений при натуральных испытаниях. Таким образом, статистическая обработка результатов заключается в определении зависимостей продолжительности экспозиции и потери блеска ЛКП транспортных машин.

Рассмотрим возможность применения этого метода для определения долговечности лакокрасочных покрытий по результатам ускоренных испытаний. В качестве примера приведем обработку экспериментальных данных испытания покрытий на основе алкидных (глифталевых и пентафталевых) эмалей.



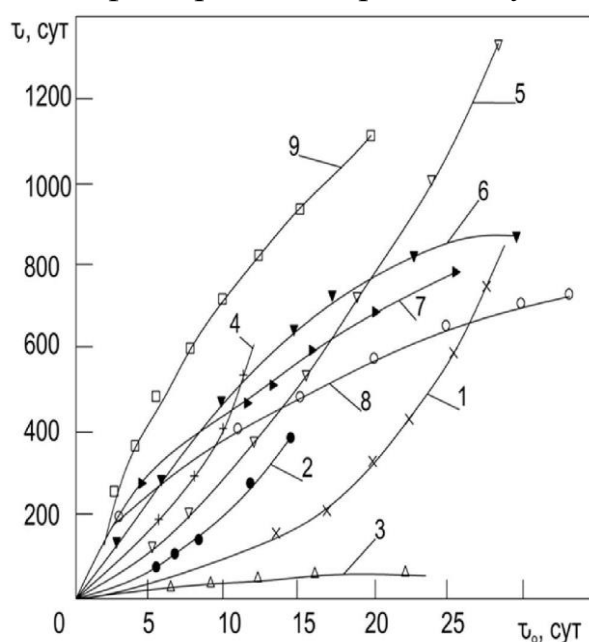
**Рисунок 1а,б.** - Зависимость потери блеска  $\Delta B$  покрытий на основе эмалей ПФ-133 и ПФ-115 от продолжительности испытаний в лабораторных (а) и природных условиях (б):  
 1 - темно-серая; 2, 5 - белая; 3, 4 - серая; 6, 9 - кремовая;  
 7 - синяя; 8 – песочная

В начале для ста выбранных экспонатов строятся две серии графиков, представляющих собой степенные зависимости потери блеска от продолжительности экспозиции  $\tau_0$  по ускоренной методике (умеренный климат) (рисунок 1, а), и от продолжительности экспозиции  $\tau$  в природных условиях.

Затем на полученных графиках регистрируется время  $\tau_{0i}$  и  $\tau_i$  испытания до одинаковой потери блеска при ускоренных и природных испытаниях. По найденным величинам  $\tau_{0i}$  и  $\tau_i$  строятся графики зависимости  $\tau = \varphi\tau_0$ . На рисунке 1, б приведены кривые для оценки време-

ни потери блеска при атмосферных испытаниях  $\tau$  по времени аналогичного разрушения покрытия при ускоренных испытаниях  $\tau_0$ .

При рассмотрении зависимости  $\tau = \varphi\tau_0$  следует иметь в виду, что между этими переменными нет причинной связи в том смысле, что одна из них определяет изменение другой. В этом случае возможно применение двух разных способов оценки сроков службы покрытий: с одной стороны - ускоренные лабораторные испытания, с другой - продолжительные испытания в природных условиях. Важно знать, в какой мере можно судить о сроках службы покрытия в атмосферных условиях испытания по срокам службы его в условиях воздействия аналогичных внешних факторов в аппаратах искусственной погоды.



**Рисунок 2 - Потеря блеска покрытий по зависимости продолжительности экспозиции в природных условиях  $\tau$  от продолжительности экспозиции при ускоренных испытаниях**

**1 - темно-серая; 2, 5 - белая; 3, 4 - серая; 6, 9 - кремовая;  
7 - синяя; 8 – песочная**

По виду графического изображения необходимо подобрать такую аппроксимирующую функцию, которая бы по возможности точнее соответствовала опытным данным. Наиболее подходящей является степенная функция вида  $y=ax^b$ , расчет параметров которой производится методом наименьших квадратов.

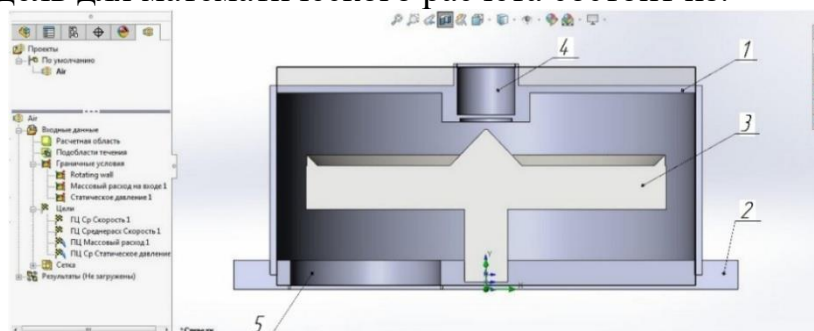
Конечным этапом статистического анализа наблюдений является проверка адекватности представления опытных данных выбранной функции. Произведенная проверка по критерию Фишера показала, что расчетные и экспериментальные данные различаются незначительно.

В. И. Ахрамович, магистрант;  
В. С. Францкевич, зав. каф., доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ УГЛА НАКЛОНА ОТБОРТОВКИ РАЗМОЛЬНОГО СТОЛА СРЕДНЕХОДНОЙ ВАЛКОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА ХАРАКТЕР ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА

Исследование движения частиц по размольному столу валковой среднеходной мельницы важно для химической и смежной с ней промышленностям, так как в процессе помола, материал может не вылетать из диска под действием собственных сил, из-за чего происходит переизмельчение материала или наоборот, частицы проходят не измельчаясь, и так же данное исследование позволяет при проектировании загрузивающих газовый поток устройств, из условия непопадания частиц на стенки мельницы и смещения их провала. В данной работе производилось моделирование движения материала по размольным столам валковой среднеходной мельницы с отбортовкой, диаметр которых составляет 500 мм, а угол наклона которых составляет 15,30 и 45 градусов, так же для примера было произведено моделирование движения частиц по диску без бортика, исследовались частицы диаметром 10 мм, 5 мм и 3 мм, при частоте вращения 50, 75, 100, 125 и 150 об/мин. Исследование движения частиц проводилось в программе SOLIDWORKS, это программный комплекс САПР для автоматизации работ на этапах конструкторской и технологической подготовки.

Модель для математического расчета состоит из:

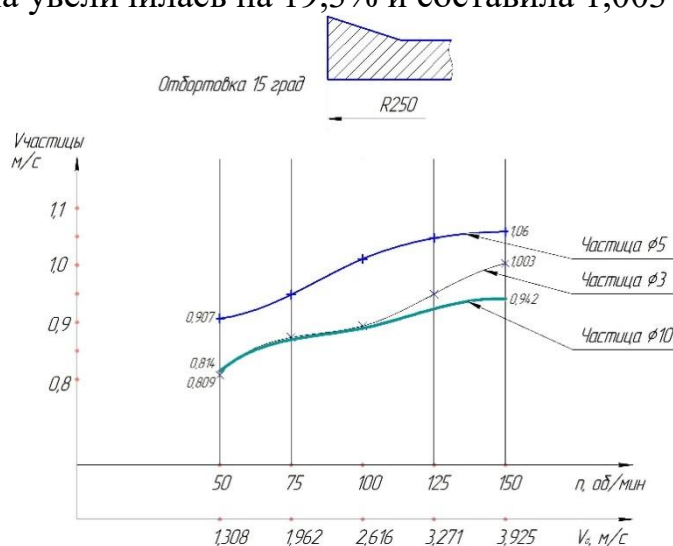


1 – корпус, 2 – основание, 3 – размольный стол,  
4 – загрузочное отверстия, 5 – разгрузочное отверстие

**Рисунок 1 – Модель**

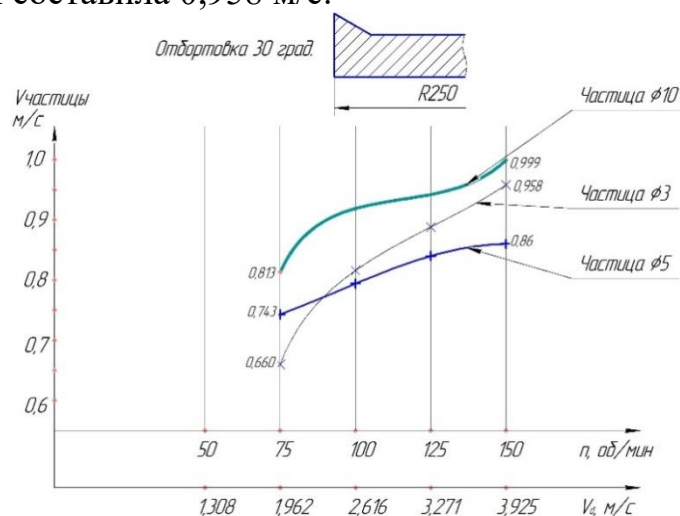
Как видно из графика (рис. 2), для частиц диаметром 10 мм скорость слета с диска при частоте вращения 50 об/мин составила 0,814 м/с, при увеличении частоты вращения до 150 об/мин, скорость слета частицы увеличилась на 13,6% и составила 0,942 м/с, для частицы диаметром 5 мм скорость слета с размольного стола, при частоте вра-

щения 50 об/мин составила 0,907 м/с, при увеличении частоты вращения до 150 об/мин скорость в момент слета увеличилась на 14,4% и составила 1,06 м/с. Для частиц диаметром 3 мм скорость слета при частоте вращения 50 об/мин составила 0,809 м/с, при частоте вращения 150 об/мин она увеличилась на 19,3% и составила 1,003 м/с.



**Рисунок 2 – Диск с отбортовкой 15 градусов**

При исследовании размольного стола с углом наклона бортика 30 градусов (рис.3) были получены следующие данные: для частицы диаметром 10 мм при 50 об/мин, скорость слета составила 0,813 м/с, при увеличении частоты вращения до 150 об/мин, скорость в момент слета увеличилась на 18,6% и составила 0,999 м/с. Частица диаметром 5 мм, скорость в момент слета равна 0,743 м/с, при увеличении частоты вращения до 150 об/мин, она увеличилась на 18,6% и составила 0,958 м/с. Для частицы диаметром 3 мм скорость слета при 50 об/мин составила 0,660 м/с, при увеличении частоты вращения, скорость возросла на 31,1% и составила 0,958 м/с.



**Рисунок 3 – Диск с отбортовкой 30 градусов**

На графике представлены скорости в момент слета частиц с размольного стола с отбортовкой, угол наклона которого составляет 45 градусов (рис. 4). Частицы начали слетать с диска только при частоте вращения 100 об/мин. При частоте вращения 50 и 75 об/мин, частицы скапливались вдоль перехода отбортовки.

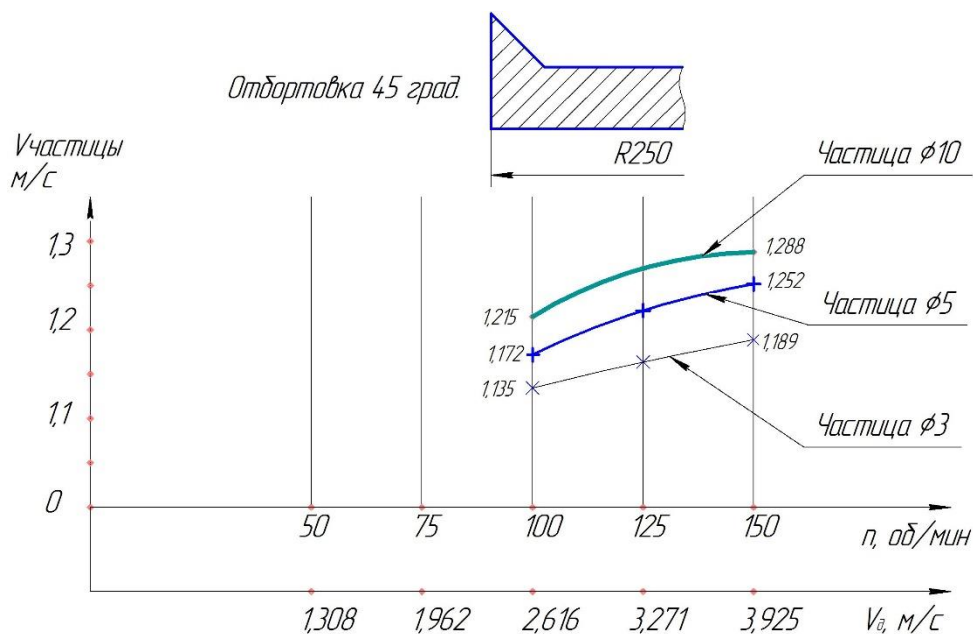


Рисунок 4 – Диск с отбортовкой 45 градусов

С данной работы можно сделать выводы: недостатком размольных столов с отбортовкой с большим углом является снижение скорости при достижении частицами перехода от плоской поверхности стола к отбортовке. Эффективнее подходит размольный стол со скруглением, также эффективны размольные столы с отбортовкой с небольшим углом наклона. При использовании размольного стола без бортика, частицы могут вылетать с размольного стола не измельчаясь, для качественного измельчения подходят размольные столы с формой, которая обеспечивает задержку частиц для помола до требуемого размера, в данном случае подходят размольные столы с отбортовкой, для частиц диаметром 3 мм: размольный стол с углом отбортовки 15 градусов, при частоте вращения 50-100 об/мин, угол отбортовки 30 градусов при частоте вращения размольного стола 75 об/мин. Для частиц диаметром 5 мм, подходит размольный стол с углом отбортовки 15 градусов при частоте вращения 50 об/мин, угол наклона отбортовки 30 градусов при частоте вращения 75-150 об/мин. Для частиц диаметром 10 мм подходят размольные столы с углом наклона отбортовки 15 градусов при частоте вращения 50-150 об/мин, размольный стол с углом наклона отбортовки 30 градусов при частоте вращения 75 об/мин.

В. И. Козловский, ст. преп., канд. техн. наук;  
О. А. Петров, доц., канд. техн. наук; Я. А. Потоцкий, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ УЛЬТРАЗВУКА И КАВИТАЦИИ В КОМПЛЕКСЕ С БИСЕРНОЙ МЕЛЬНИЦЕЙ НА ДИСПЕРГИРУЕМЫЙ МАТЕРИАЛ**

Тонкодисперсные материалы в последнее время находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Значительно возрастающая при диспергировании удельная поверхность, появление на границе разрыва кристаллов свободных ионов способствуют повышению химической активности взаимодействующих веществ и позволяют получать новые материалы с уникальными свойствами [1].

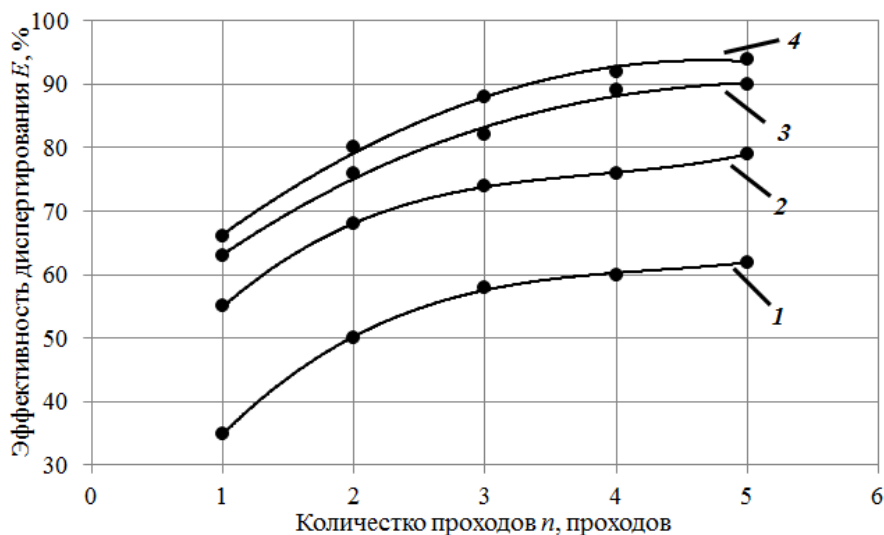
Проведенные исследования на вертикальной бисерной мельнице показали, что в данном помольном агрегате уже после первого прохода можно получать материал со 100% содержанием частиц размером менее 10 мкм [2]. Однако для дальнейшего снижения граничного размера и даже получения наночастиц необходимо увеличивать количество проходов материала через мельницу, что не всегда является энергетически выгодным. Решить эту проблему можно используя в комплексе с бисерной мельницей механическое воздействие среды [1].

В результате анализа диспергационных методов, и требований предъявляемых к ним, был скомпонован комплекс лабораторных установок. Основным агрегатом является вертикальная бисерная мельница (ВБМ), а вспомогательными – струйный кавитатор (СК) и ультразвуковой диспергатор (УД). В качестве измельчаемого материала использовался мел с размером частиц 200-500 мкм.

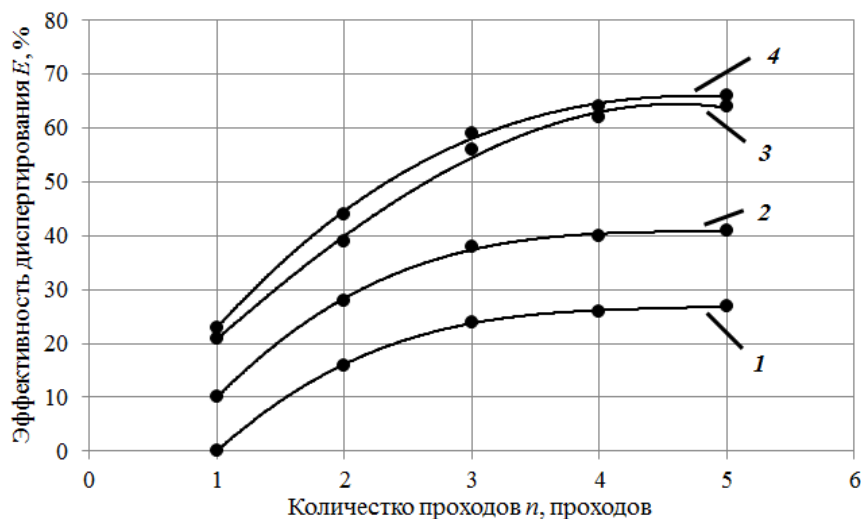
На начальных этапах исследований основной целью было получение данных об изменении размера частиц материала в зависимости от количества проходов суспензии через каждый агрегат в отдельности. В результате были получены характеристик крупности распределения размеров частиц. Их анализ показал, что в пробах наблюдается полидисперсный продукт с несколькими преобладающими диапазонами частиц, которые с увеличением числа проходов смещаются влево, т. е. происходит доизмельчение крупной фракции. За шесть проходов через ВБМ максимальный размер частиц в пробе составлял 4 мкм, через СК – 100 мкм, а через УД – 40 мкм. Также стоит отметить, что в основном процесс измельчения происходил за первые 2-3 прохода, далее максимальный размер менялся не значительно, но происходило доизмельчение крупной фракции.

Как и в предыдущих работах [2] за критерий эффективности  $E$  была принята доля конечного продукта меньше какого-то граничного размера, в данном случае 0,1 и 1 мкм, что соответствует сверхтонкому помолу.

Далее были проведены экспериментальные исследования на комплексе лабораторных установок результаты, которых представлены на рисунке в виде функциональных зависимостей  $E = f(x_i)$ , где  $x_i$  – граничный размер.



а)



б)

1 – ВБМ; 2 – ВБМ и СК; 3 – ВБМ и УД; 4 – ВБМ, СК и УД

Рисунок – Зависимость эффективности диспергирования от количества проходов материала: а) – граничный размер 1 мкм; б) – граничный размер 0,1 мкм

По экспериментальным зависимостям видно, что в случае использования ВБМ за первые три прохода показатель эффективности дис-



пергирования резко возрастает на 55–75% для граничного размера 1 мкм и на 25–40% – для 0,1 мкм. Дальнейшее увеличение числа проходов с 3 до 5 приводит к незначительному повышению эффективности на 5%.

Дополнительное воздействие кавитации привело к увеличению эффективности на 15–20% для граничного размера 1 мкм и на 10–20% – для 0,1 мкм. Также следует отметить, что даже за первый проход в измельченном продукте наблюдается фракция менее 0,1 мкм в размере 10%, а оптимальное количество проходов составляет три.

Что касается воздействия ультразвука, то он способствовал увеличению эффективности на 25–30% для граничного размера 1 мкм и на 20–35% – для 0,1 мкм. За первый проход получена фракция менее 0,1 мкм в размере 20%. Кроме того по сравнению с кавитацией ультразвук позволил повысить эффективность на 10–15%, а эффективность диспергирования в этом случае возрастает на протяжении 4-х первых проходов.

При совместном использовании ВБМ, СК и УД эффективность диспергирования возросла, однако ее значения всего на 3–5% выше, чем при применении ВБМ и УД.

В целом в результате экспериментальных исследований можно отметить, что совместное использование с ВБМ дополнительных механических воздействий сред, которые реализованы с помощью СК и УД, позволило повысить количество частиц с размером менее 0,1 мкм на 20–35%.

Однако использование УД привело к возрастанию эффективности на 10–20% по сравнению СК, кроме того производительности УД и ВБМ примерно одинаковые, а для СК необходима дополнительная расходная емкость с насосом для подачи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Козловский, В. И. Диспергационные методы получения тонкодисперсных материалов / В. И. Козловский, О. А. Петров – Химическая технология и техника: материалы 83-й науч.-техн. конф. проф.-препод. состава, науч. сотр. и асп. (с международным участием), Минск, 4–14 февраля 2019г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И.В. Войтов; УО БГТУ. – Минск: БГТУ, 2019. – 56 с.

2. Козловский, В. И. Влияние размера мелющих тел на эффективность диспергирования материала в шаровой мельнице с мешалкой / В. И. Козловский, П. Е. Вайтехович, Т. В. Камлюк // Труды БГТУ. – 2016. – № 3: Химия и технология неорганических веществ. – С. 136–141.

Р. М. Хасанов, магистрант (Республика Узбекистан)  
А. Э. Левданский, зав. кафедрой, д-р техн. наук;  
Е. В. Опимах, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВУХФАЗНОГО ПРОЦЕССА АЭРАЦИИ ЖИДКОСТИ ОДИНОЧНЫМ ЗА-ТОПЛЕННЫМ ОТВЕРСТИЕМ**

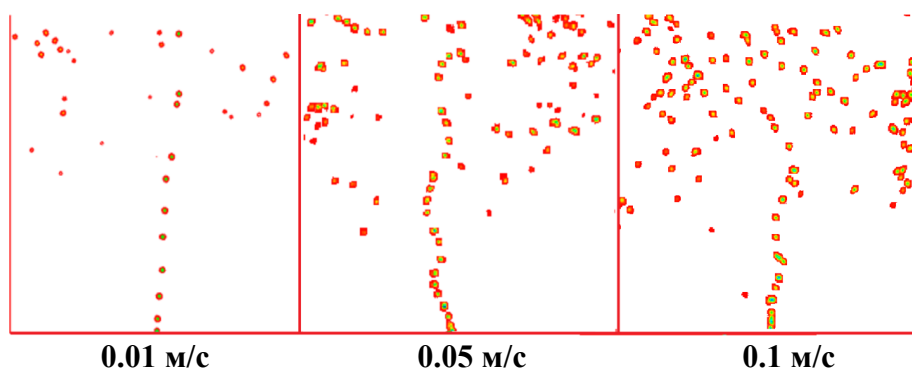
В связи с активным применением процесса флотации, он постоянно совершенствуется. Одно из основных направлений совершенствования данного процесса – это улучшение аэрационных характеристик аппаратов.

Точное решение, описывающее стадии роста пузырька, в настоящее время не получено из-за многочисленных факторов, которые аналитически и экспериментально не определимы. Предложено несколько вариантов описания аэрации [1]. Один из них подразумевает использование дифференциальных уравнений движения жидкости у поверхности растущего пузырька (Навье – Стокса, Бернулли, уравнения непрерывности), а также термодинамических уравнений равновесия. Эти уравнения решают численными методами (например, методом конечных элементов). Такое моделирование процессов становится одним из наиболее распространенных методов исследования объектов и явлений различной природы. Оно позволяет экономить огромные средства, а также предсказывать параметры различных процессов.

В данной работе была поставлена задача построения модели, сопоставление результатов моделирования с экспериментальными данными. Сама модель создавалась в приложении Design Modeller и рассчитывалась с помощью программы Ansys Fluent. Варьируемые параметры выбраны следующие: диаметры отверстия – 0,5 мм, 1 мм, 1,5 мм; скорости аэрации – 0,01 м/с, 0,05 м/с, 0,1 м/с.

Построена регулярная сетка с размером элемента  $10^{-6}$  м. Выбран метод расчета Phases Coupled Simple. При запуске расчетов устанавливали величину временного шага 0,001 секунды и количество шагов 10000. Максимальное число итераций 20 за один временной шаг. Пример результатов моделирования на 3000 шаге для модели с диаметром отверстия 0,5 мм с различной скоростью газа в отверстии представлены на рисунке 1.

Далее отслеживалась траектория движения пузырьков с течением времени, определялись их относительные скорости движения в жидкости и размер благодаря масштабной шкале.



**Рисунок 1. – Пример результатов моделирования для модели с диаметром отверстия 0,5 мм с различной скоростью газа**

Сопоставление результатов моделирования, а именно относительных скоростей пузырьков воздуха в воде, осуществлялось с экспериментальными данными [2, 3].

В результате сопоставления результатов моделирования с экспериментальными данными для случая пузырьков воздуха в воде без предварительной очистки, в расчетную модель вносились корректировки и достигалось минимальное отклонение результатов. Оно должно сохраняться на минимальном уровне на всем диапазоне выбранных варьируемых параметров.

В результате выполнения данной работы, на основе современного, высокоэффективного и экономичного метода моделирования, была получена и оптимизирована модель процесса аэрации рабочего объема флотационного аппарата. При анализе результатов, полученных при выполнении работы, выявлены влияния диаметра трубки аэратора и объемного расхода газа на равномерность процесса аэрации рабочего объема флотационного аппарата. Полученная модель позволит оптимизировать конструкцию аэратора для повышения эффективности процесса флотации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхностно-активные вещества : справочник / А. А. Абрамзон [и др.] ; под ред. А. А. Абрамзона, Г. М. Гаевого. – Л. : Химия, 1979. – 376 с.
2. Clift, R. Bubbles, drops, and particles / R. Clift, J. R. Grace, M. E. Weber. – New York : Academic Press. 1978. – XIII, 380 p.
3. Loth, E. Quasi-steady shape and drag of deformable bubbles and drops / E. Loth // Intern. J. of Multiphase Flow. – 2008. – Vol. 34, № 6. – P. 523–546.

## ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ РАЗМЕРОВ КРУГЛОГО РЕБРА НА ЕГО ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ

Кожухотрубчатые теплообменники с оребрѐнными трубами широко применяются в нефтеперерабатывающей, нефтяной и газовой промышленности, в холодильной технике, в системах вентиляции и кондиционирования воздуха, на транспорте. Данные аппараты используются, когда необходимо обеспечить теплопередачу между жидкостью, движущейся по трубам, и газом, обтекающим внешнюю оребрѐнную поверхность пучка. По сравнению с гладкотрубным теплообменником применение оребрѐнных труб увеличивает теплопередачу, что позволяет уменьшить габариты и массу теплообменника.

Эффективность теплопередачи через оребрѐнную трубу, в первую очередь, определяется интенсивностью теплоотдачи между оребрѐнной поверхностью и газом, которую, в свою очередь, характеризует коэффициент теплоотдачи, а также зависит от разности средних температур оребрѐнной поверхности и газа.

На величину средней температуры поверхности ребра влияет распределение температуры по его высоте, которое может быть найдено путѐм решения стационарной задачи о теплопроводности для круглого ребра, что и являлось целью данной работы.

На рис. 1 схематично представлен фрагмент оребрѐнной трубы с конструктивными размерами и режимными характеристиками, влияющими на теплоотдачу.

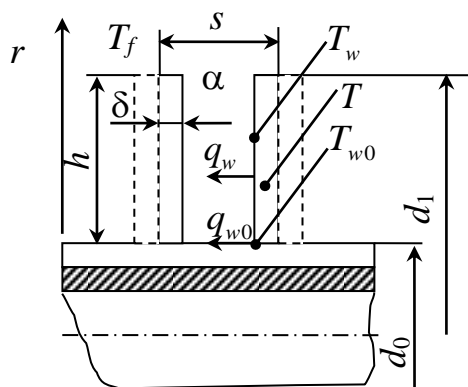


Рисунок 1 - Геометрия задачи

ребра; коэффициент теплоотдачи  $\alpha$  и температура окружающей среды  $T_f$  со стороны оребрения постоянны. Температура у основания ребра  $T_{w0}$ .

Формулировка задачи в безразмерном виде

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2\theta}{dR^2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{d\theta}{dR} - k^2\theta &= 0 \\ \theta_{R=r_0/r_1} &= 1 \\ \left[ \frac{d\theta}{dR} \right]_{R=1} &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где безразмерные:  $\theta = \frac{T - T_f}{T_{w0} - T_f}$  – температура; координата –  $R = \frac{r}{r_1}$ ;

$$Bi = \frac{\alpha\delta}{\lambda} \text{ – число Био; } k^2 = \frac{\alpha r_1^2}{\lambda\delta}; N = \sqrt{Bi} \frac{h}{\delta}.$$

Основные результаты решения задачи:

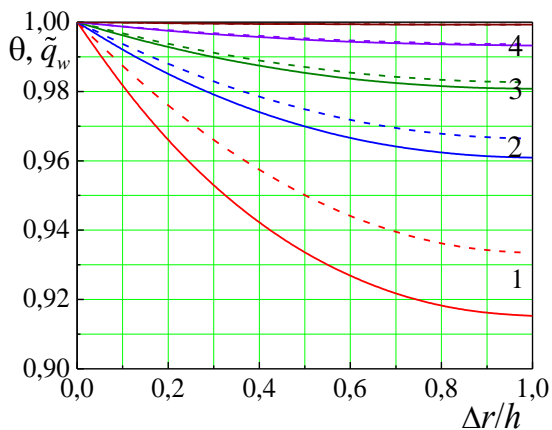
- локальная температура и тепловой поток с боковой поверхности ребра на произвольной его высоте

$$\theta = \tilde{q}_w = \frac{q_w}{q_{w0}} = \frac{K_1(kR_1) \cdot I_0(kR) + I_1(kR_1) \cdot K_0(kR)}{I_1(kR_1) \cdot K_0(kR_0) + I_0(kR_0) \cdot K_1(kR_1)}, \quad (2)$$

где  $I_0, I_1, K_0, K_1$  – модифицированные функции Бесселя первого и второго рода нулевого и первого порядка.

- средняя по боковой поверхности ребра температура и коэффициент эффективности ребра

$$\bar{\theta} = \eta = \frac{\bar{q}_w}{q_{w0}} = \frac{1}{\sqrt{Bi} \cdot \left(\frac{h}{\delta}\right) \cdot \left(1 + \frac{h}{2r_0}\right)} \cdot \frac{(I_1(kR_1) \cdot K_1(kR_0) - K_1(kR_1) \cdot I_1(kR_0))}{(I_1(kR_1) \cdot K_0(kR_0) + I_0(kR_0) \cdot K_1(kR_1))}. \quad (3)$$



$h/r_0$ : 1 – 1,1; 2 – 0,56; 3 – 0,35; 4 – 0,19

**Рисунок 2 - Распределение температуры и теплоотдачи по высоте ребра**

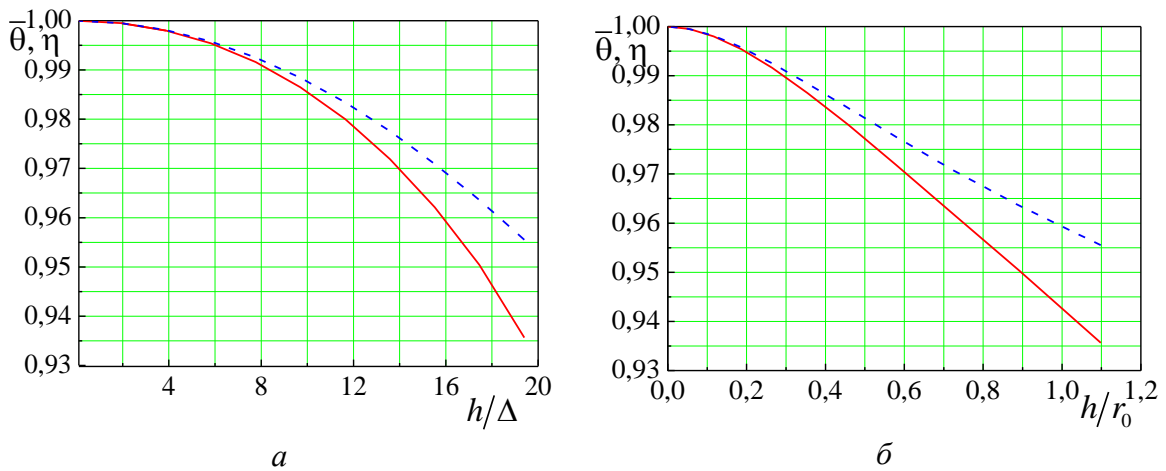
В настоящее время нашли широкое применение круглые стальные трубы, покрытые алюминиевой оболочкой в виде накатных рёбер со следующими размерами:  $d_1 \times d_0 \times h \times s \times \Delta = 55,6 \times 26,5 \times 14,55 \times 2,91 \times 0,75$ . Графики зависимостей (2) и (3), построенные для данной трубы изображены на рис. 2, 3 сплошными линиями. Для сравнения пунктиром пред-

ставлено решение аналогичной задачи для прямого ребра [1], которое имеет вид:

$$\theta_L = \frac{\operatorname{ch}\left(\sqrt{Bi} \frac{h}{\delta} (1 - \Delta r/h)\right)}{\operatorname{ch}\left(\sqrt{Bi} \frac{h}{\delta}\right)} \quad (4)$$

$$\bar{\theta}_L = \frac{\operatorname{th}\left(\sqrt{Bi} \cdot \frac{h}{\delta}\right)}{\sqrt{Bi} \cdot \frac{h}{\delta}} \quad (5)$$

Расчёт проводился при следующих условиях. Теплопроводность алюминия принималась  $\lambda \cong 200 \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$ , коэффициент теплоотдачи со стороны оребрения  $\alpha \cong 50 \frac{\text{Вт}}{\text{м}^2 \cdot \text{К}}$ , температуры окружающей среды и основания ребра соответственно  $t_f = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t_{w0} = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Рисунок 3 - Влияние конструктивных размеров на среднюю температуру ребра и его эффективность**

В диапазоне изменения конструктивных параметров ребра  $h/\Delta$ ;  $h/r_0$ , указанных на графиках и  $N < 0,5$ , различие результатов не превышало 2%. Однако, при  $N > 1,0$  применение формул (4), (5) даёт погрешность расчёта более 10% и с увеличением параметра  $N$  стремительно нарастает.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Юдаев, Б. Н. Теплопередача: учебник для втузов / Б. Н. Юдаев. – М.: «Высш.школа», 1973. – 360 с.

П. Е. Вайтехович доц., д-р техн. наук;  
Д. Ю. Мытько, асп.  
(БГТУ, г. Минск)

## РЕГУЛЯРНЫЕ НАСАДКИ ДЛЯ МАССОБМЕННЫХ АППАРАТОВ

В настоящее время используются различные методы улавливания и обезвреживания паро- и газообразных веществ из воздуха. На практике применяют следующие способы очистки газа: абсорбционный, адсорбционный, каталитический, термический и др.

Для абсорбции газовых загрязнителей чаще всего применяются насадочные и тарельчатые колонные аппараты.

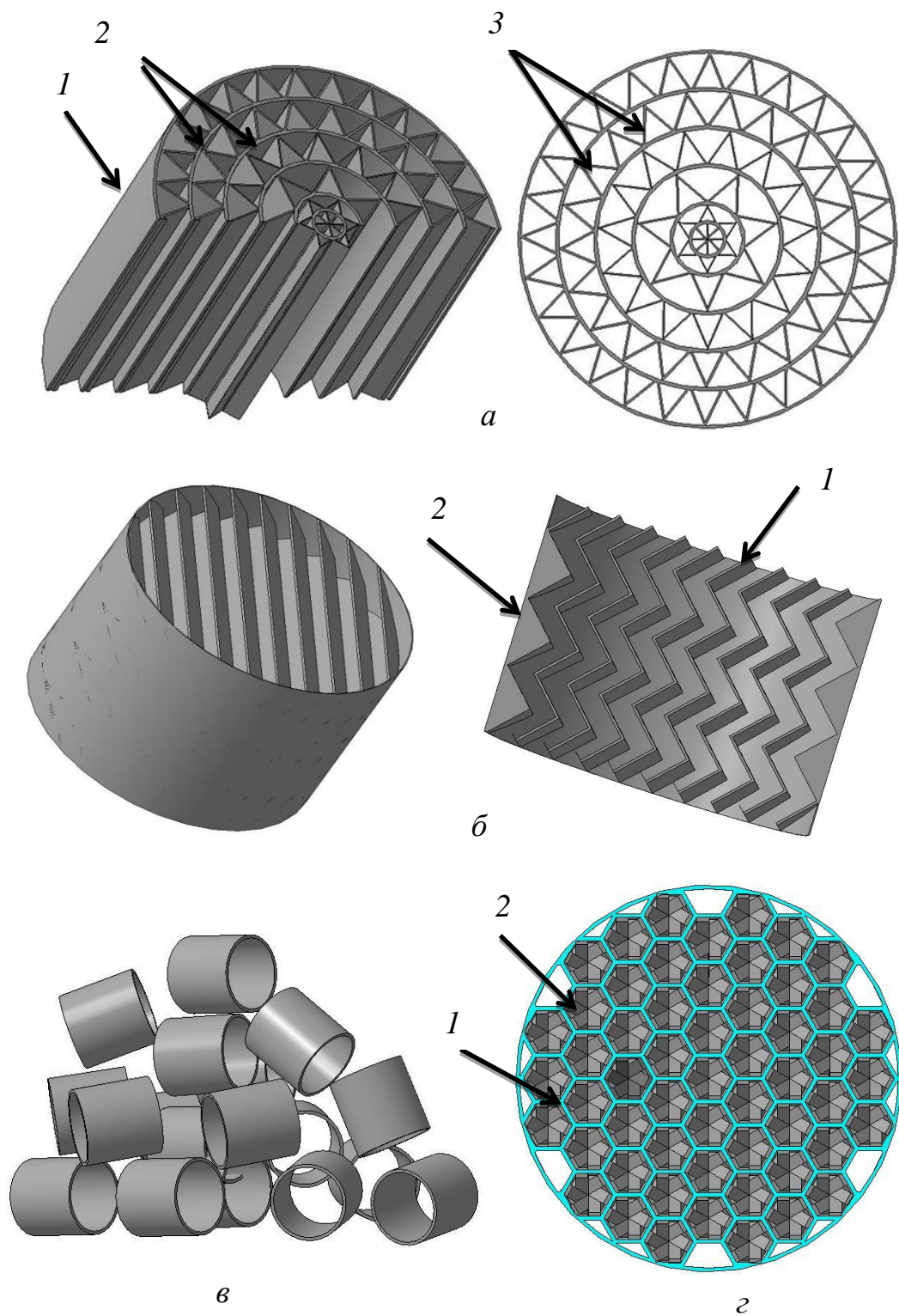
Насадочные колонны – наиболее распространенный тип абсорбера. Преимуществом их является простота устройства, возможность работы с агрессивными средами. Другое преимущество насадочных колонн – более низкое, чем в барботажных абсорберах гидравлическое сопротивление.

Регулярная насадка имеет ряд преимуществ перед нерегулярной, навалом засыпанной в колонну: обладает меньшим гидравлическим сопротивлением, большими нагрузками по газу и жидкости и др.

Объектом исследования являются три варианта регулярных насадок (зигзагообразная, шестигранная с лопостями на торцах, мел-лапак), которые сравнивают с одной из классических насадок (кольца Рашига). На рисунке 1 представлены насадки.

Принцип действия зигзагообразной насадки (рисунок 1, а) следующий: равномерно распределенный по сечению корпуса аппарата 1 газ поступает в каналы, образованные концентрическими цилиндрами 2, вертикальными зигзагообразными лентами 3 и корпусом аппарата 1, и поднимается вверх, взаимодействуя со стекающей по всей поверхности насадки и внутренней поверхности корпуса аппарата в виде пленки жидкостью, равномерно распределенной по сечению корпуса аппарата 1 [2].

Принцип волнообразной насадки (рисунок 1, б) следующий: жидкость, поступая в верхнюю часть аппарата, стекает по волнообразным каналам 1 вниз. Газ (пар), поступая из нижней части аппарата, поднимается вверх. В результате этого на насадке образуется пленочная область контакта фаз, на которой происходит массообмен между жидкостью и газом (паром).



**Рисунок 1 – Насадки**  
 а – зигзагообразная: 1 – корпус, 2 – цилиндры, 3 – зигзагообразные ленты;  
 б – волнообразная насадка: 1 – волнообразные каналы, 2 – корпус; в – кольца  
 Рашига, г – сотовая (вид сверху): 1 – полые шестигранники,  
 2 – лепестки



Кольца Рашига (рисунок 1, в) относят к нерегулярным насадкам кольцевого типа. Данная насадка обладает небольшим удельным весом, малым гидравлически сопротивлением и хорошей способностью распределять жидкость.

Насадка (рисунок 1, г) выполнена из полых шестигранников 1, собранных в сотообразный пакет. Шестигранники 1 сверху и снизу снабжены лепестками 2. Лепестки 2 отогнуты к центру шестигранников 1 под острым углом к центру. Между лепестками 2 образованы наклонные каналы для прохождения газа и жидкости.

Для того чтобы сравнить исследуемые насадки было проведено ряд опытов, таких как измерение гидравлического сопротивления сухой и орошаемой насадки, эффективность по газовой и жидкой фазе. Все опыты проводились при десорбции двуокиси углерода ( $\text{CO}_2$ ) из предварительно насыщенного водного раствора путем продувки его воздухом, при трех плотностях орошения:  $0,0028 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ ,  $0,0036 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ ,  $0,0043 \text{ м}^3/\text{м}^2\cdot\text{с}$ .

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод, что при отсутствии орошения максимальным гидравлическим сопротивлением обладает сотообразная насадка с завихрителем. Наименьшим сопротивлением обладает зигзагообразная насадка.

Анализируя зависимость эффективности массопередачи при испарении жидкости от скорости газа и расхода жидкости можно сделать следующие выводы. Наибольшей эффективностью обладает насадка из колец Рашига, наименьшей – сотообразная. Зигзагообразная насадка не сильно уступает по эффективности насадке из колец Рашига.

На основе полученных данных будет выбрана более эффективная насадка из трех вариантов, геометрия которой в дальнейшем будет оптимизироваться, для получения большей эффективности массообмена, а также внедрение в реальное технологическое производство (нефтеперерабатывающие предприятия).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ветошкин А.Г. Защита атмосферы от газовых выбросов. Учебное пособие по проектированию. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2004. - 252 с.
2. Д. И. Мисюля, С. К. Протасов. Экспериментальные исследования регулярной насадки для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. 2014. №3. Химия и технология неорганических веществ. – Минск, 2014 г. – С. 117–120.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГОРЯЧЕГО ЦИНКОВАНИЯ СТАЛИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЦИНКСОДЕРЖАЩИХ КОРРОЗИ- ОННОСТОЙКИХ КРАСОК**

Среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок [1,2]. Цинконаполненные составы отличаются высоким содержанием цинка в составе до 96%, чистотой 98-99,99%. Такие антикоррозионные краски могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования.

Республика Беларусь не имеет своих цинксодержащих сырьевых ресурсов и вынуждена закупать цинк, цинксодержащие краски или цинковый порошок для производства красок за рубежом. В результате чего наблюдается устойчивая тенденция повышения использования отходов цинка. В Республике Беларусь существуют производства горячего цинкования стали, в частности ОАО «Речицкий метизный завод», где в процессе горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли. Часть этих отходов может быть использована для получения цинксодержащих красок.

Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью антикоррозионных свойств и используются для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий (ЛКП) способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

Качество покрытия во многом зависит от основного компонента краски – мелкодисперсных частиц цинка. Параметры частиц и количественное содержание цинка играют основную роль в качестве покрытия [3]. Оптимальный размер частиц цинковой пыли, обеспечивающий достижение эффективной электрохимической защиты металла в цинксодержащем покрытии и требуемых технологических свойств, составляет 3–15 мкм. ЛКП должны содержать цинк сферической и пластинчатой формы, благодаря этому в покрытии формируется дополнительная барьерная защита.

Отличительной особенностью цинксодержащего антикоррозионного покрытия является двухуровневый механизм защиты от коррозии: барьерный и протекторный (электрохимическая катодная защита). Удельное сопротивление покрытия, содержащего смесь цинка и его соединений, обеспечивающих защиту двух типов, имеет значительно более низкую и практически постоянную величину, не зависящую от длительности контакта с агрессивной средой. Какое-то время после нанесения, покрытие имеет пористую структуру, пропускающую минимальное количество влаги к железу, покрытие защищает железо активным, катодным способом. В дальнейшем происходит уплотнение структуры покрытия продуктами коррозии цинка, оно перестает пропускать влагу и воздух. Вступает в силу пассивная, барьерная защита. Однако, если целостность покрытия будет нарушена (дефекты, царапины, трещины) в силу снова вступит катодная, активная защита [3].

В работе электрохимическими и другими методами оценена защитная способность и коррозионная стойкость цинксодержащих красок.

Для проведения испытаний были получены электроды (20x20 мм), которые вырезались из стальной пластины (Ст3) толщиной 1,5 мм, предварительно обработанной пескоструйным аппаратом. Перед нанесением цинкнаполненной краски металлическую поверхность электрода тщательно очищали, обезжиривали, промывали и сушили на воздухе. Далее на стальные электроды (образцы) наносили цинксодержащие краски. Составы цинкнаполненных композиций, которые наносились на образцы для коррозионных испытаний приведены в табл.1. Перед использованием отходов горячего цинкования для получения красок отобранная фракция цинковой пыли подвергалась плющению.

Различные партии образцов имеют пометки точками, на пример 01 и 0.1; 13 и 1.3

Коррозионные свойства получаемых цинксодержащих покрытий изучали весовым методом, методом капли, электрохимическими методами. Снятие анодных, катодных поляризационных кривых и спектров импеданса проводили в 3% растворе NaCl, По экспериментальным данным определена скорость коррозии образцов, покрытых разными цинксодержащими составами, в 3% растворе NaCl, рассчитаны массовый и глубинный показатели коррозии. Доказана возможность использования части цинковой пыли из отходов процесса горячего цинкования стали.

**Таблица 1 - Характеристики цинкнаполненных композиций**

№ композиций и образца	Цинковая пыль, форма и размер фракции, мкм	Пленкообразователь	Толщина покрытия, мкм
01 и 0.1	Inst 800, круглая, 3-5,15	Жидкое стекло (р-р силиката калия)	120 – 170, 110 - 150
02 и 0.2	Inst 800, круглая, 3-5,15	Этилсиликатный полимер	120 – 170, 80 - 105
03 и 0.3	Inst 800, круглая, 3-5,15	Полиакрилат	90 – 170, 60 - 95
11 и 1.1	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Жидкое стекло (р-р силиката калия)	100 – 130, 110 - 145
12 и 1.2	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Этилсиликатный полимер	30 – 40, 65 - 90
13 и 1.3	Пыль – отход горячего цинкования, круглая, 5 - 15	Полиакрилат	60 – 80, 60 - 95

По внешнему виду покрытия образцов проводили контроль защитных свойств цинксодержащих покрытий, используя метод капли, а также исследовали коррозионные свойства покрытий в стационарных условиях при комнатной температуре на образцах размером 50x50 см и толщиной 1,5мм.

Испытания защитных свойств методом капли проводились с применением раствора уксуснокислого свинца 50 г/дм<sup>3</sup> (ГОСТ 9.302-88). Для этого 5 капель раствора помещалась на поверхность образца и отмечалось время до появления сплошного темного пятна в результате диффузии ионов свинца через связующее к поверхности цинка и протекания реакции контактного выделения свинца. Время появления сплошного темного пятна на дне капли характеризует пористость покрытия. Чем больше это время, тем меньше пористость связующего и больше его защитный эффект.

При электрохимических исследованиях снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см<sup>2</sup> в растворе 3% NaCl. Поляризационные кривые были получены с использованием потенциостата IPC-PRO M, подключенного к персональному компьютеру с программным обеспечением «IPC2000». В трехэлектродной ячейке, изучаемые образцы служили рабочими электродами, вспомогательный электрод – платина, электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Перед снятием поляризационных кривых образец выдерживался в растворе ~25 мин до установления постоянного значения потенциала. Затем проводилась поляризация образца от стационарного потенциала в катодную область со скоростью 1

мВ/с до потенциала  $\sim -1,3$  В (нхсэ). Далее направление развертки изменилось и электрод поляризовался в анодную область.

Электрохимическая импедансная спектроскопия (ЭИС) использовалась для изучения коррозии разных образцов в 3% NaCl [4]. Метод основан на представлении, что металл с покрытием при погружении в электролит описывается эквивалентной электрической схемой, в которой емкость и сопротивление соединены параллельно, иными словами, в первый момент соприкосновения с электролитом система может рассматриваться как конденсатор с потерями, в котором металл и электролит являются обкладками, а диэлектрической прокладкой – пассивное покрытие.

Результаты расчетов весового  $K_m$  и глубинного  $\Pi$  показателя коррозии по полученным спектрам ЭИС для образцов, покрытых цинковыми красками на основе акрилового связующего приведены в таблице 2. Для расчетов использовали также данные весовых определений.

Как видно из рисунка 1, увеличение времени коррозионных испытаний приводит к изменению характера спектров ЭИС. На диаграммах Найквиста помимо первой появляется вторая и другие полуокружности и происходит постепенное увеличение их диаметров, что объясняется увеличением степени экранирования частиц цинка продуктами коррозии.

**Таблица 2 - Коррозионная стойкость нескольких образцов, покрытых цинксодержащими составами в 3% растворе NaCl**

Номер образца	$i$ - плотность тока коррозии, А/м <sup>2</sup>	Потеря массы образца $\Delta m$ , г	Площадь образца $S$ , м <sup>2</sup>	Массовый показатель коррозии $K_m$ , г/(м <sup>2</sup> ·ч)	Глубинный показатель коррозии $\Pi$ , мм/год
03	0,0615	0,0066	0,006566	0,01933	0,02771
0.3	0,0601	0,0088	0,008824	0,02256	0,02374
13	0,06218	0,0272	0,006901	0,07580	0,09312
1.3	0,06863	0,0307	0,007056	0,08367	0,10279

Обработка полученных экспериментальных результатов проводилась с использованием пакета Microsoft Excel XP.

Результаты исследования защитных свойств электрохимическим методом показали, что все цинксодержащие составы проявляют высокие антикоррозионные свойства и могут использоваться для защиты стали от коррозии. На основании проведенных испытаний лучшие антикоррозионные защитные свойства проявили составы на основе акрилового связующего.

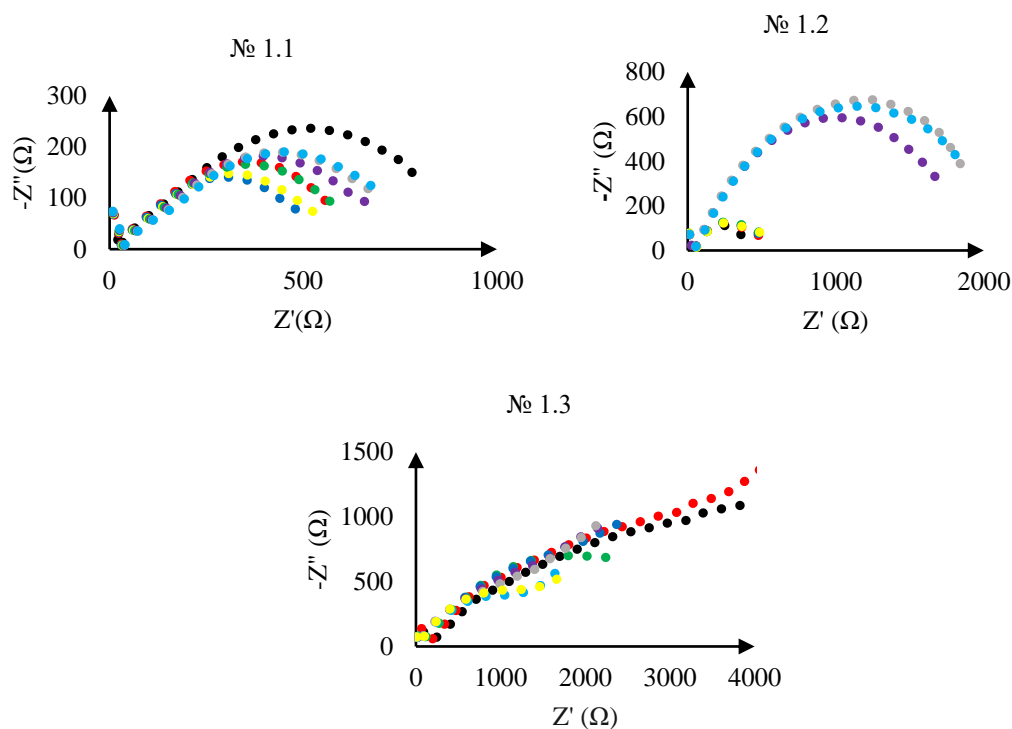


Рисунок 1- Диаграммы Найквиста

Таблица 3 - Плотность тока и глубинный показатель коррозии образцов на основе акрилового связующего

Образец	Время выдержки, ч	Плотность тока коррозии, $I$ , А/см <sup>2</sup>	Средний глубинный показатель коррозии $P$ , мм/год
11	2	0,0001878	0,56332
1.1	6	0,0001369	0,41056
12	2	0,00007967	0,23895
1.2	6	0,00006989	0,20963
13	2	0,000022249	0,06673
1.3	6	0,00002417	0,07248

Для образцов, покрытых составами на основе акрилового связующего определены весовой и глубинный показатели коррозии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Schaefer, A Miszczyk. Improvement of electrochemical action of zinc-rich paints by addition of nanoparticulate zinc // Corrosion Science. 66 (2013) 380 – 391.
2. G. Bierwagen, L. Hea, D. Tallman, Time-temperature effects in polymer coatings for corrosion protection as analyzed by EIS, Macromolecular Symposia, Special Issue: Quo Vadis – Coatings?, Prog.
3. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки / А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский // ЛакоКрасочная промышленность. – 2010. – №3. – С. 38-46.

УДК 621.357(047.31)

Л.Н. Новикова доц., канд. хим. наук; В.Г. Матыс, канд. хим. наук;  
Н.А. Гвоздева, канд. техн. наук, доц.;  
В.А. Ашуйко доц., канд. хим. наук

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ СОЗДАНИИ КРАСОК С ПОВЫШЕННОЙ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТЬЮ**

При эксплуатации различных сооружений, техники, изделий из металлов остро встает проблема их защиты от коррозии. Технический прогресс неразрывно связан с возрастающим воздействием техногенных веществ на окружающую среду, следствием чего является усиление коррозионной активности атмосферы, водной среды и почвы. Это вызывает необходимость совершенствования мер, направленных на защиту металлов от коррозии. Одним из наиболее надежных и относительно дешевых методов антикоррозионной защиты является нанесение лакокрасочных покрытий.

При получении лакокрасочных материалов широко используются неорганические пигменты и наполнители. Одним из путей получения более дешевой лакокрасочной продукции является получение пигментов из отработанных растворов гальванических производств, в частности, из растворов никелирования, хромирования. В качестве пигментов, обладающих антикоррозионными свойствами, широко применяют фосфаты переходных металлов [1,2]

Основными задачами, поставленными при проведении исследований, являются:

- разработать схемы переработки отработанных растворов электролитов никелирования и хромирования
- определить оптимальные условия проведения процессов.
- получить из изученных отработанных растворов пигменты и определить их коррозионные свойства.

Для получения пигмента – фосфата никеля(II) использовали отработанный сернокислотный электролит. Отработанный электролит отфильтровывали от взвешенных частиц и подвергали анализу. Фосфат никеля из раствора получали осаждением его раствором фосфата натрия  $\text{Na}_3\text{PO}_4$

Осаждение фосфата никеля из отработанного травильного раствора велось при кипячении насыщенным раствором  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ . После охлаждения из раствора выпадает осадок кристаллогидрата

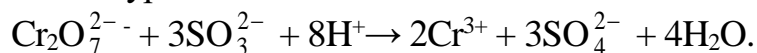
$\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ . Осадок фосфата несколько раз промывали, отфильтровывали и сушили до твердого состояния, после чего измельчали и прокаливали в муфельной печи при  $960^\circ\text{C}$ . Полученный образец измельчали и просеивали. На ИК-спектрах образца кристаллогидрата фосфата никеля(II), прокаленного при разных температурах, наблюдали постепенное уменьшение содержания воды. В зависимости от температуры прокаливания получены образцы кристаллогидратов фосфата никеля, различающиеся по цвету. Никельсодержащие пигменты, полученные в результате исследования, обладают равномерным цветом различных оттенков.

Хромсодержащими пигментами, обладающими антикоррозионными свойствами, являются оксид хрома (III) и фосфат хрома (III), для их получения использовались следующие способы.

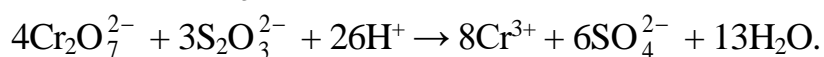
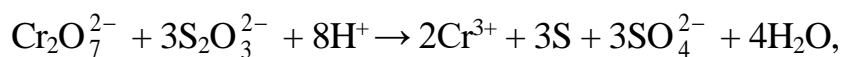
Отработанные растворы хромирования кроме примесей содержат соединения хрома(III) и хрома(VI). Для получения пигментов использовались отработанные сульфатные электролиты. Сульфатные электролиты, как наиболее часто используемые при хромировании, содержат два основных компонента хромовый ангидрид  $\text{CrO}_3$  и серную кислоту  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

В отработанных растворах определялось общее содержание хрома гравиметрическим методом. Для этого действием восстановителя переводили хром в трехвалентное состояние, затем получали гидроксид, который прокаливали при  $300^\circ\text{C}$ . Используемое нами фотоколориметрическое определение содержания хрома в отработанных растворах, дает значительную погрешность, что объясняется наличием неопределяемых примесей.

Отработанный электролит хромирования имел низкое значение pH, которое повышалось до значений 4–5 нейтрализацией раствором соды. Далее в раствор вводили восстановитель. Для восстановления дихромат-ионов нами использовались взятые с избытком как тиосульфат натрия, так и сульфит натрия. При использовании сульфита натрия восстановление протекало по уравнению:



Восстановление тиосульфат-ионов может протекать по следующим схемам:



Осадок, содержащий примеси и возможно серу, отфильтровывали.



После обработки раствора сульфата хрома(III) концентрированным раствором аммиака в осадок выпадал гидроксид. Его отфильтровывали. Оксид хрома(III) получали прокаливанием гидроксида.

Из растворов сульфата, полученных переработкой отработанных растворов хромирования, методом осаждения был выделен кристаллогидрат фосфата хрома(III).

Из водных растворов фосфат хрома(III) кристаллизуется в виде кристаллогидрата  $\text{CrPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Осадок промывали несколько раз декантацией, а затем на фильтре при отделении. Продукт высушивали, измельчали, прокаливали при температуре  $860^\circ\text{C}$ , подвергали помолу и проводили отсев до остатка на сите 1 – 2%

Пигменты, содержащие фосфаты никеля(II), хрома(III), проявляющие антикоррозионные свойства, должны отвечать определенным требованиям, в частности, массовая доля воды в них должна быть минимальной [5,6]. С этой целью прокалывание получаемых пигментов фосфатов никеля(II), хрома (III) проводилось при высоких температурах ( $900 - 960^\circ\text{C}$ ).

Коррозионную стойкость лакокрасочных покрытий, содержащих полученные пигменты определяли в статических условиях. Проведенные исследования показали возможность использования отработанных электролитов гальванических производств Республики Беларусь для получения веществ применяемых в качестве пигментов: ортофосфата никеля ( $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ ); ортофосфата хрома (III) ( $\text{CrPO}_4$ ); оксида хрома (III) ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ); Все полученные соединения в составе лакокрасочных покрытий обладают высокими антикоррозионными свойствами. Коррозионные свойства цинксодержащих красок изучали электрохимическими методами [7]. Плотности токов коррозии углеродистой стали с однослойным грунтовочным покрытием, содержащие пигменты ортофосфат никеля  $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$  и ортофосфат хрома  $\text{CrPO}_4$ , равны соответственно  $0,0447 \text{ мкА/см}^2$  и  $0,0955 \text{ мкА/см}^2$

В настоящее время среди способов защиты металлов от коррозии часто используют нанесение на защищаемую поверхность цинкнаполненных красок [3,4]. Цинконаполненные составы отличаются высоким содержанием цинка в составе до 96%, чистотой 98-99,99%. Такие антикоррозионные краски могут защищать сталь от коррозии так же надежно, как при «горячем» способе цинкования. Поэтому способ часто называют холодным цинкованием.

Цинкнаполненные покрытия отличаются долговечностью и используются, как правило, для защиты стальных сооружений, эксплуатируемых в жестких условиях коррозионного воздействия. Широкому

использованию цинкнаполненных лакокрасочных покрытий способствует простая технология окраски, допускающая возможность их нанесения на крупногабаритные конструкции в полевых условиях.

В работе рассмотрена возможность получения цинксодержащих красок из отходов производства горячего цинкования стали. В Республике Беларусь существуют производство горячего цинкования, в частности ОАО «Речицкий метизный завод». В процессе горячего цинкования образуются около 100 т в год цинковой пыли. Часть этих отходов может быть использована для получения цинксодержащих красок и других целей.

Коррозионные свойства цинксодержащих красок изучали электрохимическими методами. Для оценки коррозионной стойкости покрытий использовался метод снятия катодных, анодных поляризационных кривых и метод электронной импедансной спектроскопии (ЭИС). С целью проведения данных испытаний были получены электроды (20x20 мм), которые вырезались из стального листа, толщиной 1,5 мм марки Ст3. Поверхность образцов перед нанесением цинксодержащих красок предварительно обрабатывалась в пескоструйном аппарате. Затем образцы обезжиривались в ацетоне, промывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Коррозионные свойства образцов определялись в 3% растворе NaCl.

Анализ фракционного состава цинковой пыли позволил установить, что размер фракции, представляющий интерес для использования в цинкнаполненных красках составляет 27% общей массы отхода. В заключение следует отметить, что отход горячего цинкования – цинковая пыль является перспективным материалом для изготовления цинксодержащих лакокрасочных покрытий. На основании проведенных определений лучшие антикоррозионные защитными свойствами проявили составы на основе акрилового связующего. Плотность токов коррозии образцов углеродистой стали с однослойным цинксодержащим покрытием на основе акрилового связующего с равна соответственно 0,0615 мкА/см<sup>2</sup> и 0,06863 мкА/см<sup>2</sup>.

Для образцов, покрытых цинксодержащим составом на основе акрилового связующего рассчитаны весовой и глубинный показатели коррозии [8], которые превосходят эти же показатели чистого цинка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Индейкин, Е. А. Пигментирование лакокрасочных материалов / Е. А. Индейкин, Л. Н. Лейбзон, И. А. Толмачев. – Л. : Химия, 1986. – 160 с.

2. Защита металлов от коррозии лакокрасочными материалами / И. Л. Розенфельд [и др.]. – М. : Химия, 1987. – 224 с.
3. Цинкнаполненные антикоррозионные грунтовки / А.В. Павлович, В.В. Владенков, В.Н. Изюмский // Лакокрасочная промышленность. – 2010. – №3. – С. 38-46.
4. Flitt H.J., Schweinsberg D.P. Synthesis , matching and deconstruction of polarization curves for the active corrosion of zinc in aerated near-neutral NaCl solutions // Corrosion Science. Elsevier Ltd, 2010. Т. 52, № 6. С. 1905–1914.
5. Разработка состав защитных лакокрасочных материалов для покрытий металлов, обладающих улучшенными антикоррозионными свойствами, и технологий их получения : отчет о НИР : ГБ 11-129-131. – Минск, 2013.
6. Ашуйко, В. А. Фосфатосодержащие пигменты для лакокрасочных покрытий металлов с улучшенными антикоррозионными свойствами / В.А. Ашуйко [и др.] // Materials Belarusian-German Seminar «Energy efficiency and resource saving». 3–5 June. Belarusian National Technical University. Minsk, Belarus : 2013.
7. Орехова С.Е., Ашуйко В.А., Салычиц О.И. Синтез и свойства пигментов, обеспечивающих антикоррозионные свойства лакокрасочных материалов: материалы IX Международной научно-технической конференции, Минск : «Беларуская навука», 2012. – С.105–110.
8. Иванова, Н. П. Коррозия и защита металлов: лаб. практикум / Н. П. Иванова, И. М. Жарский. – Минск: БГТУ, 2007. – 94 с.

УДК 378.14:54

И. Е. Малашонок, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ОБУЧЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМ ДИСЦИПЛИНАМ НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ**

Качество профессиональной подготовки студентов напрямую зависит от единства целей и содержания образовательного процесса в системе абитуриент – студент – специалист. Педагогическая работа со студентами первого курса имеет особенности по сравнению с преподаванием химии студентам старших курсов, обусловленные рядом объективных причин. Наиболее очевидной является сложность в адаптации ряда студентов к системе вузовского образования: новые формы занятий и контроля, существенное увеличение объема изучаемого материала и доли самостоятельной работы требуют формирования внутрен-

ней мотивации на эффективную регулярную учебу. Серьезной проблемой является неоднородность уровня подготовки студентов и тенденция к снижению общего уровня знаний. Одной из причин тому является нацеленность школьников на успешный результат тестирования, а не на глубокое усвоение предмета.

Недоработки и пробелы школьного образования вскрыло недавнее исследование по Программе международной оценки образовательных достижений (PISA). На первый взгляд результаты, которые показали белорусские школьники во время исследования, неплохие, о чем сообщалось в прессе. Представители Министерства образования отметили, что страна находится в середине рейтинга. Учащиеся лицеев и гимназий вполне могут конкурировать со своими сверстниками из других стран, занявших высокие позиции в рейтинге PISA. Результаты (530 и 549 баллов соответственно) по естественным наукам сравнимы с результатами Японии (529) и Сингапура (551). Однако таких высоких баллов достигли единицы. Большинство школьников из Беларуси выдали средний и ниже среднего показатели. По математической и естественнонаучной грамотности Россия оказалась выше, у Польши еще более высокий результат. И это в условиях, когда учителя и школьники заранее знали о предстоящем исследовании, и учителя длительное время «натаскивали» учащихся, что не практикуется в других странах.

Мониторинг показал, что в системе школьного образования есть проблемы, их мы ощущаем при работе со студентами первого курса. Тестирование студентов на первых занятиях показывает необходимость работы по повышению уровня базовой подготовки. С этой целью в программу дисциплины «Теоретические основы химии» включены разделы «Основные классы неорганических соединений», «типы химических реакций», и ряд других тем, изучаемых в школе.

Немаловажное значение имеют формы и методы обучения. Традиционное образование ориентировано на передачу знаний, привитие умений и формирование навыков, то есть целями образования являются знания, умения, навыки.

Изменяющиеся запросы стремительно развивающегося общества предъявляют новые требования к образованию. Выпускники, готовые к включению в работу по профессии, должны быть способны самостоятельно решать встающие перед ними профессиональные задачи и жизненные проблемы, обладать рядом качеств, которые объединяются понятием «компетенции». Компетентный подход ориентирован на работодателей, на профессиональную сферу, акцентирует внимание на способности использовать знания, умения, навыки. Цель компетентного подхода – не увеличение объема информированности человека в

предметных областях, не пичкать его знаниями, а научить самостоятельно решать проблемы в знакомых и незнакомых ситуациях. Компетенции проявляются в деятельности, поэтому формируются через учебную деятельность через освоение знаний, приобретение умений и развитие личностных качеств, необходимых для выполнения определенного вида деятельности.

Стратегическим направлением развития качества образования в настоящее время являются дистанционные образовательные технологии, создание электронных образовательных ресурсов. Интернет, наличие электронных вариантов лекционных курсов, учебных пособий способствуют сокращению объема лекционных часов в соответствии с новыми учебными программами. В таких условиях отпадает необходимость подробного конспектирования лекционного материала, особое внимание следует сосредоточить на выполнении практических заданий, решении поставленных вопросов и задач.

На кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники для студентов химико-технологических специальностей разработаны в динамической управляющей образовательной среде Moodle электронные учебно-методические комплексы по дисциплинам «Теоретические основы химии» и «Неорганическая химия». Внедрение дистанционного обучения позволяет обеспечить очень гибкий и экономически эффективный подход к предоставлению учебных материалов, которые можно быстро, эффективно и дешево обновлять. Привлекательность элементов дистанционного обучения обусловлена относительной простотой, ясностью и доступностью для студентов, а также появлением у преподавателя возможности использовать новые образовательные ресурсы.

Средствами дистанционного обучения возможно осуществлять индивидуализацию процесса обучения, развитие личностных и метапредметных компетенций. Индивидуализировать обучение можно посредством выполнения индивидуальных контрольных тестов, задач, направляя студента на повторное решение задач в случае получения неверных результатов. При этом студенты могут использовать собственный режим усвоения предмета в подходящее для них время и с оптимальной скоростью. Необходимость индивидуального решения заданий дисциплинирует студентов, позволяет объективно оценить их знания, развивает способность к самообразованию, что особенно актуально при обучении большого количества студентов.

Преподаватель получает результаты тестирования, при этом видны все попытки студентов, время, затраченное на прохождение тестов. Автоматизация не устраняет полностью преподавателя из процесса

проверки работ. Неверно выполненные задания обсуждаются на консультациях, практических и лабораторных занятиях.

Анализ статистики посещений студентами электронного курса коррелирует с результативностью усвоения материала, что находит отражение при оценке текущей успеваемости студентов. Таким образом, внедрение дистанционного обучения обеспечивает принципиально новый подход к организации учебного процесса и оценке его результатов.

Следует отметить, что дистанционное обучение не предполагает замену традиционных форм обучения, а только дополняет их, содействует активизации познавательной деятельности обучаемых, интенсифицирует процесс обучения, повышает степень мотивации самообучения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов И.М. «Информационные технологии и средства дистанционного обучения»: Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений /под редакцией А.Н. Ковшова. – М.: Издательский центр «Академия», 2005. – 336с.

2. Малашонок И.Е., Салычиц О.И. Использование системы управления обучением Moodle при подготовке студентов химико-технологических специальностей. XI Международная научно-методическая конференция Дистанционное обучение – образовательная среда XXI века. Минск, Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники, 12–13 декабря 2019 года.

УДК 544.6.018.42+14:621.357.74

М. Н. Делаков, маг., А. А. Черник, канд. хим. наук, доц.,  
И. И. Курило, канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ НИКЕЛЕВЫХ ПОКРЫТИЙ**

Одним из эффективных способов защиты изделий от коррозии и придания им декоративных свойств является нанесение электрохимическое никелевание. В настоящее время необходимы высокопроизводительные, низкотемпературные электролиты, имеющие более низкую концентрацию основных компонентов. Снижение содержания солей металлов в электролитах без ухудшения свойств покрытий дает значительный эффект за счет уменьшения расхода реактивов на приготовление ванн и их корректировку, снижения затрат на очистку сточных вод. Для решения

этой задачи актуальным направлением современной электрохимии является использование нестационарных токовых нагрузок и сонохимической обработки электролита.

Целью данной работы является изучение влияния параметров ультразвукового воздействия (УЗ), а также величины токовой нагрузки на микроструктуру и микротвердость никелевых и никель-алмазных покрытий.

Процесс электрохимического нанесения никелевых покрытий проводили из электролита следующего состава, моль/дм<sup>3</sup>: NiSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 0,8; NiCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0,2; KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub>·4H<sub>2</sub>O – 0,1. Катодную плотность тока варьировали от 0,01 до 0,06 А/см<sup>2</sup>. В качестве источника УЗ колебаний использовали гомогенизатор ультразвуковой марки UP 200 Ht, оснащенный титановым генератором (рог) диаметром 12 мм. Электролиз проводили при частоте УЗ 26 кГц и выходной мощности 1–200 Вт. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ–1.

Из низкотемпературного тартратно-хлоридного электролита никелирования, не содержащего УДА, при катодных плотностях тока 2–3 А/дм<sup>2</sup> формируются качественные, мелкозернистые покрытия с выходом по току 85–90%. Введение в состав электролита УДА в количестве 4 г·дм<sup>-3</sup> способствует формированию более крупнокристаллических покрытий. На поверхности покрытий наблюдается глобуловидный рост кристаллитов, размер которых составляет от 10 до 40 мкм.

При использовании ультразвуковой обработки различной мощности изменяется морфология получаемых композиционных покрытий. Так, при мощности УЗ колебаний 20–60 Вт·дм<sup>-3</sup> и при катодных плотностях тока 2–3 А·дм<sup>-2</sup> наблюдается формирование более мелкозернистых никель-алмазных покрытий, по сравнению с осадками полученными без использования УЗ обработки.

Увеличение мощности УЗ воздействия от 20 до 60 Вт·дм<sup>-3</sup> при постоянстве токовой нагрузки способствует уменьшению размеров и количества кристаллитов никеля сферической формы.

Микротвердость никелевых покрытий полученных из электролита, не содержащего добавок УДА, составила 340 НВ. Введение в электролит УДА в количестве 4 г·дм<sup>-3</sup> способствует увеличению микротвердости никеля до 380–390 НВ. При увеличении мощности УЗ колебаний от 0 до 80 Вт·дм<sup>-3</sup> наблюдается резкий рост микротвердости с максимумом при 60 Вт·дм<sup>-3</sup>. Дальнейшее снижение микротвердости при более высоких значениях мощности, вероятно связано с усилением гидродинамического режима и уменьшением количества осаждаемого УДА в никелевой матрице.

Таким образом, ультразвуковое воздействие в процессе электролиза способствует формированию более твердых, мелкокристаллических композиционных покрытий Ni-УДА с меньшим количеством дефектов по сравнению с образцами, полученными без наложения УЗ.

УДК 54-386

Е. В. Черкасова, доц., канд. хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ДВОЙНЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЛЕЙ С ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Термочувствительные пигменты служат химическими сенсорами в термоиндикаторных устройствах, которые используются для визуального контроля теплового режима в различных технологических процессах. Метод индикации температуры с помощью термочувствительных веществ позволяет быстро и достаточно точно контролировать, а в ряде случаев регулировать температурные колебания в широких пределах, не требует сложных операций и дорогостоящей измерительной аппаратуры, позволяет измерять температуру труднодоступных поверхностей любой формы и величины, пригоден для непосредственного измерения температурного поля и распределения тепловых нагрузок.

Одним из типов термоиндикаторов являются термохимические индикаторы, представляющие собой сложные вещества, которые при достижении определенной температуры резко изменяют свой цвет за счет химического взаимодействия компонентов или изменения кристаллической структуры. Термохимические индикаторы, у которых изменение цвета основано на изменении кристаллической структуры, являются обратимыми.

К обратимым относят термоиндикаторы, которые изменяют цвет при нагревании до температуры перехода, и восстанавливают первоначальную окраску при понижении температуры ниже критической, то есть, способны сохранять постоянное соответствие цвета температуре вне зависимости от характера ее изменения и могут использоваться многократно. Термохимические индикаторы в большинстве своем изготовлены на основе координационных соединений переходных металлов [1-3].

Нами установлено, что гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов(III) с нейтральными органическими лигандами -  $\epsilon$ -капролактамом (Cpl), никотиновой кислотой (Hnic), диметилсульфоксидом (DMSO), диметилформамидом (DMFA) – проявляют термочувствительные свойства, обратимо изменяя окраску из сиреневой в



темно-зеленую при нагревании ↔ охлаждении в интервале температур 383-483К. Полученные соединения исследованы методами химического, ИК-спектроскопического, рентгенографического, термогравиметрического анализов, определен их некоторые физические характеристики [4,5].

Изучение кристаллических структур ДКС методом РСА монокристаллов показало, что обратимый термохромизм характерен только для комплексов с ионными островными структурами, состоящими из комплексных катионов лантаноидов(III) с органическими лигандами и комплексных гекса(изотиоцианато)хромат(III) – анионов (рис.)

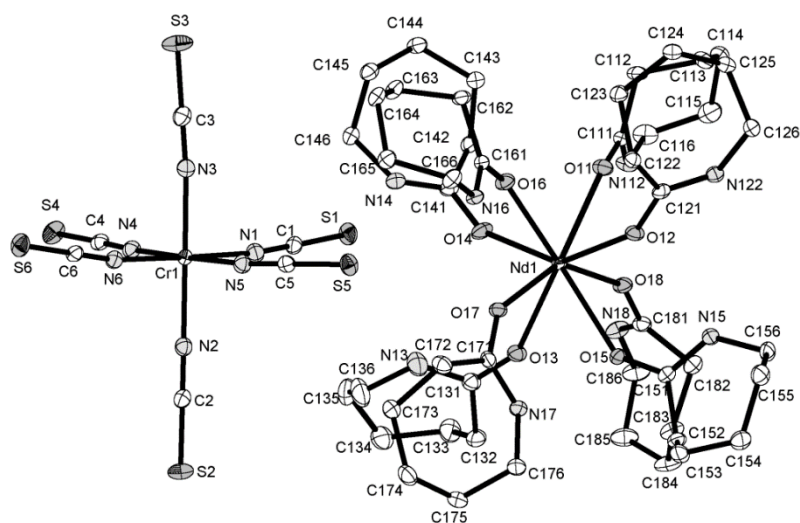


Рисунок Структура координационного соединения  $[Nd(\epsilon\text{-Cpl})_8][Cr(NCS)_6]$

Известно, что для ряда комплексов переходных металлов проявление термохромизма связано с их магнитными свойствами. Нами изучены температурные зависимости магнитной восприимчивости, позволяющие оценить изменение магнитных свойств ДКС.

Процессы изменения окраски наблюдаются визуально при нагревании образцов в препаративных условиях, они не сопровождаются изменением массы образцов. Комплексы не плавятся, выдерживают множество циклов нагревания ↔ охлаждения. Обратимое изменение окраски объясняется, по-видимому, структурными изменениями в соединениях при нагревании вследствие сильной тенденции к разупорядоченности органических лигандов. Поведение соединений с одинаковым органическим лигандом при нагревании однотипно. Температура термохромного перехода хотя и является функцией скорости нагревания, но для одного и того же вещества изменяется незначительно.

Полученные комплексы являются перспективными в практическом плане, так как обладают ярким изменением окраски термоперехода, устойчивостью на воздухе и термической стабильностью в условиях эксплуатации, растворимостью в органических растворителях и индифферентностью к наиболее часто применяемым наполнителям и связующим. Компоненты их несложны в получении, вещества легко наносятся на подложки в виде тонких термохромных пленок и термочувствительных покрытий, обладающих долговечностью, что позволяет рекомендовать их в качестве термохимических индикаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Kozo Sone. Inorganic thernochromism / Kozo Sone, Yutaka Fukuda. University Otsuka Tokyo, 1987.
2. Абрамович Б.Г. Цветовые индикаторы температуры/ Б.Г. Абрамович, В.Ф. Картавцев. М.: Энергия, 1978.
3. Paruta L. Термохромизм неорганических соединений/ L. Paruta, A. Boldjar// Rev. chim. 1987. V.38. No. 1. P. 26.
4. Вировец А.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) окта(ε-капролактама)лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием/ А.В.Вировец, Е.В.Черкасова, Е.В.Пересыпкина, Н.В.Подберезская, Т.Г.Черкасова Журн. структ. химии. 2009.Т.50.№ 1.С.144.
5. Черкасова Е.В. Обратимые цветовые индикаторы температуры на основе двойных комплексных солей/ Е.В.Черкасова, Т.Г.Черкасова. Патент 2681430 РФ. 2019.

УДК 541.183

Д.А. Хандамов, доц. д-р хим.наук (ТХТИ г. Ташкент);  
А.Ш.Бекмирзаев ст. преп, С.А. Дониёров, ст. преп (КИЭИ г.Карши); Г.Р.  
Хакимова ст. преп, А.Ш. Жўраев, магистр (ТХТИ г. Ташкент)

## АДСОРБЦИИ ПАРОВ БЕНЗОЛА И Н-ГЕКСАНА НА ПОЛИГИДРОКСИАЛЮМИНИЕВЫХ АДСОРБЕНТОВ

Модифицированные глины, полученные замещением обменных ионов монтмориллонитовых глин на олигокатионы алюминия, железа, хрома, циркония и других, являются термостабильными микропористыми адсорбентами. Изучению таких адсорбентов придается большое значение в связи с тем, что они обладают высокой адсорбционной емкостью, пригодны для очистки газов и жидкостей, для катализа, для адсорбционной технологии, особенно в процессах, протекающих при высоких температурах [1]. Полигидроксиалюминиевые катионы (ПГАК) замещая обменные ионы, создают в межслойном пространстве монтмориллонита микропоры, доступные многим полярным и неполярным молекулам [2].

Объектом исследования является Навбахорский щелочной бентонит (ПБВ марки) (Узбекистан), состоящий в основном из натриевого монтмориллонитового минерала, характеризующийся емкостью катионного обмена  $E=0,73$  мг-экв/г и химическим составом (в мас %):  $SiO_2$  -57,91,  $TiO$  – 0,35,  $Al_2O_3$ -13,69,  $Fe_2O_3$ -5,10,  $CaO$ -0,48,  $MgO$ -1,84,  $SO_3$ -0,75,  $K_2O$ -1,75,  $P_2O_5$  -0,43,  $CaO$  -0,48,  $Na_2O$ -1,53, потери при прокаливании 16,17 [3] Исследуемый гидроксиалюминиевый адсорбент был приготовлен обработкой 3%-ной суспензии Na-монтмориллонита раствором гидрохлорида алюминия с молярным соотношением  $OH/Al=2.37$ , по методике [4]. При такой основе раствора образуется комплекс с семизарядными ПГАК  $[Al_{13}O_4(OH)_{12}(H_2O)_{24}]^{7+}$ . На термограмме модифицированной глины наряду с эндо-и экзоэффектами, характерными для Na-формы минерала, обнаружен слабый экзоэффект при 603К, связанный с переходом обменных олигокатионов алюминия в алюмооксидные кластеры типа  $Al_2O_3 \cdot qH_2O$  [5].

Адсорбция измерялась гравиметрическим и изостерическим методами. Перед измерением адсорбции, модифицированная глина вакуумировалась при 423 и 773 К (до остаточного давления в системе  $1.33 \cdot 10^{-4}$  Па). Откачка продолжалась в течение 8 ч. Образцы, дегидратированные при указанных температурах, соответственно обозначались ПГАМ-1 и ПГАМ-2. (Изучая равновесную адсорбцию углеродов на дегидратированных образцах, можно выявить влияние структурных изменений на адсорбционное взаимодействие адсорбат-адсорбент.)

Изотермы адсорбции паров бензола и *n*-гексана (Рис.) на образцах модифицированной глины измерялись при 293К.

Изотерма адсорбции паров бензола на ПГАМ-1 оказалась необратимой и характеризовалась узкой петлей гистерезиса в области  $P/P_s < 0,2$ . Изотерма адсорбции бензола на ПГАМ-2 и *n*-гексана, измеренные на двух дегидратированных образцах, были обратимыми и имели форму, характерную для микропористых адсорбентов: значительная адсорбция при начальных относительных давлениях и слабое увеличение ее в широком интервале  $P/P_s$  (0.1-0.8). Сорбционные объемы дегидратированных образцов модифицированной глины по бензолу (I) и *n*-гексану (II) при различных  $P/P_s$ , рассчитанные на основании данных изотерм адсорбции, приведены в таблице.

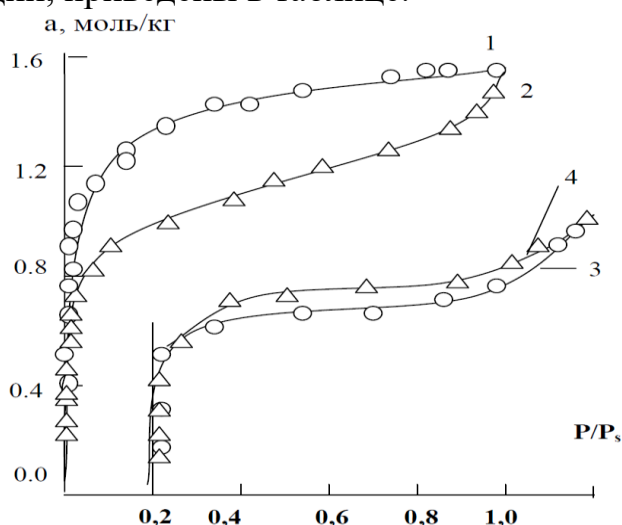


Рисунок - Изотермы адсорбции паров бензола (1,2) и *n*-гексана (3,4) на ПГАМ-1 (1,3) и ПГАМ-2 (2,4)

Таблица

Адсорбент	W		W <sub>0</sub>		V <sub>s</sub>		W <sub>ме</sub>	
	I	II	I	II	I	II	I	II
ПГАМ-1	0.119	0.094	0.125	0.100	0.144	0.138	0.019	0.038
ПГАМ-2	0.086	0.091	0.095	0.100	0.146	0.143	0.051	0.043

Адсорбция бензола на ПГАМ-1 при малых относительных давлениях значительно превышает адсорбцию на ПГАМ-2. Адсорбции *n*-гексана на ПГАМ-1 в этом интервале равновесных давлений также больше, чем на ПГАМ-2, но в меньшей степени, чем по бензолу. Объем микропор W<sub>0</sub> интеркалированной глины ПГАМ-1 по бензолу превышает объем ПГАМ-2 на 24%, а по *n*-гексану они равны. Начиная с  $P/P_s=0.014$  изотермы *n*-гексана на дегидратированных образцах постепенно сближаются и в интервале  $P/P_s$  от 0.4 до 0.6 совпадают. При более высоких относительных давлениях, наоборот, адсорбция *n*-гексана

на ПГАМ-2 больше, чем на ПГАМ-1. Адсорбция паров углеводородов при  $P/P_s > 0.4$  приводит в основном к заполнению объема мезопор ( $W_m$ ).

Объемы микропор ПГАМ-1 по бензолу и *n*-гексану составили 87 и 72% от общего объема пор соответственно; образца ПГАМ-2 65 и 70%. Судя по адсорбционным данным, образец ПГАМ-1 обладает более регулярной микропористой структурой, чем ПГАМ-2. Сравнивая полные сорбционные объемы при  $P/P_s = 1.0$ , можно убедиться, что термическая дегидратация в интервале 423-773 К приводит к росту  $V_s$  по обоим адсорбатам всего на 2-4 %. Незначительное повышение  $V_s$  по бензолу по сравнению с *n*-гексаном, по-видимому, результат более плотной упаковки молекул бензола в мезопорах при образовании полислоев и капиллярного конденсата. Следовательно, разрушение ПГАК монтмориллонита при термической обработке модифицированного сорбента при температурах выше температуры образования алюмооксидных кластеров вызывает сокращение объема микропор по бензолу и увеличение объема мезопор по обоим адсорбатам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Розенгарт М.И., Вьюнова Г.М., Исагулянц Г.В. Слоистые силикаты как катализаторы // Успехи хим.-1988.-Т.57.-№2.-С.204-227.
2. Тарасевич Ю.И., Дорошенко В.Е., Руденко В.М., Иванова З.Г. Получение и исследование адсорбционных свойств микропористых сорбентов на основе монтмориллонита и основных солей алюминия // Коллоид.журн.-1986.-Т.48.-№3.-С.505-511.
3. Хандамов Д.А. Термодинамика адсорбции метилового спирта и *n*-гексана на монтмориллонитах с модифицирующими органическими катионами: дис....канд. хим. наук.-Т., 2012.-С 142.
4. Matsumoto M., Shinoda S., Takashahi H., Saito Y. // Bull.Chem.Soc.Jpn.1984.V.57.№ 7.P.1795.
5. Муминов С.З., Хандамов Д.А., Рахимова Г.Б. Теплота адсорбции паров *n*-гексана и *n*-гептана на полигидроксиалюминиевом монтмориллоните // Журн. физ. хим. 2011.-Т.85.- №1.-С.117-121.

М.В. Попов, вед. инженер, канд. техн. наук  
(ИОХ РАН, РХТУ, г. Москва, НГТУ, г. Новосибирск);

С.И. Юсин, науч. сотр., канд. хим. наук  
(ИХТТМ СО РАН, г. Новосибирск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ УГЛЕРОДА, ПОЛУЧЕННОГО ПУТЕМ ПЕРЕРАБОТКИ БИОМАССЫ И ПРИМЕНЯЕМОГО В КАЧЕСТВЕ ЭЛЕКТРОДНОГО МАТЕРИАЛА В СУПЕРКОНДЕНСАТОРАХ

В настоящее время мировая экономика постоянно растет, при этом спрос на источники энергии постоянно увеличивается. Это приводит к повышению потребления ископаемых видов топлив, которое вызывает две основные проблемы – это истощение запасов ископаемых топлив и проблемы экологического характера.

Эти проблемы необходимо уже начать активно решать в нашем новом десятилетии. При этом человечеству необходимо развивать экологически чистые альтернативные источники энергии, которые смогут частично удовлетворить растущий спрос на глобальную энергию.

Одним из источников получения чистой энергии является биомасса, в частности продукты ее переработки. Одним из перспективных направлений переработки биомассы – получение активированного угля (АУ), применение которого перспективно в качестве электродного материала для суперконденсаторов (СК).

В нашей работе углерод получали из рисовой лузги путём её контролируемого пиролиза. Зола представляла собой достаточно неструктурированный материал с размером частиц менее 45 мкм. После контролируемого пиролиза рисовой лузги, полученную золу подвергали последующей обработке и активации [1], в результате которой получали активированный углерод с низким содержанием кремния. Текстульные характеристики полученного материала исследовали с помощью низкотемпературной адсорбции азота при 77К на адсорбционной установке Quantachrome NOVA 1000e. Полученные результаты анализа текстурных характеристик представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Текстульные характеристики АУ**

№ п/п	Образец	A, м <sup>2</sup> /г	A <sub>т</sub> , м <sup>2</sup> /г	V, см <sup>3</sup> /г	V <sub>т</sub> , см <sup>3</sup> /г	d <sub>пор</sub> , нм
1	АУ	157	131	0,123	0,074	3

Вольтамперные исследования проводились на потенциостате Elins P-30SM (Россия) в растворе 3,5 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> по трёхэлектродной

схеме. В качестве рабочего электрода использовался графитовый стержень с нанесённым исследуемым материалом, вспомогательным электродом служила платиновая пластина площадью 10 см<sup>2</sup>, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод.

ЦВА-кривые снимались при скоростях развёртки 2, 5, 10 мВ/с и фиксировались после трёх циклов. Измерения производились при комнатной температуре. Полученные результаты измерения удельной ёмкости сведены в таблицу 2.

**Таблица 2 - Значения удельной ёмкости образца**

№ п/п	Образец	Удельная ёмкость в зависимости от скорости развёртки, $C_{уд}$ , Ф/г		
		10	5	2
1	АУ	61	92	151

Наибольшая удельная ёмкость образца активированного углерода, полученного из рисовой лузги, составила 151 Ф/г при скорости развёртки 2 мВ/с. В связи с этим, активированный углерод, полученный из рисовой лузги, можно рекомендовать в качестве электродного материала для суперконденсаторов. Таким образом, можно сделать вывод о том, что использование продуктов переработки биомассы в качестве электродного материала в электрохимических источниках тока может частично удовлетворить растущий спрос на энергию в мире.

*Работа выполнена при финансовой поддержке стипендии  
Президента РФ СП-260.2019.1.*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Нгуен Мань Хиеу, Коробочкин В.В. Способ получения активированного угля и диоксида кремния из рисовой шелухи [Электронный ресурс]// «SCI-ARTICLE.RU»: электрон.научн.журн. 2014. №12.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
ПОЛУЧЕННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ НИКОТИНАМИДА  
ССОЛЯМИ КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II)  
В ПРИСУТСТВИИ ТЕТРАРОДАНОМЕРКУРАТ – ИОНА**

Среди многочисленных объектов координационной химии заслуживает большого внимания соединение металлов, в координационных сферах которых сосредоточены биоактивные лиганды. Эти комплексы являются простейшими моделями активных центров металлоферментов, и на их основе возможно создание новых эффективных средств воздействия на обмен веществ в живых организмах, а также познание жизненно важных процессов, происходящих на молекулярном уровне.

В данной работе представлена информация о получении и физико-химическом исследовании комплексных соединений металлов-биоэлементов с никотинамидом, в состав которых входит тетрароданомеркурат (II) – ион. Интерес к данному иону основан на его универсальности, выраженной в амбидентатностиоционатных групп, способных координировать с образованием гомо- и гетерометаллических соединений различной архитектурной сборкой (одно-, двух- и трехмерные структуры). Одновременное присутствие двух разных металлов может привести к образованию интересных физико-химических свойств[1].

Из 0,01 М водных растворов солей  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , никотинамида и  $\text{Na}_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$  в соотношении 1:2:1 при  $\text{pH} = 6$ , получены кристаллические осадки соединения I –  $\text{Co}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  красного цвета, соединения II –  $\text{Ni}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  синего цвета и соединения III –  $\text{Cu}(\text{NA})_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$  зеленого цвета. Соединения I, II и III малорастворимы в воде (при  $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$  растворимость составляет для соединений: I –  $2,46 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>; II –  $1,70 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>, III –  $0,73 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>), хорошо растворимы в диметилсульфоксиде, диметилформамиде, этилендиаминае, устойчивы к действию органических кислот, ацетона, толуола, ацетонитрила, разлагается под действием концентрированных соляной, серной и азотной кислот.

Установлен химический состав. Содержание С, Н, N, S, О определялось на автоматическом элементном анализаторе «Flash 2000». Содержание кобальта и никеля определили гравиметрически в виде сульфата металла[2]. Содержание ртути в образцах I и II установлено гравиметрически в виде металла[3]. В соединении III содержание ртути и меди найдено тиацетамидным методом [4].



ИК-спектроскопический анализ соединений выполнен на ИК-Фурье спектрометре Agilent Cary 630 FTIR в интервале 4000-650  $\text{см}^{-1}$ . Для I ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3342 (сл), 3180 (сл), 2131 (оч.с), 1662 (оч.с), 1606 (с), 1578 (ср), 1427 (ср), 1399 (ср), 1204 (сл), 1120 (оч.сл), 1053 (сл), 836 (сл), 797 (сл), 752 (ср), 702 (оч.с). Для II ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3353 (сл), 3187 (сл), 2147 (оч.с), 1667 (оч.с), 1606 (с), 1580 (ср), 1427 (ср), 1399 (ср), 1210 (ср), 1120 (сл), 1059 (сл), 836 (оч.сл), 797 (сл), 707 (оч.с). Для III ИК спектр ( $\nu$ ,  $\text{см}^{-1}$ ): 3297 (сл), 3152 (сл), 2119 (оч.с), 1701 (ср), 1679 (оч.с), 1617 (с), 1584 (ср), 1433 (ср), 1394 (с), 1210 (ср), 1120 (ср), 1065 (сл), 1003 (сл), 780 (ср), 696 (оч.с)

Известно, что тиоцианатная группа имеет значения частот валентных колебаний выше  $2100 \text{ см}^{-1}$ , что и наблюдается в ИК-спектрах комплексов I, II, III: 2131, 2147, 2119  $\text{см}^{-1}$  соответственно. Частоты ниже  $797 \text{ см}^{-1}$  указывают на образование связи с металлами через атомы серы и азота, следовательно, SCN группа является амбидентатной. Валентные колебания групп N–H первичных амидов регистрируются при 3342 и  $3180 \text{ см}^{-1}$  (I), 3353 и  $3187 \text{ см}^{-1}$  (II), 3297 и  $3152 \text{ см}^{-1}$  (III). Значения деформационных колебаний (ножницы)  $\delta(\text{NH})^{\text{нож}}$  смещаются в высокочастотную область на 46, 48,  $52 \text{ см}^{-1}$  в комплексах I, II, III по сравнению с  $\delta(\text{NH})^{\text{нож}} = 1532 \text{ см}^{-1}$  в НА. Частота  $\nu(\text{CO})$  в НА ( $1679 \text{ см}^{-1}$ ) смещается в соединениях I, II и III в низкочастотную область до 1662, 1667 и  $1670 \text{ см}^{-1}$  соответственно. В то же время значение  $\nu(\text{CN})$  в пиридиновом кольце НА, равное  $1394 \text{ см}^{-1}$ , практически не меняется в I, II, III ( $1399$ ,  $1399$ ,  $1394 \text{ см}^{-1}$ ). Аналогичная картина наблюдается для галогенных комплексов 3d металлов с никотиномидом, где изменение волновых чисел амидной группы объясняется как результат комбинированных факторов, таких как степень сопряжения карбонильной группы с пиридиновым кольцом и влияние межмолекулярного взаимодействия [5]. Для определения способа координации необходимо рассмотреть валентные колебания пиридинового кольца (режим дыхания кольца), где  $\nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^{\text{дых}} = 1028 \text{ см}^{-1}$  для НА и 1053, 1059,  $1065 \text{ см}^{-1}$  для соединений I–III соответственно. Смещение полос валентных колебаний  $\nu(\text{C}_5\text{H}_4\text{N})^{\text{дых}}$  в высокочастотную область указывает на координацию с металлом комплексообразователем через азот пиридинового кольца.

РСА кристаллов I, III выполнен на дифрактометре Bruker APEXDUO с CCD-детектором ( $\varphi$ - и  $\omega$ -сканирование) при 150(2) К. Кристаллы комплексов I–III изоструктурны. Атомы серы четырех роданидных групп образуют тетраэдрическое координационное окружение атомов ртути с расстояниями  $\text{Hg–S } 2.4911(7)–2.6479(7) \text{ и } 2.4916(8)–$

2.6456(9) Å для I и III соответственно. В связи с тем, что в III наблюдается позиционное разупорядочение двух роданидных анионов, октаэдрическое координационное окружение, характерное для соединения кобальта(II), в случае меди(II) преобразуется в тетрагонально-пирамидальное. Координационная сфера атомов металлов состоит из шести(или пяти) донорных атомов азота двух монодентатно координированных молекул NA (Co–N 2.153(2) и 2.145(2) Å, Cu–N 2.032(3) и 2.025(3) Å) и четырех(или трех) роданид-ионов (Co–N 2.087(2)–2.177(2) Å, Cu–N 1.924(5)–2.129(3) Å). Таким образом, роданидные группы являются мостиковыми.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Khandar A. A. One-dimensional ladder like and two-dimensional polymorphs of heterometallic thiocyanate bridged copper(II) and mercury(II) coordination polymer: Syntheses, structural, vibration, luminescence and EPR studies / A. A. Khandar, A. Klein, A. Bakhtiari, A. R. Mahjoub, R. W. H. Pohl. *Inorganica Chimica Acta*, 2011. V. 366. P. 184 - 190.
2. Шарло Г. Методы аналитической химии / Г. Шарло. М., Л.: Химия, 1965.
3. Гиллебранд В.Ф. Практическое руководство по неорганическому анализу / В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендель. М.: Химия, 1966.
4. Крешков А. П. Бессероводородные методы качественного полумикроанализа / А. П. Крешков, К. Н. Мочалов, Ю. Я. Михайленко, А. Н. Яровенко, С. Л. Рогатинская. М.: Высш. шк., 1979.
5. Bayari S. Coordination behaviour of nicotinamide: an infrared spectroscopic study / S. Bayari, A. Atas, S. Yurdakul. *Journal of Molecular Structure*, 2003. V. 655. P. 163 – 170.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ МИНЕРАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СИНТЕЗЕ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ МУЛЛИТОПОДОБНОЙ СТРУКТУРЫ"

В настоящее время возрастает потребность в пигментах для окрашивания керамических масс, глазурей, флюсов, ангобов. Для расширения палитры керамических пигментов и снижения температуры их синтеза в качестве исходных компонентов нашли применение природные силикатные сырьевые материалы. Недостатком применения природных кристаллических структур является их ограниченная способность усваивать красящие ионы, и, как следствие, недостаточно высокая яркость пигментов.

В связи с этим актуальной задачей является исследование возможности более полного внедрения красящих ионов в кристаллическую структуру муллита, корунда, шпинелей и получение на их основе твердых растворов. Достигается это путем изоморфного замещения ионов, входящих в кристаллическую решетку, на ионы переходных металлов. Условием полного замещения является близость значений ионных радиусов и их зарядов. Известно, что формирование структуры шпинелей, муллита, корунда протекает при температуре выше 1200-1300 °С [1].

Снизить температуру синтеза можно за счет введения в состав масс минерализующих добавок. Минерализаторы оказывают существенное влияние, как на кристаллическую решетку синтезируемого материала, так и на цвет пигментов. Действие минерализаторов направлено на формирование жидкой фазы, которая расшатывает кристаллическую решетку, приводя ее в активное состояние. В качестве минерализаторов используются бораты, фториды. Известно [1], что реакционная способность расплава резко возрастает при введении легкополяризуемых компонентов. При этом создаются условия для насыщения валентных связей  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  за счет экранирования подвижными ионами кислорода, связанными с легко поляризуемыми катионами  $B^{3+}$  и снижением вязкости стекловидной фазы. Она становится более подвижной и способствует более раннему завершению процесса не только фазообразования, но и формированию новых цветонесущих фаз. Введение минерализаторов увеличивает количество цветонесущей фазы, за счет которых реализуется процесс получения более ярких пигментов. При введении минерализатора в количестве 2,5-5 мас.%\* сверх 100% температура синтеза пигментов снижается на 50-100°С [2].

Особую значимость приобретает действие минерализаторов при синтезе керамических пигментов на основе природного минерального сырья, в частности каолина, огнеупорной глины, а также глинозема.

Целью данной работы явилось изучение особенностей синтеза пигментов на основе каолина месторождения «Просьяновское» при его пропитке растворами солей металлов переходных 3d-элементов, а также выявление влияния минерализаторов на процессы фазообразования пигментов.

Для синтеза керамических пигментов основными сырьевыми компонентами были каолин месторождения «Просьяновское», технический глинозем, обогащенный кварцевый песок Гомельского ГОКа. В качестве хромофоров использовались растворимые соли ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), количество которых было пересчитано на заданное содержание оксидов  $\text{CoO}$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . С целью снижения температуры синтеза и сохранения высоких хромофорных свойств в качестве минерализаторов в состав масс вводились  $\text{H}_3\text{BO}_3$  и  $\text{LiF}$ , содержание которых составляло 2,5-5%. Технический глинозем и кварцевый песок вводили в состав масс для подшихтовки в соответствии со стехиометрическим составом муллита.

Исходные компоненты тонко измельчали, просеивали через сито №0056 (остаток на сите 0,5-1,0 %), тщательно перемешивали до однородного состояния, затем осуществляли гидротермальную пропитку полученных порошков растворами солей ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) с последующей сушкой суспензий при температуре 100-160°C в течение 3 часов и последующим обжигом в интервале температур 1000–1100–1200°C с выдержкой при максимальной температуре 1 час.

По минералогическому составу каолин представлен в основном каолинитом  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , примесью кварца, гидрослюда и других минералов. Химический состав каолина представлен следующими оксидами, мас. %:  $\text{SiO}_2$ –65,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$ –22,7;  $\text{TiO}_2$ –0,46;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –0,39;  $\text{CaO}$ –0,3;  $\text{MgO}$ –0,2;  $\text{Na}_2\text{O}$ –0,5;  $\text{K}_2\text{O}$ –0,24; п.п.п.–9,51.

Технический глинозем представляет собой белый однородный порошок, состоящий из зерен сферической формы. Технический глинозем – это смесь  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ - модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Технический глинозем, используемый в керамическом производстве, должен соответствовать ГОСТ 30559-98 и содержать не менее 90%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Кварцевый песок Гомельского ГОКа представлен частицами, размер зерен которых составляет 0,01–2 мм, минеральный состав его представлен в основном  $\alpha$ -кварцем и примесями полевого шпата, слюды и других минералов.

Установлено, что изменение окраски синтезированных пигментов обусловлено температурой синтеза и содержанием минерализаторов. С увеличением температуры синтеза и количества вводимых минерализаторов наблюдается усиление окраски пигментов, что, очевидно, связано с видом и количеством формирующихся цветонесущих фаз.

Для изучения хромофорных свойств синтезированных пигментов были получены кривые спектрального отражения на спектрофотометре СФ–18 с автоматической записью спектров отражения в области длин волн 400–750 нм. В ходе проведения эксперимента были определены коэффициент отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов. Цвет синтезированных пигментов оценивался визуально с использованием криминалистического атласа цветов.

Установлено, что пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует об образовании недостаточного количества цветонесущих фаз. Выявлено, что температура 1200°C является оптимальной, при которой получены пигменты средней плотности, имеющие насыщенную окраску светло-зеленого, желто-зеленого, зеленого, салатного, серого, голубого, темно-синего, бирюзового цвета.

Пигменты, синтезированные с использованием иона-хромофора  $Ni^{2+}$ , характеризуются интенсивной окраской от светло-зеленого цвета, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона  $Ni^{2+}$  и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Окраска кобальтсодержащих пигментов изменялась от бледно-голубого до темно-синего цвета, что, вероятно, связано с типом координации иона  $Co^{2+}$ . Синий и голубой цвет синтезированных кобальтсодержащих пигментов обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Окраска хромсодержащих пигментов меняется от серо-сине-зеленый цвета до зелено-синего темного. Это зависит от величины расстояния между ионами хрома и кислорода, чем больше это расстояние, тем слабее связи и тем меньше поляризация иона хрома и максимум поглощения сдвинут в красную часть спектра и пигменты окрашены в зеленые тона.

Кристаллическая структура образцов была исследована при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD,  $CuK\alpha$  излучение ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ )). По данным рентгено-

фазового анализа при термообработке происходит перестройка структуры каолина с образованием кристаллической решетки муллита. Фазовый состав термообработанного каолина представлен в основном  $\alpha$ -кварцем, муллитом.

По данным рентгенофазового анализа, кристаллическая фаза синтезированных пигментов представлена шпинелью состава  $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ , муллитом,  $\alpha$ -кварцем, также присутствуют оксиды кобальта, хрома и никеля. Как следует из рентгенограмм пигментов, окрашенных ионами-хромофорами, предположительно происходит встраивание иона-хромофора  $\text{Cr}^{3+}$  в кристаллическую решетку муллита (дифракционные максимумы при 0,1694, 0,255, 0,269 нм) и формирование твердого раствора типа  $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$ . Это обусловлено близкими значениями радиуса иона  $\text{Cr}^{3+}$  к радиусу ионов  $\text{Al}^{3+}$ , входящих в кристаллическую решетку муллита, и приводит к получению устойчивых пигментов с высокими хромофорными свойствами. Обнаружена так же ограниченная вместимость кристаллической решетки муллита, которая подтверждается наличием красящих оксидов хрома, никеля и кобальта в виде самостоятельных фаз. По мере увеличения температуры синтеза наблюдается увеличение интенсивности дифракционных максимумов шпинели, муллита и снижение интенсивности пиков, принадлежащих  $\alpha$ -кварцу, оксидам кобальта и никеля, что связано с протеканием процессов фазообразования. На основании проведенных исследований установлено положительное влияние ортоборной кислоты на процесс формирования муллита, шпинели при более низких температурах.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны составы, способы направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования при синтезе пигментов муллитоподобной структуры на основе каолина месторождения «Просьяновское», установлена взаимосвязь температурно-временных параметров синтеза, состава с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих получение пигментов широкой цветовой гаммы.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для объемного окрашивания керамических масс плиток «грес». Установлено, что предложенные пигменты по своим характеристикам не уступают импортируемым аналогам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Пищ И.В. Керамические пигменты: учеб. / И.В Пищ, Г.Н. Масленникова. – Минск: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.
2. Туманов С. Г. Синтез керамических красок // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.

## СИНТЕЗ ФОСФАТНЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

Основой производства керамических красок являются пигменты. Для расширения палитры керамических пигментов и снижения температуры синтеза нашли широкое применение природные сырьевые материалы, которые используются в качестве кристаллических решеток-акцепторов. К ним относятся: шпинель первого и второго типа, корунд, циркон, перовскит, кварцевый песок, волластонит и др. При включении в решетку ряда минералов ионов переходных металлов ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и др.) они приобретают характерную окраску, которая обусловлена поглощением света за счет d-d-переходов электронов, либо за счет переноса заряда [1].

Вхождение в кристаллическую решетку перечисленных ионов обеспечивается твердофазными реакциями при температурах (1200-1300°C). Окраска пигментов зависит не только от химической природы вводимого иона-хромофора, но и от координации, в которой он находится, а также от уровня симметрии координационного полиэдра.

В последние годы активно проводятся исследования по расширению сырьевой базы, разработке новых способов синтеза пигментов [2].

Применение фосфатов позволяет расширить цветовую палитру пигментов, снизить температуру синтеза, исключить из состава шихты минерализаторы. На основе их структур синтезировано большое количество пигментов, в последние годы с целью расширения цветовой палитры и привлечения новых сырьевых материалов в качестве кристаллических решеток используются природные и искусственные фосфаты.

При синтезе керамических пигментов на основе фосфатов отмечают особенности их кристаллических структур, в частности гидроксияпатита  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . В структуре апатита возможны изоморфные замещения в анионной и катионной подрешетках.

Целью работы является изучение возможности синтеза керамических пигментов на основе гидроксияпатита, полученного из костяного шрота - промышленного отхода, являющегося продуктом переработки костей животных при получении преципитата, а также разработка способов направленного регулирования процессов структуро- и фазообразования синтеза пигментов, обладающих высоким коэффициентом отражения света, повышенной термической и химической стойкостью, установление взаимосвязи температурно-временных парамет-

ров синтеза, содержания вводимых ионов-хромофоров с типом и количеством формирующихся цветонесущих фаз, обеспечивающих насыщенную окраску и широкую цветовую гамму пигментов.

Учитывая тип структуры гидроксиапатита, для синтеза пигментов был избран метод пропитки костяной золы растворами солей 3d-элементов, с последующей сушкой суспензии при температуре 90-100°C в сушильном шкафу, обжигом при 1000-1050-1100°C, помолом синтезированного пигмента до остатка на сите №0056 более 0,5% и промывкой в центрифуге. В качестве ионов-хромофоров использовались ионы  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ , которые вводились в состав масс водными растворами соответствующих солей в количестве 5-25% в пересчете на оксиды.

Химический состав обожженного шрота, мас. %:  $\text{Na}_2\text{O}$  – 0,91;  $\text{MgO}$ -0,75;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 29,39;  $\text{CaO}$  – 69,02. Костный шрот после выгорания органических веществ содержит минеральную часть с массовым соотношением  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$  равным 2,36, у гидроксиапатита оно равно 1,31, соответственно.

Для изучения состава костяного шрота были проведены дифференциально-термический и рентгенофазовый анализ. Согласно проведенным исследованиям, установлено, что фактически выгорание органики, белка и коллагена происходит при температуре 550-650°C, остается гидроксиапатит и вилокит. Выгорание органических соединений, содержащихся в костях, сопровождается на кривой ДТА тремя эффектами при 270°C, 320°C и 415°C. Общая потеря массы в процессе термообработки составляет 46,2 %.

Согласно результатам рентгенофазового анализа обожженный шрот является типичным гидроксиапатитом, присутствует карбонат кальция в виде ватерита. Таким образом, после обжига костяной муки при 800 °C образуется гидроксиапатит с каналами наполовину заполненными ионами  $\text{OH}^-$ . Оставшиеся каналы могут заполняться ионами-хромофорами  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . Наличие такой структуры гидроксиапатита позволит синтезировать на его основе керамические термостойкие пигменты.

В зависимости от вида используемого иона-хромофора в исследуемой системе были синтезированы пигменты широкой цветовой гаммы: серо-голубого, синего, темно-синего, салатного, фиолетового, зеленого, светло-зеленого цвета. Синтезированные керамические пигменты характеризуются однотонной, яркой и насыщенной окраской. Пигменты, обожженные при температуре 1000°C, обладают невысокими хромофорными свойствами, что свидетельствует о недостаточном количестве в них цветонесущей фазы. Выявлено, что оптимальной



температурой синтеза является 1100°C. При указанной температуре получены порошки средней плотности, имеющие насыщенную окраску.

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

В ходе проведения экспериментов были определены коэффициенты отражения и цветовые характеристики синтезированных пигментов оптимальных составов. На кривых спектрального отражения пигментов, содержащих ион  $\text{Cr}^{3+}$ , доминирующая длина волны располагается в области 500–530 нм, что соответствует зеленой области спектра. Коэффициенты спектра отражения у кобальтосодержащих пигментов возрастают в области 470–487 нм, что соответствует сине-голубому цвету. Синий и голубой цвет полученных кобальтосодержащих пигментов, вероятно, обусловлен присутствием ионов кобальта, находящимися в тетраэдрическом поле ионов кислорода.

Установлено, что коэффициенты отражения никельсодержащих пигментов достаточно высокие (80–90%), что соответствует светлым малонасыщенным тонам. Пигменты, окрашенные ионом  $\text{Ni}^{2+}$ , характеризуются светло-зеленым цветом, который при увеличении температуры синтеза переходит в насыщенный салатный. Данная окраска синтезированных никельсодержащих пигментов, вероятно, обусловлена тетраэдрической координацией иона никеля (II) и объясняется поглощением, связанным с переносом заряда.

Для изучения процесса фазообразования в исследуемых системах, методом рентгенофазового анализа определен фазовый состав пигментов.

Установлено, что основными кристаллическими фазами являются: гидроксипатит, фторапатита  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ , а также ионы – хромофоров в виде соответствующих оксидов. Вероятно, максимальная температура обжига 1100°C является недостаточной для формирования цветонесущих фаз и окраска пигментов обусловлена адсорбцией ионов хромофоров на поверхности гидроксипатита.

В результате проведенных исследований разработаны температурно-временные параметры синтеза и установлены количественные соотношения исходных компонентов шихт, обеспечивающих, высокую термическую и химическую стойкость.

Установлены оптимальные составы с чистотой тона 23-45%, кислотостойкостью к раствору 96%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  97,8-98,5%, щелочестойкостью к 20%-ному  $\text{NaOH}$  96,5-98,8%, рН водной вытяжки составил 8,2-11.

В результате проведения испытаний синтезированных пигментов получены положительные результаты.

Пигменты разработанных составов могут быть рекомендованы для окрашивания глазурей, керамических масс, ангобов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов, С. Г. Синтез керамических красок / С.Г. Туманов // Стекло и керамика. – 1984. – №5. – С. 237–262.

2. Пищ, И.В. Керамические пигменты: учеб. пособие / И.В Пищ, Г. Н. Масленникова. – Мн.: Вышэйшая школа, 2005. – 235 с.

УДК 628.162

Е. В. Романовская, канд. хим. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск);  
В. И. Романовский, канд. техн. наук, ст. науч. сотр. (ИОНХ, г. Минск);

### **РАЗРУШЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ДЕЗИНФЕКЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ**

Низкоуглеродистые и нержавеющие стали трехсотой серии широко используются в системах очистки воды во всем мире. При этом их значительная коррозия наблюдается уже в течение первого года эксплуатации. Для дезинфекции поверхности сооружений водоснабжения и сетей трубопроводов, а также поверхностей при производстве пищевых продуктов, в медицинских учреждениях во всем мире используются в подавляющем большинстве хлорсодержащие дезинфицирующие вещества. Это согласно рекомендациям ВОЗ преимущественно гипохлорит натрия и хлорамины с концентрацией активного хлора в рабочих растворах до 10% активного хлора.

В первой части исследований сравнивалась коррозия низкоуглеродистой стали и оценка воздействия на окружающую среду различных способов дезинфекции поверхности сооружений водоснабжения с использованием гипохлорита кальция и натрия, а также растворов озона в воде. Были сделаны следующие основные выводы: *i*) сталь активно корродирует во всех растворах с рН 7,5 или выше, однако наиболее сильная коррозия произошла в растворах гипохлорита с самой высокой концентрацией; *ii*) обработка озоном вызывала значительно меньшую коррозию по сравнению с обработкой гипохлоритом натрия или кальция 150–250 мг/л активного хлора; *iii*) гипохлоритные или хлорсодержащие соединения были обнаружены в продуктах коррозии, в дефектах и трещинах стали после обработки, и было показано, что они влияют на рН и потенциал разомкнутой цепи при последующем контакте с во-

дой; *iv*) количество выделенного и растворимого железа в растворах водопроводной воды было значительно ниже (около 1%) по сравнению с общей окисленной массой железа в данных экспериментальных условиях, это согласуется с результатами моделирования; *v*) оценка воздействия на окружающую среду показала, что озон оказывает наименьшее негативное воздействие на окружающую среду, в то время как гипохлорит кальция оказывает наибольшее воздействие в основном за счет стадии его производства.

УДК [546.46'623'284:546.562–31]:544.344.015.2.014

О. И. Салычиц, канд. хим. наук, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

**КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ  
(2 – X) MgO·XCuO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> (X = 0–1,5)**

Магнийалюмосиликатная система является физико-химической основой для разработки большого числа керамических материалов, в том числе керамики специального назначения – магниевый алюмосиликат (кордиерит) состава 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub>. В качестве термостойкого электроизоляционного материала кордиерит широко применяется в различных электротермических установках на предприятиях машиностроительной отрасли. Однако ряд недостатков кордиеритовой керамики (высокая пористость, низкие плотность и механическая прочность), обусловленных особенностями ее получения (сочетание узкого температурного интервала спекания и высокой температуры синтеза Mg<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>Si<sub>5</sub>O<sub>18</sub> (1350–1450°C)), существенно сокращают срок службы изделий из кордиерита. В связи с этим, исследования возможности модифицирования системы состава 2MgO·2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·5SiO<sub>2</sub> представляют значительный научный и практический интерес. Предыдущие исследования [1] позволили определить положительное влияние оксидов переходных металлов (Mn, Fe, Zn) на процессы фазообразования в магнийалюмосиликатной системе.

Цель работы – комплексное исследование влияния модифицирующей добавки CuO на процессы фазообразования, структуру, свойства материалов, полученных на основе системы, соответствующей стехиометрическому содержанию оксидов MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> в кордиерите с постепенным эквимолекулярным замещением MgO на CuO.

Синтез опытных образцов выполнен по стандартной керамической технологии методом полусухого прессования порошкообразной смеси исходных сырьевых компонентов (огнеупорная глина, тальк,

технический глинозем,  $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$  (марка ч)) с последующей высоко-температурной обработкой полученных заготовок при температурах 900, 950, 1000 и 1100°C. Выбор температур синтеза обусловлен результатами предыдущих исследований [2].

Результаты исследования физико-химических характеристик исследуемых материалов (кажущаяся плотность  $\rho_k$ , кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость  $\Pi_o$ , %) позволили установить интенсифицирующее влияние добавки CuO на процессы образования материалов серии С, подтверждающееся улучшением их основных физико-химических характеристик при температурах на 250–300°C меньше по сравнению с исходным немодифицированным материалом серии I (таблица).

**Таблица - Физико-химические, тепло- (ТКЛР) и электрофизические ( $\rho_v$ ) свойства керамических материалов состава  $(2-x)\text{MgO}\cdot x\text{CuO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$  ( $x = 0-1$ )**

Индекс состава	Температура синтеза, °С	ТКЛР·10 <sup>6</sup> , К <sup>-1</sup>	$\rho_v$ , Ом·см	$\Pi_o$ , %	$\rho_k\cdot 10^{-3}$ , кг/м <sup>3</sup>
I	1350–1450	1.0–3.0	$10^9-10^{10}$	14.8–7.60	1.85–2.10
C	1000–1100	5.2–6.6	$(0.2-1.3)\cdot 10^{10}$	1.28–2.31	2.41–2.61

Однако положительное влияние оксида меди (II) на степень спекания кордиеритовой керамики сохраняется во всем интервале температур обжига лишь для состава с содержанием CuO 6,5 мас.%. Для остальных составов повышение температуры обжига сопровождается характерными признаками пережога, снижением плотности и повышением пористости [2].

Методами комплексного термического, рентгенофазового анализов, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии с системой EDX элементного анализа исследованы процессы фазообразования, происходящие при обжиге реакционных смесей  $(2-x)\text{MgO}\cdot x\text{CuO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ . В соответствии с установленными ранее [1] закономерностями в магний-алюмосиликатной системе, модифицированной, оксидами амфотерной природы не происходит образование тройных соединений алюмосиликатного ряда. Основными продуктами взаимодействия в исследуемых системах являются твёрдые растворы алюминатов  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0,25 < x < 0,75$ ), о чем свидетельствует появление на дифрактограммах образцов характерных рентгеновских линий (межплоскостные расстояния ( $d$ ) 0.2436–0.2437, 0.2857–0.2857, 0.2020, 0.1649, 0.1554–0.1556, 0.1428–0.1429 нм), и силикаты меди и магния различного состава. Анализ значений  $d$  (нм), соответствующих рентгеновским пикам твердых

растворов алюминатов на дифрактограммах исследуемых образцов позволяет считать, что первичным компонентом твердых растворов является  $\text{CuAl}_2\text{O}_4$ . При увеличении температуры обжига закономерное смещение рентгеновских пиков на дифрактограммах образцов свидетельствует об увеличении содержания катиона магния в составе твердого раствора.

На ИК-спектрах исследуемых образцов обнаруживаются сильные полосы поглощения, характерные для связанных октаэдрических групп  $[\text{AlO}_6]$  алюминатов (область частот  $500\text{--}680\text{ см}^{-1}$ ) и тетраэдров  $[\text{SiO}_4]$  в соединениях со структурным типом ортосиликата (область частот  $800\text{--}900\text{ см}^{-1}$ ). Методом количественного рентгенофазового анализа изучена кинетика процессов фазообразования в исследуемых системах. Установлено, что образование  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $0,25 < x < 0,75$ ) в системах  $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  ( $X = 0\text{--}1,5$ ) удовлетворительно описывается диффузионной моделью анти-Гинстлинга-Броунштейна (АГ-Б) [1]. В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранной кинетической модели получены значения констант кинетических уравнений и энергии активации процессов фазообразования  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $E_A = 279 \pm 15$  кДж/моль в интервале  $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ ). Методом дифференциально сканирующей калориметрии (ДСК) определены тепловые эффекты процессов фазообразования

$\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_T$ , кДж), позволившие рассчитать отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования  $\text{Mg}_{0,87}\text{Cu}_{0,13}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = 2348$  кДж/моль) и  $\text{Mg}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_4$  ( $\Delta H^\circ_{f,298} = 2301$  кДж/моль).

Величина температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов серии *C* значительно превышает величину ТКЛР образцов исходного состава *I* (таблица), что, вероятно, объясняется более существенным влиянием на величину ТКЛР особенностей состава и структуры как кристаллической (главным образом  $\text{Mg}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Al}_2\text{O}_4$  по сравнению с  $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ), так и стекловидной составляющих керамического материала серии *C* [2]. Значения удельного объемного электрического сопротивления  $\rho_V$  образцов материалов серии *C* находятся в пределах значений характеристик материала исходного состава *I*, но при этом температура их синтеза на  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  ниже.

Таким образом, в модифицированной магнийалюмосиликатной системе  $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{CuO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ , при условии соблюдения обратной зависимости между количеством модифицирующей добавки и температурой синтеза, при температурах на  $200\text{--}350^\circ\text{C}$  меньше по сравнению с температурой синтеза кордиерита образуется керамический

материал на основе  $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ , обладающий тепло- и электрофизическими свойствами близкими по значениям свойствам кордиерита.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Салычиц О.И., Орехова С.Е. Комплексное исследование процессов образования керамических материалов состава  $1.5MgO \cdot 0.5RO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$  [R = Mn(II), Fe(II), Cu(II), Zn] // Журнал общей химии. – 2011. – Т. 81, Вып. 5. – С. 711–718.

2. Салычиц О.И. Влияние добавки оксида меди (II) на структуру и свойства магнийалюмосиликатной керамики / О.И. Салычиц, С. Е. Орехова // Огнеупоры и техническая керамика. – 2009.– № 6. – С. 12–18.

УДК 546.18.21.132

О. Г. Поляченко д-р хим. наук, проф. (МГУП),  
И. И. Курило, канд. хим. наук, доц., Г. П. Дудчик канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г.Минск)

#### ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ТРИХЛОРИДА ФОСФОРА $PCl_3$

В данном сообщении представлены результаты исследования термической устойчивости хлорпроизводных фосфора – хлорида  $PCl_3$  и низшего оксохлорида  $POCl$ . Изучение особенностей поведения трихлорида фосфора и возможности существования соединения  $POCl$  представляют интерес с точки зрения сопоставления химических свойств хлорпроизводных фосфора и однотипных им соединений азота. Известно, что различия в электронном строении этих элементов-аналогов определяют различия в химии их соединений. Трихлорид азота  $NCl_3$  является крайне неустойчивым соединением и уже при нагревании выше  $90^\circ C$  со взрывом распадается на элементы, в то время как трихлорид фосфора стабилен при температурах существенно выше  $100^\circ C$ . При обычных условиях существует только низший оксохлорид азота  $NOCl$ , и, наоборот, известен высший хлороксид фосфора  $POCl_3$ , в то время как существование низшего хлороксида фосфора  $POCl$  практически не подтверждено. Изучение термической устойчивости хлорпроизводных фосфора, кроме того, имеет практическое значение, поскольку они применяются в органическом синтезе хлористых алкилов различного состава. Ранее нами были проведены исследования температурной зависимости давления насыщенного и ненасыщенного пара  $PCl_3$  статическим методом с кварцевым мембранным нуль-манометром

[1]. Определенные навески  $\text{PCl}_3$  синтезировались непосредственно в камере нуль-манометра из полученных по специальной методике элементов высокой степени чистоты – красного фосфора и хлора. Измерения давления пара проводились вплоть до  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

По экспериментальным данным и с использованием известных термодинамических характеристик газообразных  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{P}_4$  и  $\text{Cl}_2$  была рассчитана константа процесса диссоциации  $\text{PCl}_3$  в ненасыщенном паре по уравнению  $2\text{PCl}_3 \rightleftharpoons 1/2\text{P}_4 + 3\text{Cl}_2$ , равная  $1,9 \cdot 10^{-4}$  (атм). Дальнейший термодинамический анализ температурных зависимостей давления пара позволил предположить, что при температуре выше  $550\text{ }^\circ\text{C}$  имеет место взаимодействие  $\text{PCl}_3$  с кварцем с образованием неизвестного ранее низшего оксихлорида фосфора, аналога хлористого нитрида, по уравнению  $\text{SiO}_2 + 2\text{PCl}_3 \rightleftharpoons \text{SiCl}_4 + \text{POCl}$ . Получены характеристики процесса:  $\Delta H_{1080} = 255$  кДж,  $\Delta S_{1080} = 205$  Дж.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Отчет по теме НИР «Термодинамическое исследование процессов парообразования и термической диссоциации некоторых кислородных, галогенидных и халькогенидных соединений». Минск, БТИ им. С. М. Кирова, 1984 г.

Т. А. Шичкова, к.х.н., доц. (БГТУ, г. Минск);  
Г. К. Савчук, канд. физ.-мат. наук, доц. (БНТУ, г. Минск)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КЕРАМИК  
НА ОСНОВЕ ПЕРОВСКИТОВ ВИДА  $A(B'_nB''_m)O_3$   
( $A: Sr^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}$ ;  $B: Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$ )**

Интенсивное развитие мобильных коммуникаций стимулирует дальнейшие исследования по созданию новых материалов с определенным набором свойств, обладающих высокой термостабильностью. В частности, новые поколения систем и устройств СВЧ диапазона должны иметь минимальное потребление энергии и обладать узкой частотной избирательностью, что, в свою очередь, определяется высокой добротностью ( $Q$ ) используемого для их изготовления диэлектрика. Общими требованиями, которые предъявляются для керамических СВЧ-материалов, являются широкий диапазон значений диэлектрической проницаемости ( $\epsilon$ ) с близким к нулю температурным коэффициентом диэлектрической проницаемости ( $TК\epsilon$ ) и малые диэлектрические потери, приводящие к высоким значениям добротности ( $Qf \sim 1/tg\delta$ ). Известно, что высокими значениями добротности и приемлемыми для СВЧ диапазона значениями других диэлектрических параметров обладают комплексные перовскиты вида  $A(B'_nB''_m)O_3$  [1-3].

Целью данной работы являлось исследование условий получения и физических свойств СВЧ керамик с высокой термостойкостью диэлектрических свойств. В качестве объектов исследования использовались образцы керамических материалов, полученных на основе твердых растворов состава  $A(B'_nB''_m)O_3$  со структурой перовскита, где в  $A$  позиции находились двухвалентные катионы, а в позицию  $B$  вводились разновалентные катионы ( $Sm^{3+}, Nd^{3+}, Nb^{5+}, Ta^{5+}$ ). При этом в зависимости от валентности катионов в позиции  $B$  их соотношение сохраняло электронейтральность ячейки. Образцы керамических материалов для исследования были получены в лаборатории «Электронная керамика» НПЦ по материаловедению НАН Беларуси по двухстадийной керамической технологии: синтез, затем спекание [4].

Наряду с рентгенофазовым анализом, изучением морфологии поверхности и определением размеров зерен изучаемых керамик, проводились измерения диэлектрической проницаемости и тангенса угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц (осуществлялись при комнатной температуре на анализаторе импеданса Agilent E4991A). Температурные зависимости  $\epsilon$  и  $tg\delta$  измерялись на той же частоте в интервале температур от  $-30^\circ\text{C}$  до  $+300^\circ\text{C}$  по стандартной методике [4] с помощью моста E7-8.



Исходными материалами для синтеза порошков комплексных перовскитов являлись:  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$ ,  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  и  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ . Исходные реактивы имели высокую степень чистоты. Навески порошков соответствовали стехиометрии выбранных для исследования составов. Смешивание порошков и мокрый помол проводились в этиловом спирте, после чего смесь подвергали термообработке при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 8-10 ч. Синтезированные методом твердофазных реакций порошки после добавления связки перетирались и прессовались в таблетки диаметром 8 или 12 мм. Спекание последних осуществлялось при температурах  $1320\text{--}1490^\circ\text{C}$  в течение 6-10 ч.

Исследования по изучению условий получения керамических образцов показали, что высокая плотность последних (плотность 95% и выше) достигается при температурах спекания в интервале  $1450\text{--}1490^\circ\text{C}$ . Фазовый анализ полученных после спекания керамик, проведенный с помощью порошковой дифракции рентгеновских лучей, позволил установить, что все спеченные керамические образцы являлись однофазными и имели перовскитную кристаллическую структуру.

В результате исследования диэлектрических свойств было установлено, что образцы всех составов имеют низкие значения диэлектрических потерь, при этом диэлектрическая проницаемость изменяется в широком диапазоне: от 13 до 51 (см. табл.).

**Таблица - Диэлектрические параметры керамик семейства комплексных перовскитов состава  $A(B'_nB''_m)\text{O}_3$  (на частоте 1 МГц)**

Состав	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	$\varepsilon$	$\text{tg}\delta$
$\text{Ba}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	51	$3 \cdot 10^{-3}$
$\text{Sr}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	38	$1,2 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Nd}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1480	47	$1,4 \cdot 10^{-3}$
$\text{Ca}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	29	$< 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	31,4	$4 \cdot 10^{-4}$
$\text{Ba}(\text{Sm}_{0,5}\text{Nb}_{0,5})\text{O}_3$	1450	48	$3 \cdot 10^{-4}$
$\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$	1490	13	$< 10^{-4}$

Температурные измерения диэлектрической проницаемости показали высокую температурную стабильность этой величины для всех изучаемых образцов в широком интервале (от  $-30^\circ\text{C}$  до  $+300^\circ\text{C}$ ). Экспериментально полученные температурные зависимости величины  $\varepsilon$  для всех образцов представляют собой либо параллельные прямые, либо прямые, незначительно наклоненные к оси температур, что свидетельствует о высокой термостабильности относительной диэлектрической проницаемости соответствующих керамических материалов. В частности, для образца состава  $\text{Sr}(\text{Sm}_{0,5}\text{Ta}_{0,5})\text{O}_3$  температурный коэффициент диэлектрической проницаемости практически равен нулю во всем рассматриваемом интервале температур.

Исследования микроструктуры керамик позволили установить взаимосвязь между размером зерен и величиной диэлектрической проницаемости. Получено, что чем крупнее размеры зерен соответствующих керамик, тем выше значение  $\varepsilon$ .

Ведение ионов  $\text{Sm}^{3+}$  в  $B$ -подрешетку комплексных перовскитов привело к тому, что температурные зависимости тангенса угла диэлектрических потерь приобретают монотонно возрастающий характер. Менее выражен такой характер только для составов, у которых в  $A$  позиции находятся  $\text{Ba}$  или  $\text{Ca}$ . Подобное поведение величины  $\text{tg}\delta$  имеет место в диэлектриках, где потери, в основном, обусловлены электропроводностью, а не релаксационными процессами.

Таким образом, в результате проведенных исследований получен ряд новых керамических материалов на основе твердых растворов состава  $A(B'_n B''_m)\text{O}_3$  со структурой перовскита, содержащих редкоземельные ионы в  $B$ -позициях. Показано, что образцы керамики обладают низкими значениями диэлектрических потерь, высокой термостабильностью диэлектрической проницаемости в широком интервале температур. Такие особенности диэлектрических параметров исследованных материалов делают их перспективными с точки зрения практического использования в СВЧ устройствах различного назначения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Bhagat S., Prasad K. Structural and impedance spectroscopy analysis of  $\text{Ba}(\text{Fe}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$  ceramic // Phys. Status Solidi (a). 2010. Vol. 207. P.1232–1239.
2. Structural and electrical properties of lead free ceramic:  $\text{Ba}(\text{Nd}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})\text{O}_3$ . Amar Nath1a K. [et al.] // Advances in Materials Research. 2013. Vol. 2, no. 2. P. 119–131.
3. Ротенберг Б. А., Рубинштейн О. В., Штельмах С. В. Микроструктура и диэлектрические свойства керамики  $\text{Ba}[\text{Ti}_{1-x}](\text{Ln}_{1/2}\text{Nb}_{1/2})_x\text{O}_3$  // Неорганические материалы. 2014. Т. 50. № 8. С. 921–928.
4. Акимов А. И., Савчук Г. К. Керамические материалы (диэлектрические, пьезоэлектрические, сверхпроводящие): условия получения, структура, свойства. Минск: БГУ, 2012. 256 с.

Е. А. Чижова, канд. хим. наук, доц., Р. С. Латыпов, студ.;  
С. В. Шевченко, канд. хим. наук, ст. преп.;  
А. И. Клындюк, канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск)

## УЛУЧШЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ПУТЕМ МОДИФИКАЦИИ ЕГО ОКСИДАМИ ПЕРЕХОДНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Для создания высокотемпературных термоэлектрогенераторов (ТЭГ) необходимы материалы, характеризующиеся высокими значениями электропроводности ( $\sigma$ ) и термо-ЭДС ( $S$ ) и низкой теплопроводностью, а также устойчивые на воздухе при повышенных температурах. Слоистые кобальтиты кальция ( $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ ), удовлетворяющие перечисленным требованиям, могут рассматриваться как перспективные материалы *p*-ветвей высокотемпературных ТЭГ. Термоэлектрические характеристики керамики на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  могут быть существенно улучшены за счет применения «растворных» методов синтеза [1], использования специальных методик спекания керамики [1, 2], за счет частичного замещения в структуре фазы  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ионов кальция или ионов кобальта ионами иных металлов [3], а также в результате создания в керамике на основе слоистого кобальтита кальция фазовой неоднородности [4].

В данной работе с целью разработки новых эффективных высокотемпературных термоэлектриков изучено влияние добавок оксидов тяжелых ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) и переходных металлов ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) на спекаемость, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС) и функциональные (фактор мощности) свойства керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Исходный кобальтит кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  получали керамическим методом при температуре 1173 К на воздухе в течение 12 ч. После обжига керамику подвергали повторному помолу, а затем к порошку кобальтита кальция добавляли 8 мас. %  $\text{PbO}$  (ч.д.а),  $\text{PbO}_2$  (ч.),  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ч.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ (ч.д.а.),  $\text{CuO}$  (ч.д.а.), 2, 5, 8, 10, 15 мас. %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  (ч.д.а.) и 2, 5, 8, 15 мас. %  $\text{Cu}_2\text{O}$  (ч.д.а.). После перетирания и прессования образцы спекали на воздухе при температуре 1193 К в течение 12 ч.

Как видно из таблицы, кажущаяся плотность керамики  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \omega$  мас.%  $\text{Me}_x\text{O}_y$ , определенная по массе и геометрическим размерам образцов, уменьшалась при введении в нее оксида висмута ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ), оксидов свинца ( $\text{PbO}$ ,  $\text{PbO}_2$ ) и кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ) и заметно увеличивалась при добавлении к ней оксидов меди ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ). Наименьшее значение общей пористости образцов, рассчитанной по

формуле  $\Pi_{\text{общ}} = (1 - \rho_{\text{каж}}/\rho_{\text{рент}}) \cdot 100\%$ , где  $\rho_{\text{каж}}$  и  $\rho_{\text{рент}}$  – кажущаяся и рентгенографическая плотность образца ( $\rho_{\text{рент}} = 4,677 \text{ г/см}^3$  [5]), наблюдалось для состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 15 \text{ мас.}\% \text{ Cu}_2\text{O}$ . Таким образом, спекаемость керамики на основе слоистого кобальтита кальция можно значительно улучшить за счет введения в нее оксидов одно- ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и двухвалентной меди ( $\text{CuO}$ ).

**Таблица - Значения кажущейся плотности ( $\rho_{\text{каж}}$ ,  $\text{г/см}^3$ ), пористости ( $\Pi$ , %), кажущейся энергии активации электропроводности ( $E_a$ , эВ), электропроводности ( $\sigma_{1100}$ ,  $\text{См/см}$ ), коэффициента термо-ЭДС ( $S_{1100}$ ,  $\text{мкВ/К}$ ) и фактора мощности ( $P_{1100}$ ,  $\text{мкВт/(м}\cdot\text{К}^2)$ ) керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \omega \text{ мас.}\% \text{ Me}_x\text{O}_y$**

$\text{Me}_x\text{O}_y$	$\omega$	$\rho_{\text{exp}}$	$\Pi_{\text{общ}}$	$E_A$	$\sigma_{1100}$	$S_{1100}$	$P_{1100}$
–		3,23	31	0,092	38,6	192	142
PbO	8	2,72	42	0,099	15,1	168	42,6
PbO <sub>2</sub>	8	2,79	40	0,086	30,7	192	113
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	2,48	47	0,109	24,6	208	106
Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	8	2,74	41	0,080	29,5	170	85,3
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2	2,84	39	0,075	35,5	150	79,9
	5	2,73	42	0,078	27,6	139	53,1
	8	3,05	35	0,049	30,0	272	222
	10	2,77	41	0,067	22,0	188	76,8
	15	2,83	40	0,067	16,5	159	40,9
CuO	8	4,08	13	0,168	24,4	209	107
Cu <sub>2</sub> O	2	3,52	25	0,084	47,1	98,2	45,0
	5	3,84	18	0,075	47,9	170	141
	8	3,93	16	0,086	53,4	198	209
	15	4,10	12	0,114	21,9	179	68,5

Электропроводность ( $\sigma$ ) исследованных нами материалов носила полупроводниковый ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ) (для образца состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8 \text{ мас.}\% \text{ Co}_2\text{O}_3$  – металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ )) характер, а сами материалы представляли собой проводники  $p$ -типа ( $S > 0$ ). Электропроводность керамики возрастала при введении в ее состав  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Величина кажущейся энергии активации электропроводности исследованной керамики, найденная из линейных участков зависимостей  $\ln(\sigma \cdot T) = f(1/T)$ , изменялась в пределах 0,049–0,168 эВ, уменьшалась при введении в керамику на основе  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  оксидов кобальта ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ), свинца (IV) и меди (I) и возрастала при введении в нее  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$  и  $\text{CuO}$ , при этом наименьшее и наибольшее значение  $E_A$  зафиксировано для образцов с добавками 8 мас. %  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{CuO}$  – 0,049 и 0,168 эВ соответственно.

Значения коэффициента термо-ЭДС ( $S$ ) керамики увеличивались с ростом температуры (для материалов с добавками  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{O}$

при  $T > 850\text{--}900$  К наблюдалось уменьшение  $S$  при возрастании температуры), при этом для образца с добавкой PbO величина коэффициента Зеебека ( $S$ ) была заметно ниже, для материалов с добавками  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuO}$  – выше, чем для базового слоистого кобальтита кальция  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ , а для керамики с добавками  $\text{PbO}_2$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  – близки к таковым (таблица). Наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$  мас.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  – 272 мкВ/К при температуре 1100 К (таблица).

Температурные зависимости фактора мощности ( $P$ ) исследованных материалов, рассчитанного по формуле  $P = S^2 \cdot \sigma$ , были симбатны зависимостям  $S = f(T)$ , при этом наибольшие значения фактора мощности наблюдались для  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$  мас.%  $\text{Co}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + 8$  мас.%  $\text{Cu}_2\text{O}$  (значения  $P_{1100}$  составили 222 и 209 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что в 1,56 и 1,47 раза выше, чем для базовой керамики состава  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  при той же температуре (142 мкВт/(м·К<sup>2</sup>)).

Таким образом, введение в керамику оксидов меди (I) и кобальта (III) приводит к значительному улучшению термоэлектрических характеристик керамики на основе слоистого кобальтита кальция.

Работа выполнена при поддержке ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии» (подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.55).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Synthesis of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  ceramics by polymerized complex and hydrothermal hot-pressing processes and the investigation of its thermoelectric properties / S. Katsuyama [et al.] // J. Mater. Sci. – 2008. – V. 43. – P. 3553–3559.
2. High temperature thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  by auto-combustion synthesis and spark plasma sintering / N.Y. Wu [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2014. – V. 34. – P. 925–931.
3. Термоэлектрические свойства керамики  $\text{Ca}_{3-x}\text{Bi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0,0 \leq x \leq 1,5$ ) / И.В. Мацукевич [и др.] // Неорган. Матер. – 2016. – Т. 52, № 6. – С. 644–650.
4. Thermoelectric properties of  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9\text{--Co}_3\text{O}_4$  composites / F. Delorme [et al.] // Ceram. Int. – 2015. – V. 41, N. 8. – P. 10038–10043.
5. Preparation of high-performance  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_9$  thermoelectric ceramics produced by a new two-step method / M.A. Madre [et al.] // J. Eur. Ceram. Soc. – 2013. – V. 33. – P. 1747–1754.

Н. Ж. Обидова, мл. науч. сотр.;  
З. С. Хашимова, ст. науч. сотр., д-р биол. наук;  
Ж. М. Ашуров, вед.н.с., д-р хим. наук;  
Б. Т. Ибрагимов, академик, д-р хим. наук;  
Х. У. Ходжаниязов, вед.н.с., д-р хим. наук  
(ИБОХ, г. Ташкент)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ ДИКЛОФЕНАКА

Прошло почти полвека с тех пор, как диклофенак нашел широкое применение в медицине в качестве противовоспалительного препарата нестероидного характера [1]. В последнее время данный препарат постепенно становится многообещающим и в терапии раковых заболеваний [2].

Нами было синтезировано металлокомплексы Cu(II), Zn(II) и Ni(II) на основе диклофенака. В качестве дополнительных лигандов использованы моноэтаноламин (МЭА), триэтаноламин (ТЭА) и этилендиамин (ЭДА). Выращены монокристаллы новосинтезированных металлокомплексов и с помощью рентгеноструктурного анализа определены молекулярные и кристаллические структуры. При этом выявлено, что синтезированные металлокомплексы характеризуются хелатообразованием атома металла с аминами, а анионы диклофенака находятся во внешней координационной сфере.

Кроме того, изучена цитотоксическая активность новых металлокомплексов диклофенака в сравнении с диклофенаком. Цитотоксическое действие веществ на культуру клеток Hela оценивали биохимическим МТТ-методом. Выявлено, что металлокомплексы проявляют цитотоксическую активность в два раза больше чем диклофенак.

Таким образом, изучение металлокомплексов лекарственного препарата диклофенак интересны как с теоретической, так и практической точки зрения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. V.A. Skoutakis, C.A. Carter, T.R. Mickle, V.H. Smith, C.R. Arkin, J. Alissandratos, and D.E. Petty. Review of diclofenac and evaluation of its place in therapy as a nonsteroidal antiinflammatory agent. *Drug Intell. Clin. Pharm.* 1988, 22: 850-859.

М.С. Шарипов, доц.; Б.Ш. Ганиев, ассист.;  
У.Г. Икромов, студ.; Ф.Г. Салимов, студ.  
(Бухарский государственный университет)

## **ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПЛЕНОК, НАПОЛНЕННЫХ НАВБАХОРСКОМ БЕНТОНИТОМ**

В современном мире востребованность в полимерных синтетических материалах неуклонно растет. Одним из крупнотоннажных синтетических полимеров с широким спектром применения является поливинилхлорид (ПВХ), занимающий по объему мирового производства третье место после строительных пластиков и полиолефинов. Значительный диапазон эксплуатационных характеристик делает ПВХ незаменимым для производства упаковочных материалов: различного вида пленок, тары и т.п. Благодаря своей химической инертности и стабильности, важнейшими областями применения ПВХ в качестве упаковки, будь то жесткая, гибкая или в виде трубы, являются пищевая промышленность и медицина.

В настоящее время существует несколько способов утилизации полимерных отходов, это, прежде всего, сжигание, захоронение. Именно поэтому актуальным является разработка составов и технологии получения полимерных композитов на основе ПВХ, обладающих деградируемыми характеристиками, вступающими в силу, после окончания срока эксплуатации изделий под воздействием внешних факторов (почвенные микроорганизмы, свет, кислород, вода и т.д.).

Разработка материалов, претерпевающих ускоренные физико-химические и биологические изменения в природной среде, активно внедряющихся в современное производство, основывается на принципах создания полимерных композитов, модифицированных либо биополимерами, либо минеральными наполнителями. Однако, введение в ПВХ наполнителей, способствующих более быстрому разложению материала, сопровождается значительным снижением его эксплуатационных характеристик. Таким образом, подбор оптимальных технологических параметров получения деградируемых ПВХ пленок с коротким сроком жизни и приемлемыми характеристиками, является одной из важнейших задач перехода к чистым экологически безопасным изделиям для упаковки.

На рисунке 1 представлены зависимости прочности на прокол ПВХ наполненных бентонитом пленок с учетом времени вальцевания.

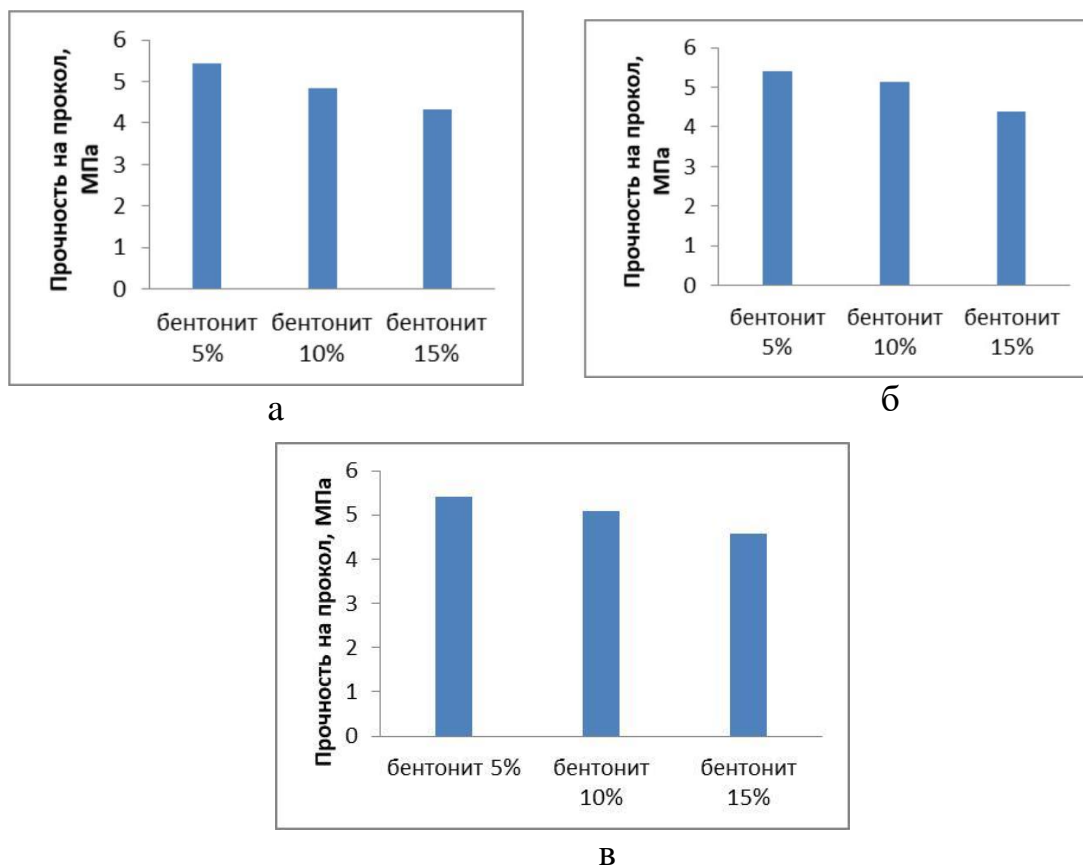
Зависимости прочности на прокол полимерных ПВХ пленок, наполненных бентонитом, описываются следующими экспоненциальными уравнениями:

для времени вальцевания 2 мин:  $\sigma = 6,1e^{-0,1[B]}$ ;

для времени вальцевания 5 мин:  $\sigma = 6,0e^{-0,1[B]}$ ;

для времени вальцевания 10 мин:  $\sigma = 5,9e^{-0,1[B]}$ ,

где  $\sigma$  – прочность на прокол, МПа; [Б] – концентрация бентонита, мас.%



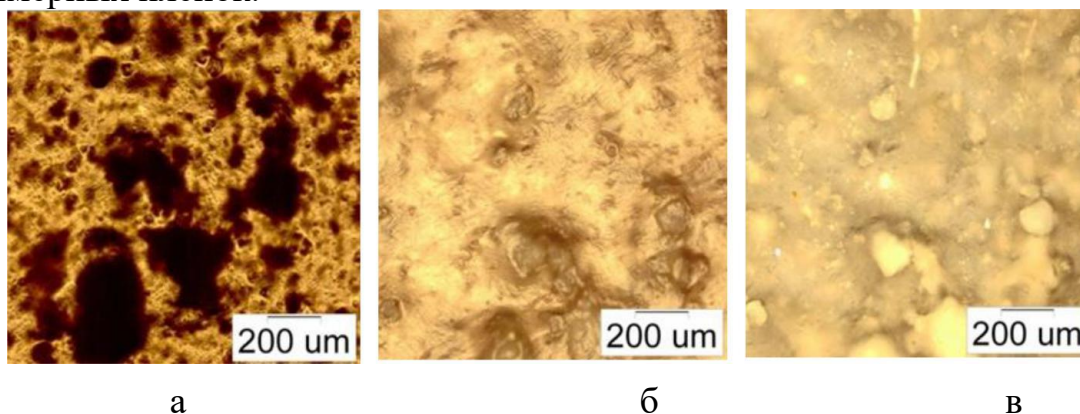
**Рисунок 1 – Зависимость прочности на прокол ПВХ пленок от доли Навбахорского бентонита в составе композиции при различном времени вальцевания, мин: а– 2; б – 5; в – 10**

Из рисунка 1 видно, что увеличение концентрации минерал-содержащего наполнителя в составе ПВХ пленок приводит к уменьшению прочности на прокол: при обработке на вальцах в течении 3 минут при введении наполнителя в 2,4 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 4,5%; при обработке на вальцах в течении 6 минут при введении наполнителя в 2,8 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 6,4%; а при обработке на вальцах в течении 10 минут при введении наполнителя в 2,4 раза больше (5 мас.% и 10 мас.%) прочность пленок уменьшилась на 10%.



Это может быть связано как с неоднородностью полученного материала, имеющего большие локальные напряжения при большом наполнении ПВХ пленок, так и с процессами термической деструкции полимерной матрицы ПВХ, о чем обсуждалось ранее.

Как видно, полученных на оптическом микроскопе фотографии представленных на рисунках 2, введение наполнителя – природного бентонита, приводит к получению менее однородной поверхности полимерных пленок.



**Рисунок 2 – Фотографии поверхности пленок ПВХ с бентонитом концентрацией 1 масс.%, полученные на: а) просвет; б) отражение; в) отражение с поляризатором**

Вследствие этих процессов происходит увеличение скорости релаксационных процессов, которое способствует уменьшению локальных напряжений в композите и, как следствие, приводит к увеличению деформационно-прочностных характеристик полимерного композита [3].

#### ЛИТЕРАТУРА

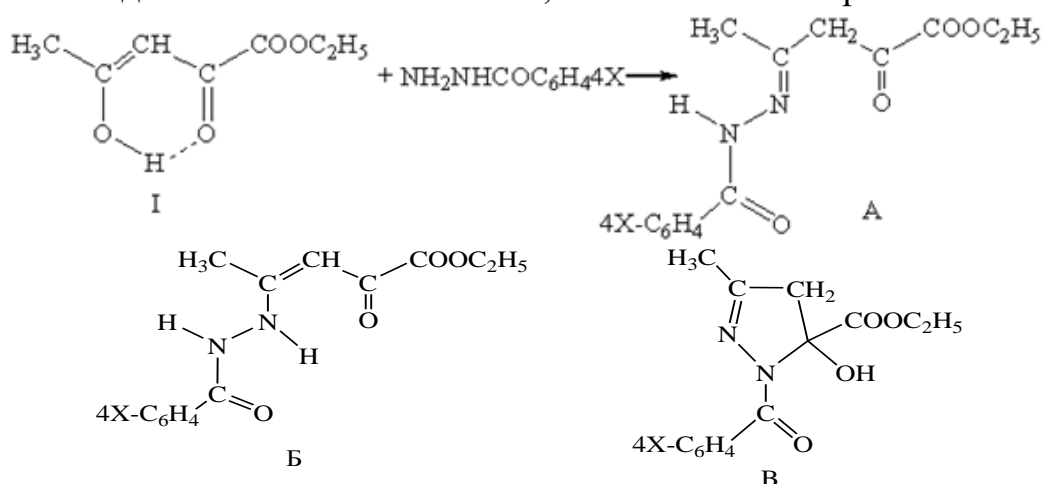
1. Б.Ш. Ганиев, Ш.А. Ашурова, У.Г. Икромов. Изменение термических параметров полимерных пленок на основе ПВХ. Проблемы биоорганической химии IX респ. конф. материалов. I том. 2019 г. С. 160-161.
2. Б.Ш. Ганиев, А.К. Ниёзов, Н.И. Назаров. Проблемы биоорганической химии IX респ. конф. материалов. I том. 2019 г. С. 126-127.
3. Ganiyev B.Sh., Sharipov M.S., Salimov F.G., Ikromov U.G. Influence of concentration of filler on process gel formation in the composition on the basis of bentonites and acrylic copolymers. International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology Vol. 6, Issue 10, October 2019. P. 11436-11440

М.А. Турсунов, доц.,  
 Б.Б. Умаров, д-р хим. наук, проф.,  
 М.М. Амонов, студ.  
 (Бухарский государственный университет)

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПАРА-ЗАМЕЩЕННЫХ БЕНЗОИЛГИДРАЗОНОВ ЭТИЛОВОГО ЭФИРА 2,4-ДИОКСОПЕНТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

Ацил- и тиацилгидразоны 1,3-дикетонов представляют крайне интересный в отношении таутомерных возможностей класс соединений, внимание к которым постоянно растет [1-2]. Интерес к тонкому строению ацилгидразонов обусловлен, прежде всего тем, что они способны находиться в различных таутомерных формах. В зависимости от структурных особенностей дикарбонильного компонента в ряду ацилгидразонов 1,3-дикетонов можно ожидать тройного кольчато-цепного равновесия между линейными (гидразон, энгидразин) и циклическим 5-гидрокси-2-пиразолиновым таутомерными формами. Сразу отметим, что парное прототропное равновесие наблюдалось для ацилгидразонов как 1,3-кетозэфиров, так и для производных 1,3-кетоальдегидов [3].

Нами было изучено строение продуктов конденсации этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты (I) с гидразидами *para*-замещенных ароматических кислот [1]. Судя по данным ПМР спектроскопии свободный 1,3-кетозэфир, а именно, этиловый эфир 2,4-диоксопентановой кислоты находится в keto-енольной форме. Состав и строение полученных ацилгидразонов (II) на основе кетозэфира (I) было установлено методами элементного анализа, ИК- и ПМР спектроскопии:



X = H (II), NO<sub>2</sub> (III), (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N (IV).

Полоса валентных колебаний связи С=О этильной группы сложно-эфирного фрагмента β-дикетонной части молекулы соединений II–IV наблюдается при 1750-1765 см<sup>-1</sup>. Для ИК спектров этих соединений характерной является широкая полоса валентных колебаний в области ~3400 см<sup>-1</sup> ν<sub>(O-H)</sub>, полоса поглощения валентного колебания амидного фрагмента ν<sub>(C=O)</sub> зафиксирована около 1660-1680 см<sup>-1</sup>. В спектрах ИК соединений в области валентных колебаний кратных связей имеются интенсивные полосы поглощения в области 1633, 1595, 1574, 1558 и 1490 см<sup>-1</sup>. Полоса поглощения при 1633 см<sup>-1</sup> свидетельствует о наличии связи С=N, остальные полосы поглощения принадлежат колебаниям полуторных связей ароматического кольца и деформационным колебаниям связи N–H. Анализ спектров ИК свидетельствует о том, что синтезированные соединения II–IV в твердом состоянии, главным образом, находятся в циклической 5-гидрокси-2-пиразолиновой таутомерной форме (В). Однако ИК спектроскопия не позволяет указать на регионаправленность протекания реакции конденсации по карбонильной группе, соседней с СН<sub>3</sub> или СООС<sub>2</sub>Н<sub>5</sub> фрагменту и результаты носят противоречивый характер.

В целях однозначного доказательства выводов о строении полученных соединений II–IV нами сняты их ПМР спектры в растворе CDCl<sub>3</sub>. Спектры ПМР свидетельствуют о сохранении циклической таутомерной формы (В). Рассмотрим в качестве примера ПМР спектр соединения XIII, снятого непосредственно после приготовления раствора. Особо важную информацию несут сигналы протонов метиленовой группы пиразолинового цикла несимметричными дублетными сигналами при δ 3,00 и 3,28 м.д., образующих типичную АВ-систему с КССВ J<sub>AB</sub>=21 Гц. Это обусловлено наличием центра хиральности в составе молекулы, в качестве которого выступает атом углерода в положении 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла [3,4]. Протоны этильной группы образуют характерную картину триплет и квадруплетных сигналов с соотношением интегральных интенсивностей как 3:2 при δ 1,28 и 4,34 м.д. Далее протоны фенильного кольца бензгидразидного фрагмента (5H) резонируют в виде несколько уширенного мультиплетного сигнала с центрами при δ 7,46 и 7,93 м.д. Сигнал от одиночного протона гидроксильной группы, связанной с пятым атомом углерода 5-гидрокси-2-пиразолинового цикла наблюдается при δ 7,28 м.д.

Заместители в *пара*-положении бензольного кольца амидной части молекулы своей электронодонорной или электроноакцепторной природой сильно влияют на химические сдвиги сигналов протонов всех концевых заместителей и функциональных групп молекулы [4].

Особенно это заметно для сигналов от протонов ароматического ядра и атома углерода в 4 положении пиразолинового цикла. Под влиянием электроно-акцепторной нитрогруппы сигналы этих протонов резонируют в области более слабых полей для соединения III по сравнению с II, так сигналы от протонов бензольного кольца смещены на  $\delta$  0,35-0,61 м.д. Для соединения IV, где в *para*-положении бензольного кольца введена электронодонорная N,N-диметиламинная группа эти же сигналы смещены в области сильного поля до  $\delta$  0,75 м.д. Обсуждаемые данные исследований вполне соответствует ранее полученным результатам для подобного класса соединений и хорошо согласуются с этими выводами [4]. Примерно такие же изменения наблюдаются при детальном обсуждении отнесения химических сдвигов резонируемых сигналов двух стереически неэквивалентных протонов, соседствующих с хиральным центром и образующих типичную AB-систему под действием ассиметрического атома углерода в положении 5 в оксипиразолинового гетероцикла.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Минин В.В., Севинчов Н.Г., Ниязхонов Т., Мардонов У.М., Рахматов Ш.Б., Парпиев Н.А. Комплексы Ni(II) и Cu(II) с бензоилгидразами метилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановой кислоты / Тезисы Респ. научно-техн. конф. "Современные технологии и инновации горно-металлургической отрасли."- НавГГИ, Навои.- 14-15 июня 2012.- С. 350-351.
2. Tursunov M.A., Umarov B. B., Avezov K. G. Synthesis and Crystal Structure of Nickel(II) and Zinc(II) Complexes with Benzoylacetic Aldehyde Derivatives. Moscow University Chemistry Bulletin, 2019, Vol. 74, No. 3, pp. 138–142.
3. Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Аvezов К.Г., Якимович С.И., Абдурахманов С.Ф., Севинчов Н.Г., Парпиев Н.А. Синтез и стереоизомерия ацилгидразонов кетоэфиров // Наука и технологии. Т.1. Тр. Международного симпозиума по фундаментальным и прикладным проблемам науки". Глава 8.- М.: РАН.- 2012.- С. 158-178.
4. Турсунов М.А., Умаров Б.Б. Таутомерия в ряду ацилгидразонов этилового эфира 5,5-диметил-2,4-диоксогексановых кислот // Universum: химия и биология: электрон. научн. журн.- 2018.- №3 (45).- С. 45-48.

UDK 621.762.04:621.316.5

V. A. Kokhanovskiy, PhD in Engineering, Associate Professor  
(Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute, Kyiv, Ukraine)

## **IMPROVED METAL-CERAMIC COMPOSITION FOR SWITCHING DEVICES CONTACTS**

The problem of replacing cadmium oxide with non-toxic materials is very relevant not only for our country but also globally.

Silver tin oxide (Ag-SnO<sub>2</sub>) compositions have been increasingly used in recent years as contact materials instead of silver-cadmium oxide compositions for low-voltage switching devices.

The main drawback of this material is that the working surfaces of the contacts are subjected to oxidation during long-term current passage, which leads to extreme overheating of the materials and a significant increase of transient resistance.

The specified flaw can be overcome by adding special additives to the metal-ceramic composition.

To prevent the formation on the working surface of the oxidized thermo-stable oxide layer was developed a new composite contact material, which includes the following ingredients: 81.5% Ag + 12% SnO<sub>2</sub> + 4% In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2% Zr + 0.5% WO<sub>3</sub>.

The addition of tungsten oxide (WO<sub>3</sub>) in the matrix of 0.5% by weight prevents the formation of a thermally stable tin oxide layer with high transient resistance. Molten WO<sub>3</sub> inclusions with relatively low melting point (1470°C) envelop SnO<sub>2</sub> solid particles and form molten silver fibers.

The addition of indium oxide (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) to the composition allows the uniform distribution of fine-grained tin oxides in the silver matrix and accelerate the diffusion of tin in the matrix.

The addition of zirconium to the matrix also allows the creation of a composite material with 40% lower electrical erosion than the serial material. This is achieved by absorbing oxygen from molten silver under the electric arc, which reduces the time of its combustion and liquid silver sprinkling.

On the basis of the research was found composition of the material having a fine-dispersed structure with a uniform distribution of oxides into the matrix. Electro-erosive stability of new material is 1.6 times higher than in serial contacts.

## КОМПЛЕКСЫ НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) С НОВЫМИ N, O, S СОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ

Известно, что *бис*-ароилгилразоны (1,2) и *бис*-тиосемикарбазоны (3,4)  $\alpha$ -дикетонов образуют с двухвалентными 3d-металлами внутри-комплексные соединения с координационными окружениями металлов  $N_2O_2$  и  $N_2S_2$  соответственно. Работы по синтезу и изучению комплексов с производными  $\alpha$ -дикетонов, содержащих ацилгидразонный и тиосемикарбазонный фрагменты, в литературе практически отсутствуют. Настоящее исследование выполнено с целью синтеза и выяснения строения новых комплексов никеля(II) и меди(II) с двумя представителями таких лигандов: продуктами конденсации тиосемикарбазона диацетила с дигидразидами шавелевой ( $H_4L_1$ ) кислот.

Лиганды ( $H_4L_1$ ) и ( $H_4L_2$ ) получали по общепринятой методике. К раствору 8,6 г (0,1 моля) диацетила в 50 мл метанола прибавляли суспензию 9,12 г (0,1 моля) тиосемикарбазида в 25 мл метанола. Смесь нагревали в течение часа на установке с обратным холодильником, затем добавляли 5,9 г (0,05 моля) дигидразида и продолжали нагревание до образования желтовато-оранжевого осадка. Осадок отфильтровывали, промывали метанолом и сушили на воздухе (таблица).

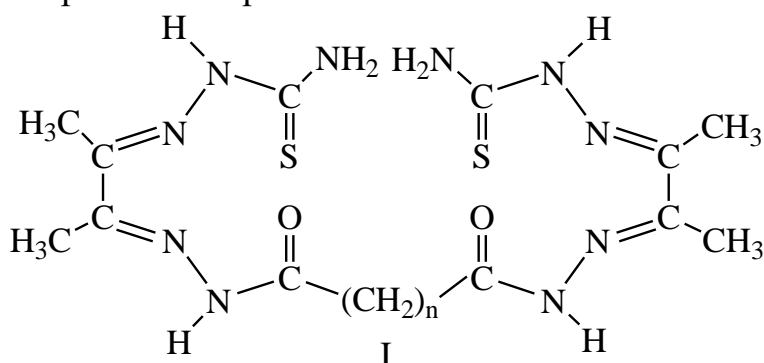
Комплексы меди(II) и никеля(II) с  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  составов  $Cu_2L_1$ ,  $Cu_2L_2$ ,  $Ni_2L_1$  и  $Ni_2L_2$  ( $L_1$  и  $L_2$  – четырежды депротонированные  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$ ) синтезировали также по общепринятой методике. К суспензии 0,01 моля лиганда и 50 мл метанола добавляли 0,02 моля ацетата металла и смесь кипятили до образования гомогенного раствора. Выпавший осадок отделяли, промывали водой, спиртом и эфиром, сушили на воздухе (см. таблицу).

**Таблица - Результаты элементного анализа полученных соединений**

Соединение	Т. пл., °С	Найдено, %					Брутто- формула	Вычислено, %				
		С	Н	N	S	М		С	Н	N	S	М
$H_4L^1$	242	36,2	4,8	34,2	15,4	-	$C_{12}H_{20}O_2S_2N_{10}$	36,1	5,0	35,1	16,0	-
$Ni_2L^1$	346	28,6	3,4	27,5	13,6	22,9	$Ni_2C_{12}H_{16}O_2S_2N_{10}$	28,0	3,1	27,3	12,4	22,8
$Cu_2L^1$	280	28,0	2,9	26,2	12,6	23,8	$Cu_2C_{12}H_{16}O_2S_2N_{10}$	27,5	3,0	26,7	12,2	24,7
$H_4L^2$	234	37,4	5,1	33,5	14,9	-	$C_{13}H_{22}O_2S_2N_{10}$	37,7	5,3	33,8	13,4	-
$Ni_2L^2$	336	29,1	3,9	25,9	12,8	21,4	$Ni_2C_{13}H_{18}O_2S_2N_{10}$	29,6	3,4	26,5	12,1	22,2
$Cu_2L^2$	287	28,5	3,9	25,5	13,0	23,1	$Cu_2C_{13}H_{18}O_2S_2N_{10}$	29,6	3,3	26,6	11,9	23,6

В ИК-спектрах  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  отмечаются характерные, полосы и поглощения около 3150, 3250 и 3420  $cm^{-1}$ , характерные для симметричных и антисимметричных валентных колебаний NH- и  $NH_2$ - групп. Интенсивная полоса поглощения при 1690  $cm^{-1}$  обусловлена  $\nu(C-O)$ .

В спектре ПМР раствора  $H_4L_1$  в  $d_6$ -ДМСО группа сигналов при  $\delta=1,87$ ; 1,92; 2,03 и 2,13 м. д. может быть отнесена к резонансу син и анти- расположенных относительно  $C=N$ - связи метильных протонов. Несколько сигналов с  $\delta=7,78$ ; 8,30; 8,36; 9,60 и 9,65 м. д. наблюдается в области слабых полей. Первые три сигнала соответствуют NH- и  $NH_2$ -протонам тиосемикарбазонного фрагмента, последние два -NH- протонам при  $C=O$  связях. По данным ИК и ПМР спектроскопии,  $H_4L_1$  и  $H_4L_2$  можно приписать строение I:



где  $n=0$  ( $H_4L^1$ ), 1 ( $H_4L^2$ )

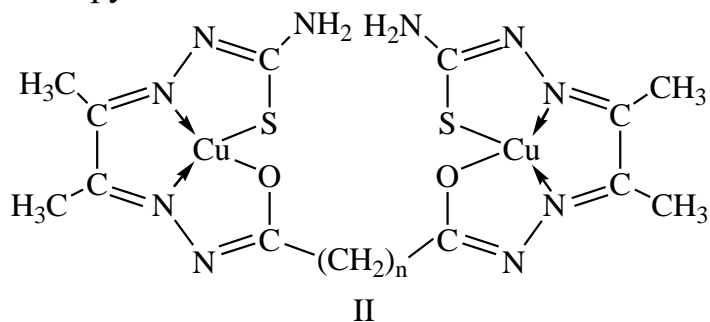
Состав комплексов никеля(II) и меди(II) указывает на то, что они образуются в результате замещения на металл O-H и S-H протонов промежуточной таутомерной формы, обусловленной миграцией N-H протонов  $\Phi$  к атомам кислорода и серы  $C=O$  и  $C=S$  групп. В ИК спектрах три полосы поглощения в области 3150-3420  $cm^{-1}$  можно отнести к  $\nu_s$  и  $\nu_{ass}$   $NH_2$ - групп.

Спектры ЭПР растворов комплексов меди(II) в смеси хлороформа с толуолом практически идентичны друг другу и состоят из четырех линий сверхтонкой структуры (СТС) с  $g=2,071\pm 0,003$  и  $\alpha_{Cu}=84\pm 1$  (рис).



Рисунок - Спектр ЭПР раствора  $Cu_2L_{12}$  в смеси хлороформа и толуола при 293 К

Третья и четвертая высокопольные компоненты СТС испытывают дополнительные СТС (ДСТС) из пяти компонентов с  $\alpha_N=15,7\pm 0,3$  э. Соотношение интенсивностей ДСТС близко к 1: 2 : 3: 2: 1, что указывает на наличие двух эквивалентных атомов азота. g- Факторы,  $\alpha_{Cu}$  и  $\alpha_N$  имеют промежуточные значения между таковыми для комплексов меди(II) с *цис*-N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и *цис*-N<sub>2</sub>S<sub>2</sub> окружением (5). Эти данные позволяют сделать вывод, что комплексы меди(II) имеют строение II с N<sub>2</sub>, O, S координационным окружением каждого атома меди:



## ЛИТЕРАТУРА

1. Синтез и исследование биядерных комплексов ванадила (II) на основе бис-5-оксипиразолинов // *Universum: Химия и биология : электрон. научн. журн.* Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Худоярова Э.А., Холикова Г.К., Умаров Б.Б. 2019. № 12(66). URL: <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/8382>
2. Турсунов, М. А., Умаров, Б. Б., Авезов, К. Г., Севинчов, Н. Г., Абдурахмонов, С. Ф., & Парпиев, Н. А. (2015). Синтез и таутомерия в ряду ацилгидразонов жирноароматических альдегидов. *Фундаментальные и прикладные исследования: проблемы и результаты*, (18), 151-172.
3. Абдурахмонов, Сайфиддин Файзуллаевич, Эйтибор Ахатовна Худоярова, Бако Бафоевич Умаров. "Гетеробиядерные комплексы меди (II) и никеля (II) на основе бис-5-оксипиразолинов." *Universum: химия и биология* 10 (64) (2019).
4. Худоярова Э. А., Абдурахмонов С. Ф. Двух ядерные комплексы Ni (II) с продуктом конденсации бензоилацетона и дигидразида субериновой кислоты // *Ученый XXI века.* – 2016. – №. 2-1.
5. Абдурахмонов С.Ф., Худоярова Э.А., Умаров Б.Б., Минин В.В. Гомобиядерные комплексы меди(II) и их ЭПР спектроскопия / Тезисы докладов XVI Международной конференции "Спектроскопия координационных соединений".-Туапсе.- 16-21 сентября 2019.-С. 45-46.



М. С. Джандуллаева, доц., PhD.; Д. У. Хаитова науч. сотр.;  
С. Р. Эшонхужаев маг.; С. Ш. Киличев студ.  
(ТХТИ, г. Ташкент)

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО УСЛОВИЯ ТЕРМООБРАБОТКИ ТУФФИТА

Туффитовая порода Керменинского месторождения применявшегося в качестве гидравлически активной добавки распложен в 15 км к юго-западу от станции Кермени.

Химический состав туффита Керменинского месторождения состоит в основном из  $\text{SiO}_2$ - 54,73%, и в значительном количестве в его составе содержатся  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -10,04% и  $\text{CaO}$  - 9,95%. Результаты химического анализа показали, что состав туффитовой породы характеризуется высоким содержанием карбонатов кальция и наличием значительного количества глинистой составляющей. Поэтому силикатные смеси с естественной туффитовой породой, вследствие содержания монтмориллонита в породе, характеризующегося высокой водопотребностью, вязки при формовке, плохо поддаются уплотнению при формовании. Все это ставит под сомнение целесообразность использования туффитовой породы в естественном виде в качестве активной минеральной добавки в производстве силикатного кирпича.

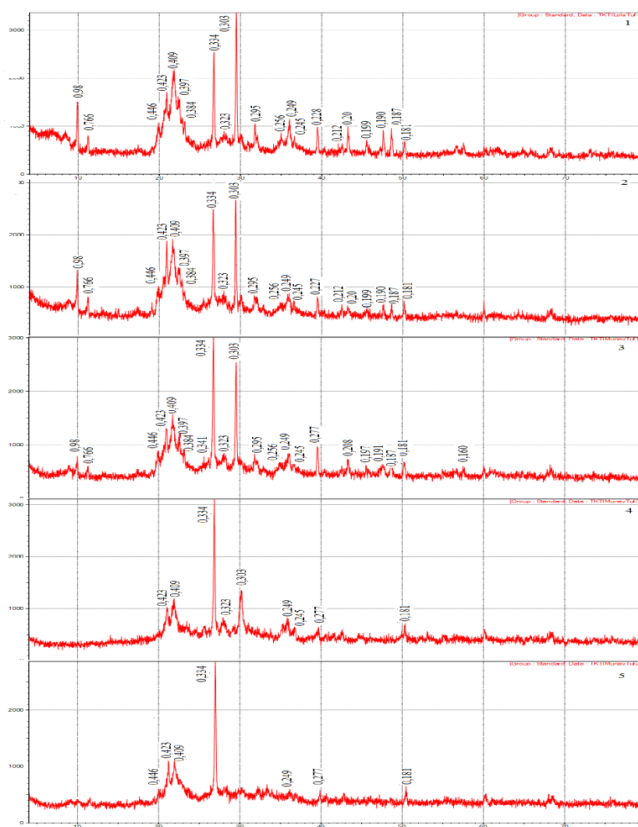
С целью устранения влияния глинистых примесей присутствующих в туффите и для установления оптимальной температуры обжига исследуемая добавка подвергалась термической обработке при температурах 500, 600, 700 и 900 °С.

Фазовые изменения, происходящие при обжиге туффитовых пород при температурах 500, 600, 700 и 900 °С, определяли сравнением рентгенограмм туффитов (рис.1).

На рентгенограмме исходного туффита четко фиксируется наличие кварца ( $d/n = 0,181; 0,199; 0,228; 0,333; 0,424$  нм), кальцита ( $d/n = 0,187; 0,249; 0,302; 0,384$  нм), полевых шпатов ( $d/n = 0,190; 0,295; 0,395$  нм) гидрослюд ( $d/n = 0,256; 0,298; 0,323$  нм), каолинита ( $d/n = 0,278; 0,397; 0,409; 0,446; 0,766$  нм) и монтмориллонита ( $d/n = 0,245; 0,98$  нм) (рис.1.1). Анализ рентгенограмм туффитов подтверждает устойчивость структуры туффита при 500 °С, и что нагрев туффита при 500 °С не приводит к потере пластических свойств и снижению водопотребности туффита (рис.1. 2).

На рентгенограмме образца, обожженного при 600 °С, интенсивность рефлексов значительно уменьшилась по сравнению с исходным и обожженным при 500 °С туффитом. Сравнением результатов анализа рентгенограмм исходного и термообработанных при 500, 600 °С туффи-

тов отмечено, что на рентгенограмме у обожженного при 600 °С туффита степень аморфизации каолинита и монтмориллонита определяется по уменьшению их максимальных отражений. Это говорит о том, что при термической обработке туффита при 600 °С обезвоживается химически малоактивный каолинит ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ) и переходит в активный каолинитовый ангидрид — метакаолинит  $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ , аморфизированный в результате удаления гидратной воды, обладающий значительной активностью при взаимодействии с гидратом окиси кальция и водой, при этом уменьшается водопотребность добавки [1].



**Рисунок 1 - Рентгенограммы туффитовых пород:**  
**1-исходной туффит; 2-обожженный туффит при 500 °С;**  
**3-обожженный туффит при 600 °С; 4-обожженный туффит при 700 °С;**  
**5-обожженный туффит при 900 °С.**

Этому способствует также аморфизация монтмориллонита. На рентгенограммах обожженного туффита при 600 °С интенсивность рефлексов кварца усиливается ( $d/n = 0,181; 0,199; 0,228; 0,333, 0,424$  нм). Термическая обработка туффитовой породы при температуре 600 °С приводит к повышению активности глинистых компонентов, содержащихся в добавке, за счет образования активной аморфной фазы в результате разрушения структуры каолинита и монтмориллонита [2].

Как ранее отмечалось, изучаемые туффитовые породы, кроме глинистых минералов, содержат значительное количество карбоната

кальция. В результате рентгеновского анализа обжиг туффитовой породы при температуре 600 °С не приводит к разложению  $\text{CaCO}_3$  (рис.1.3), тогда как при обжиге туффита при 700 °С интенсивность линий  $\text{CaCO}_3$  ( $d/n = 0,187; 0,249; 0,3029; 0,384$  нм) падает, а при 900°С, они исчезают (рис.1. 4-5). Обжиг при высоких температурах (700-900°С) приводит к снижению активности породы за счёт связывания активных  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  известью, образующейся при разложения  $\text{CaCO}_3$  содержащейся в породе.

В данном случае представляет интерес обжиг туффитов при 600°С, дегидратация глинистых минералов при этой температуре, в основном заканчивается, а процесс взаимодействия извести с активными компонентами породы протекает слабо.

Таким образом, у туффита рентгеновским анализом обнаруживаются изменения кристаллических фаз в процессе обжига, а следовательно, имеют место структурные изменения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.М. Коновалов, Д.М. Гликин, С.С. Соломатова. Использование аргиллитов в производстве смешанных цементов // Современные проблемы науки и образования. – 2015, – №2 (часть 2). – С 34-40.

2. М.Л. Павлов, Р.А. Басимова, О.С. Травкина, А.К. Рамадан, А.А. Имашева. Совершенствование способов синтеза порошкообразного цеолита типа морденит // Электронный научный журнал Нефтегазовое дело. – 2012, – № 2, – С. 1-12.

3. Джандуллаева М.С., Атакузиев Т.А. Возможность использования термообработанного туффита в качестве гидравлически активной добавки при производстве силикатных изделий // Химическая промышленность. - Санкт-Петербург, 2017. т. 94. - №1. - С. 27-30.

УДК 621.793:620.197

В.Г. Матыс, канд. хим. наук, доц.; А. В. Тарасевич, студ.;  
Е. Ю. Полещук, студ.; В. В. Поплавский, канд. физ.-мат. наук, доц.;  
С. С. Мисюкевич, м.н.с.; В.А. Ашуйко, канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск)

#### **ТИТАН- И ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КОНВЕРСИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ**

Цель работы – получение экологичных бесхромовых защитно-декоративных конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали. Конверсионные покрытия на поверхности оцинкованной стали получены методом окунания из трехкомпонентных растворов, содержащих

соединения оксокатионов титана ( $\text{TiO}^{2+}$ ) или циркония ( $\text{ZrO}^{2+}$ ), гексафторосиликат натрия ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) и окислитель ( $\text{H}_2\text{O}_2$  или  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ).

В работе изучено влияние состава раствора и длительности окунания на защитно-декоративные свойства получаемых конверсионных покрытий. Получаемые покрытия были равномерными, преимущественно бесцветными со слабым голубым или светло-желтым оттенком. С использованием методов факторного эксперимента изучено влияние концентраций компонентов, кислотности раствора и длительности обработки на защитные свойства покрытий. Защитные свойства покрытий исследованы методом капли и электрохимическим методом линейной вольтамперометрии. Определены наиболее чувствительные к варьируемым факторам электрохимические показатели защитной способности покрытий: значения плотности анодного тока в области потенциалов от  $-0,95$  до  $-0,97$  В (относительно насыщенного хлорсеребряного электрода) и значения потенциала при плотности анодного тока равной примерно  $10^{-3,5}$  А/см<sup>2</sup>.

Защитные свойства цирконийсодержащих конверсионных покрытий оказались значительно выше, чем титансодержащих. На защитные свойства титансодержащих покрытий наибольшее влияние оказали тип окислителя, длительность обработки и концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Защитные свойства покрытий были заметно лучше при использовании в качестве окислителя  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Увеличение концентрации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в растворе приводило к снижению защитных свойств покрытий. С увеличением длительности обработки защитные свойства титансодержащих покрытий уменьшались, что может быть связано с разрыхлением получаемых оксидных пленок со временем.

Влияние изученных факторов на защитные свойства цирконийсодержащих покрытий оказалось в многом противоположным титансодержащим покрытиям. Наибольшее влияние на защитные свойства цирконийсодержащих покрытий оказали длительность обработки, концентрация оксокатионов циркония и концентрация  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ . Причем эффект длительности обработки и концентрации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  оказался противоположным этим же эффектам для титансодержащих покрытий. Так с увеличением длительности обработки и концентрации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  защитные свойства покрытий увеличивались, что естественно можно объяснить увеличением толщины покрытий со временем и увеличением содержания блокирующих поверхность соединений кремния (скорее всего оксида кремния) в покрытии, которое должно увеличиваться с увеличением концентрации  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$  в растворе. Влияние концентрации оксокатионов циркония на защитные свойства оказалось неоднозначным. Согласно методу капли увеличение концентрации  $\text{ZrO}^{2+}$  значительно увеличивало защитные свойства покрытий,

тогда как все электрохимические показатели защитной способности покрытий напротив уменьшались с увеличением концентрации  $ZrO_2$  в растворе. Возможно, это связано с различными типами реакций, используемых в методе капли и электрохимических методах для изучения коррозионных свойств. Соединения циркония могут по-разному проявлять себя в различных катодных процессах на поверхности.

Наилучшими защитными свойствами обладали конверсионные покрытия полученные из раствора состава  $0,01 \text{ M } ZrO(NO_3)_2 + 0,05 \text{ M } Na_2SiF_6 + 0,07 \text{ M } K_2S_2O_8$  при длительности обработки 90 с.

УДК 621.391

И. О. Оробей, к.т.н., доц.; Д. А. Гринюк, к.т.н., доцент;  
М. А. Анкуда, ассист.; Н. М. Олиферович, ассист. (БГТУ, г. Минск)

### **ОПТИМИЗАЦИЯ ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫХ РЕСУРСОВ ПРИ АДАПТИВНОЙ ФИЛЬТРАЦИИ ПО КРИТЕРИЮ СЕРИЙ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ТЕХНИКЕ**

Ранее, в предыдущей работе, была представлена функциональная схема адаптивного фильтра, работа которого основывается на использовании критерия серий для оценки статистической независимости или тренда данных с АЦП.

В данном фильтре используется модифицированное уравнение для экспоненциального фильтра первого порядка:

$$Y_{cp}(kh) = \alpha Y_{cp}(kh) + (1 - \alpha)y(kh). \quad (1)$$

Это позволяет экономить память за счет среднего значения на предыдущем шаге. Замена фильтра первого порядка на фильтр второго порядка с ненулевым значением коэффициента перед последним отсчетом приводит к увеличению времени вычислений, не влияя при этом на характеристики АФ.

Сокращение памяти для хранения отдельных значений усредняемой величины достигается за счет фильтра с ненулевым значением коэффициента только перед последним значением усредняемой величины [1]. Весовые коэффициенты перед остальными отдельными отсчетами равны нулю, что исключает необходимость хранения всех цифровых отсчетов АЦП, кроме последнего. Пошаговое возрастание точности для последовательности статистически независимых данных со стационарными вероятностными характеристиками обеспечивается благодаря наращиванию постоянной состояния фильтра. При этом снижается весовой коэффициент перед последним цифровым отсчетом и увеличивается вклад в последующую величину среднего значения предыдущего среднего. Увеличение переменной состояния производится в цикле для каждого значения цифрового

отсчета, причем в пределах одной последовательности  $N$  наблюдений отсчеты АЦП принимаются статистически независимыми. Для каждого наблюдения анализируется знак ошибки и подсчитывается текущее число серий знаков ошибок. В качестве текущего среднего значения при расчете ошибки используется выходной сигнал фильтра. В каждом цикле проверяется условие достижения  $N$  наблюдений по значению переменной наблюдений  $i$ . Если набор последовательности из  $N$  наблюдений не закончен, то производится наращивание  $i$  с последующим переходом к наращиванию переменной состояния. По достижению  $N$  переходят к определению вероятности статистической независимости  $\gamma$  в законченной последовательности, которая производится сопоставлением экспериментального числа серий  $r$ , определенного в блоке подсчета числа серий, с расчетными характеристиками для  $N$  наблюдений при их статистической независимости, получаемыми в блоке расчета среднего и дисперсии для  $N$  наблюдений при статистической независимости отсчетов после инициализации начальных установок. Вероятность статистической независимости  $\gamma$  умножают на переменную состояния фильтра, округляют полученную величину до ближайшего большего целого значения, которое присваивают переменной состояния фильтра, и сбрасывают переменную наблюдений, после чего переходят к новому набору последовательности  $N$  наблюдений.

Вероятность статистической независимости процесса в блоке определения вероятности статистической независимости рассчитываются как отношение плотности вероятности, соответствующей экспериментальному  $r$ , к плотности вероятности, соответствующей среднему числу серий  $\mu$ , при дисперсии  $\sigma^2$ . Такое определение  $\gamma$  требует меньше вычислительных средств, чем критерии с непосредственным определением уровня значимости. Статистическая независимость последовательности данных нарушается при появлении нестационарности случайного процесса, т. е. при непостоянстве вероятностных характеристик (среднего значения, медианы и т. д.) случайного процесса, поэтому предлагаемый алгоритм адаптируется к случайным нестационарным процессам в случае, когда спектральные составляющие дрейфа вероятностных характеристик имеют период, превышающий время выборки  $N$  наблюдений.

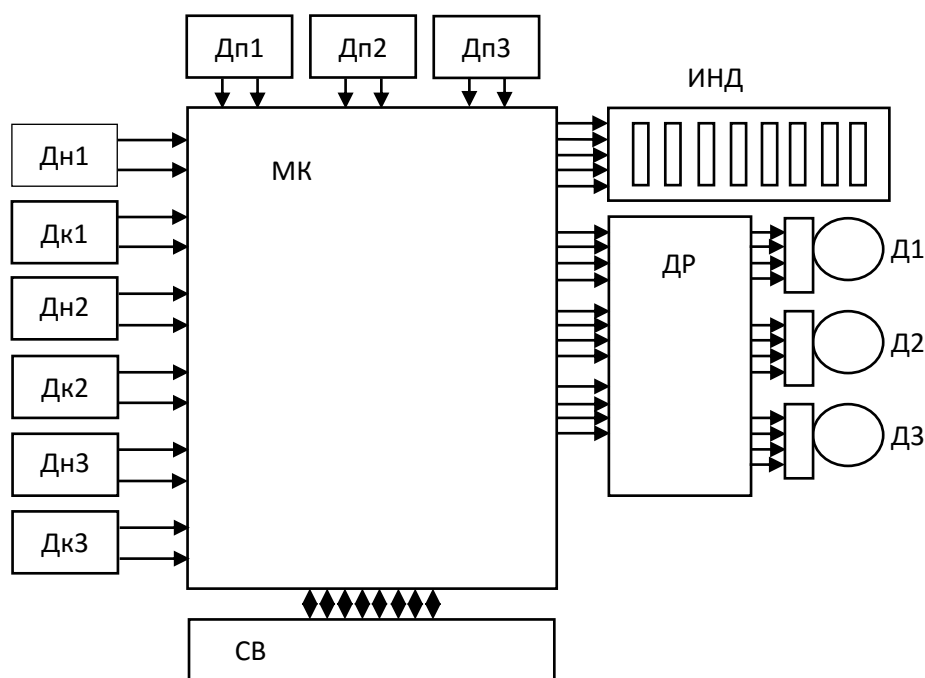
#### ЛИТЕРАТУРА

1. Олссон Г., Пиани Дж. Цифровые системы автоматизации и управления. СПб.: Невский Диалект, 2001. 557 с.

## РАЗРАБОТКА АЛГОРИТМА РАБОТЫ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ШАГОВЫМ ДВИГАТЕЛЕМ ПРИ АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

Шаговый привод наилучшим образом подходит для автоматизации отдельных узлов, модулей и систем при аддитивном производстве. Подобные типы машин устанавливаются в устройствах и механизмах, требующих высокой надежности и точности: когда требуется позиционирование и точное управление скоростью, а требуемый момент и скорость не выходят за допустимые пределы [1].

Для управления шаговым двигателем необходимо первоначально составить структурную схему системы (рис.1).



Дн1, Дн2, Дн3 – датчики начальных положений механизма по базисным осям;  
Дк1, Дк2, Дк3 – датчики конечных положений механизма по базисным осям;  
Дп1, Дп2, Дп3 – датчики положений механизма по базисным осям в процессе движения; МК – микроконтроллер управления; ИНД – система индикации; СВ – система ввода управляющей информации; ДР – драйвер силовых устройств; Д1, Д2, Д3 – силовые привода механизма по базисным осям

**Рисунок 1 - Общая структура и блок системы позиционирования с обратными связями**

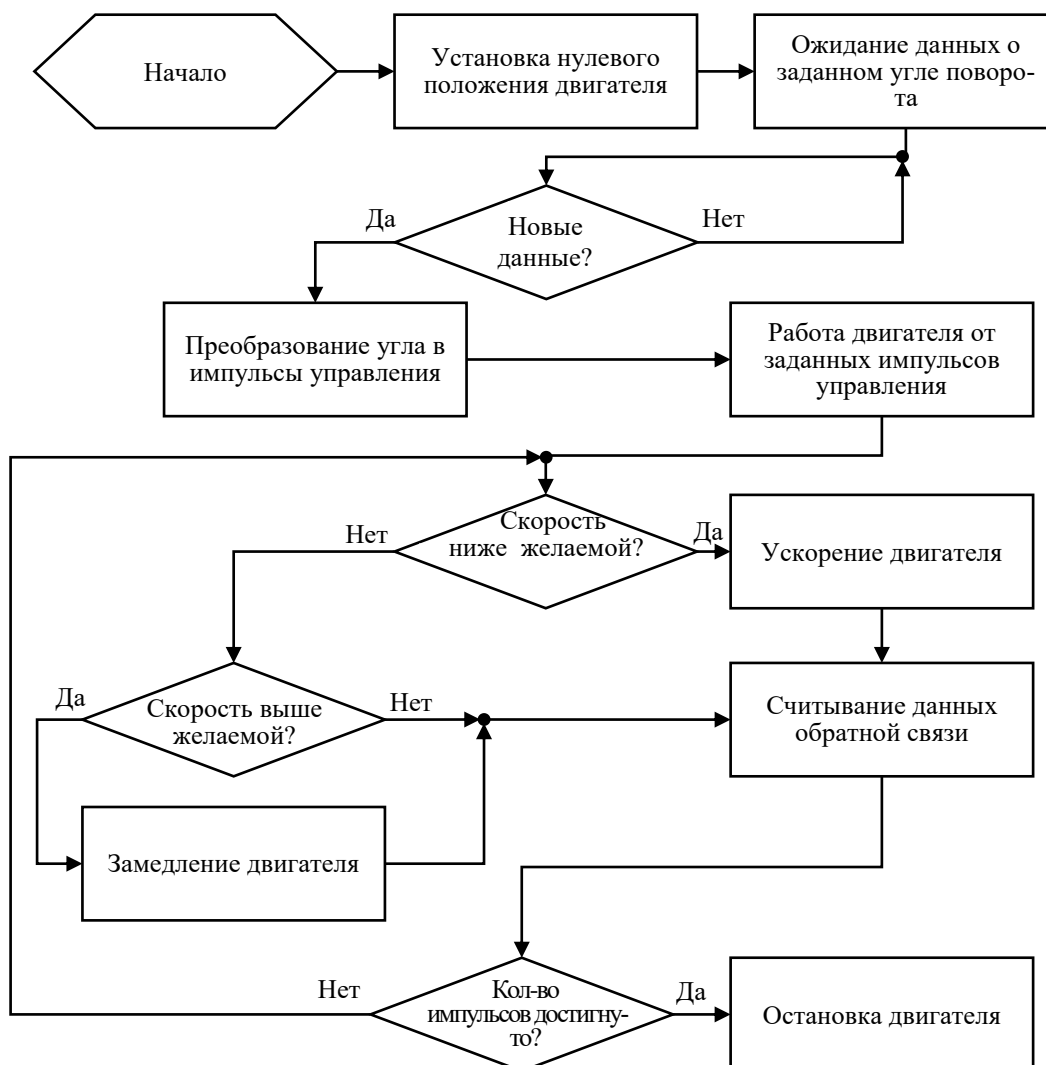
Алгоритм основной программы выполняет управление положением вала шагового двигателя и контролирует количество фактических шагов при повороте машины. Данный алгоритм будет идентич-

ным для всех машин установки.

Принцип работы алгоритма можно записать в следующей последовательности:

1. Начало работы.
2. Установление ШД в нулевом положении.
3. «Ожидание данных» заданного угла поворота и скорости импульсов по разъему miniUSB или последовательному интерфейсу UART от внешнего задающего устройства.
4. Цикл «Новых данных». В этом цикле если приходят новые данные, то программа переходит к следующему блоку. Если чтение данных не началось, то происходит возврат к блоку «Ожидание данных».
5. Преобразование заданного угла поворота в необходимую частоту управляющих импульсов
6. Непосредственное включение шагового двигателя на основании сформированных импульсов.
7. «Считывание данных с датчика импульсов обратной связи».
8. Цикл «формирование заданной скорости движения» в соответствии с программами разгона торможения. В этом цикле если значение скорости равно заданному, то двигатель не изменяет режима работы. Если скорость меньше требуемой, то двигатель ускоряется и достигает требуемой скорости. В обратном случае двигатель замедляется, реверсируется и достигает требуемой скорости.
9. Цикл «Количество импульсов достигло требуемого?». Если данное условие не выполняется, то сигнал поступает на блок «Считывание данных с датчика импульсов обратной связи» до тех пор, пока количество импульсов не будет соответствовать требуемому значению. Если условие цикла выполняется, то происходит переход на следующий блок.
10. Остановка ШД (информация с данного блока по циклу возвращается к блоку «Ожидание данных» заданного угла поворота и скорости импульсов и работа системы возобновляется заново.





**Рисунок 2 - Алгоритм работы системы управления шаговым двигателем**

Данная система по технической реализации должна осуществлять управление шаговым двигателем, обеспечивать скоростью вращения его вала и контролировать положение исполнительных механизмов в пространстве через контроль углов поворотов двигателей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Анкуда, М. А. Замкнутая система позиционирования приводов рабочих механизмов 3D-принтера / М. А. Анкуда, С. Е. Жарский // Химическая технология и техника : тезисы докладов 82-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-14 февраля 2018 г. / Белорусский государственный технологический университет. - Минск : БГТУ, 2018. - С. 95.

И. О. Оробей, к.т.н., доцент;  
Д. А. Гринюк, к.т.н., доцент;  
М. А. Анкуда, ассистент;  
Н. М. Олиферович, ассистент  
(БГТУ, г. Минск)

## **АДАПТИВНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ПО КРИТЕРИЮ СЕРИЙ ДЛЯ ОБРАБОТКИ СИГНАЛОВ В РЕЖИМЕ РЕАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ ПРИ НЕСТАЦИОНАРНОМ ИССЛЕДУЕМОМ ПРОЦЕССЕ**

Для обработки в режиме реального времени слабых сигналов с нестационарным характером шумов и помех в измерительной технике, в системах исследования конденсированных сред методами ядерного магнитного резонанса а также при измерении электрохимических характеристик можно использовать цифровые адаптивные фильтры (АФ), обеспечивающие увеличение количества усредняемых значений при стационарном процессе либо снижение при появлении нестационарности. Применение АФ актуально при использовании для обработки сигнала контроллеров с быстродействующим аналогово-цифровым преобразователем (АЦП). В существующих методах цифровой адаптивной фильтрации применяют фильтры скользящего среднего с изменяемыми весовыми коэффициентами, имеющие конечную импульсную характеристику (КИХ).

Для реализации алгоритмов оценивания и расчета весовых коэффициентов требуется высокая вычислительная мощность, определяемая размерностью системы уравнений. Фильтр с КИХ требует большого объема памяти для хранения усредняемых значений и матрицы весовых коэффициентов и имеет ограниченное возрастание точности с течением времени даже при соблюдении модельных и реальных значений сигнала и шума.

Сущность предложенного цифрового АФ основывается на использовании критерия серий для оценки статистической независимости или тренда данных с АЦП. Нестационарность вероятностных характеристик потока данных приводит к появлению тренда, т.е. к отсутствию статистической независимости. Поскольку данные с АЦП могут иметь разные функции распределения, то их исследования удобно проводить на основе свободных от распределений непараметрических методов, например, с помощью критерия серий или инверсий, причем первый вариант является более предпочтительным, поскольку не требует хранения всей выборки значений [1, 2].

Серией называется последовательность однотипных наблюдений, перед и после которой следуют наблюдения противоположного типа или таковые вообще отсутствуют. Для последовательности  $N$  наблюдений случайной величины каждое наблюдение  $y_i$  ( $i=1,2,\dots,N$ ) можно отнести к одному из двух классов (+) или (-). При выполнении условия  $y_i \geq Y_{\text{cp}}$ , где  $Y_{\text{cp}}$  – среднее значение или медиана последовательности  $y_i$ , наблюдение можно отнести к классу (+) (с ошибкой  $e \geq 0$ ); в противном случае наблюдение относится к классу (-) ( $e < 0$ ). Наблюдения с  $e = 0$  можно отбрасывать или относить к классу предыдущего наблюдения. Число серий  $r$  в последовательности позволяет выяснить являются ли отдельные результаты статистически независимыми наблюдениями одной случайной величины. Если последовательность  $N$  наблюдений состоит из независимых исходов случайной величины, т.е. вероятность отдельных исходов (+) или (-) не меняется, то число серий  $r$  является случайной величиной, распределенной по нормальному закону, со средним значением и дисперсией [2]:

$$\mu = \frac{2N^+N^-}{N} + 1; \sigma^2 = \frac{2N^+N^-(2N^+N^- - N)}{N^2(N-1)}, \quad (1)$$

где  $N^+$ ,  $N^-$  - число исходов, относящихся к классам (+) и (-) соответственно.

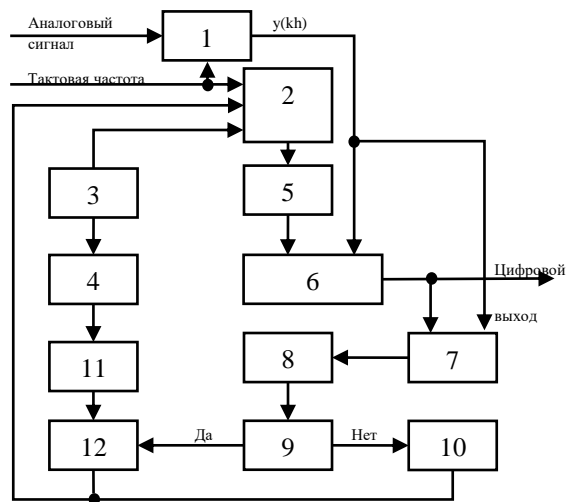
При статистической независимости  $N^+ = N^- = N/2$ , что позволяет преобразовать среднее значение и дисперсию к виду

$$\mu = \frac{N}{2} + 1; \sigma^2 = \frac{N^2 - 2N}{4(N-1)}. \quad (2)$$

Для малых  $N$  среднее число серий имеет вид

$$\mu = \frac{2N^+N^-}{N} + 0,5; \mu = \frac{N}{2} + 0,5. \quad (3)$$

После определения  $\mu$ ,  $\sigma^2$  и  $r$  задается уровень значимости и сравнивается экспериментальное число серий  $r$  с границами принятия гипотезы статистической независимости, определяемыми относительно  $\mu$  по уровню значимости. Если  $r$  окажется вне этой области, то гипотезу статистической независимости отвергают с принятым уровнем значимости, в противном случае процесс считают статистически независимым. В разработанном АФ использовано определение уровня значимости, соответствующего принятию гипотезы статистической независимости по  $\mu$ ,  $\sigma^2$  и  $r$ , т.е. уровня значимости, соответствующего границам  $[\mu-r; \mu+r]$ . Через уровень значимости или связанные с ним величины можно определить вероятность статистической независимости данных.



- 1 – АЦП.; 2 - наращивание переменной состояния; 3 – инициализация начальных установок; 4 - расчет среднего и дисперсии для  $N$  наблюдений при статистической независимости отсчетов; 5 - вычисление весового коэффициента; 6 - авторегрессивная фильтрация скользящего среднего; 7 - определение ошибки и ее знака; 8 - подсчет числа серий; 9 - проверка конца наблюдений; 10 - наращивание переменной наблюдений при сохранении переменной состояния; 11 - определение вероятности статистической независимости; 12 - сброс переменной наблюдений с изменением переменной состояния

**Рисунок 1 - Адаптивный фильтр**

Функциональная схема АФ приведена на рис. 1. В нем применен непосредственный подсчет серий  $r$  в блоке 8, причем наблюдение с  $e = 0$  получает знак ошибки предыдущего наблюдения (блок 7). Вместо непосредственного подсчета  $r$  можно определять  $N^+$  и  $N^-$  за  $N$  наблюдений в реальном процессе с последующим расчетом  $r$  по формуле (1).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сухорукова, И. Г. Эффективность работы адаптации фильтра на критерии серий / И. Г. Сухорукова, И. О. Оробей, Д. А. Гринюк // Труды Белорусского государственного технологического университета. Физико-математические науки и информатика. - Минск: БГТУ, 2011. - № 6 (144). - С. 107-111.
2. Сухорукова, И. Г. Адаптация критерия серий к применению в управлении технологическими процессами / И. Г. Сухорукова, Д. А. Гринюк, И. О. Оробей // Труды БГТУ. - Минск: БГТУ, 2014. - № 6 (170). - С. 92-95.

М. А. Анкуда, ассист.; Н. М. Олиферович, ассист.;  
 Д. С. Карпович, канд. техн. наук, доц.;  
 Н. Н. Бирюкова, магистрант (БГТУ, г. Минск)

## ИМИТАЦИОННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ НА БАЗЕ ШАГОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

Для моделирования процессов, протекающих в шаговом двигателе, используем пакет MATLAB. Для этих целей перепишем модель шагового двигателя в матричной форме:

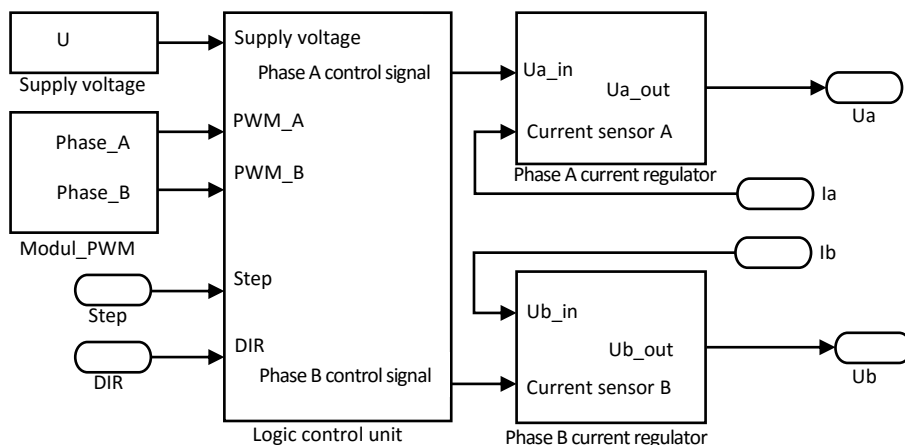
$$\begin{bmatrix} \dot{I}_1 \\ \dot{I}_2 \\ \dot{\omega} \\ \dot{\theta} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -R/L & 0 & -p \cdot \Psi_m \sin(p\theta) & 0 \\ 0 & -R/L & p \cdot \Psi_m \cos(p\theta) & 0 \\ -\Psi_m \sin(p\theta) & \Psi_m \cos(p\theta) & -D/J_\Sigma & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} \times \\ \times \begin{bmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \omega \\ \theta \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 1/L & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1/L & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1/J_\Sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} U \\ U \\ D \\ 0 \end{bmatrix}.$$

После преобразования представим каждое уравнение модели в виде отдельного блока с набор заданных функций, который состоит из элементов из библиотеки Simulink. В результате были получены три структурные модели для производных токов и скорости, которые образуют модель шагового двигателя. Для дополнительного анализа системы выносятся текущие значения токов [1].

Управление шаговым двигателем реализуется микроконтроллером через драйвер. Для этих целей существуют определенные стандарты – это сигналы STEP, DIR. Сигнал STEP отвечает за шаг двигателя, DIR – за направление вращения.

На рисунке 1 изображена схема драйвера, реализованная в среде Simulink. Основой всей схемы является логический блок, который формирует управляющие воздействия для электронных транзисторных ключей. Так же в состав включен модуль, который генерирует ШИМ-сигнал. Блок ШИМ состоит из генератора напряжения пилообразной формы с частотой около 50 кГц и компаратора напряжения. Пилообразный сигнал сравнивается с напряжением на выводе задания, в результате чего формируется ШИМ-сигнал, который поступает на ключи нижнего уровня.

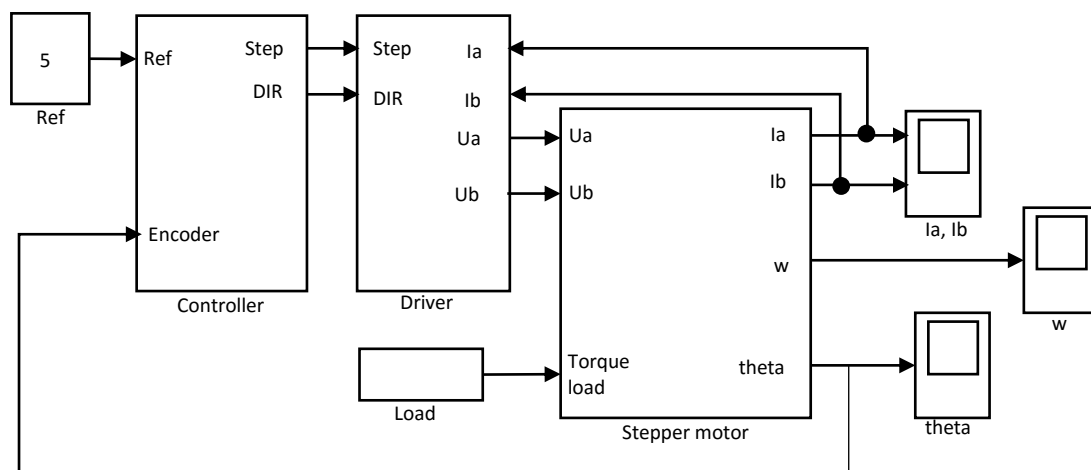
Для реализации регулирования и ограничения тока в катушках шагового двигателя драйвер должен содержать изменяемые элементы, которые позволят влиять на ток, в составе своей структуры. В нашем случае эту функцию выполняют два блока регулирования токов фаз.



**Рисунок 1 - Структурный блок драйвера шагового двигателя в Simulink**

В некоторых случаях управления требуется получить электрическое дробление шага. В приведенной структуре за формирование микрошага отвечает модуль PWM (рис. 1).

Для реализации численного моделирования всей системы в пакете Matlab/Simulink была в итоге создана структура замкнутой системы управления с контролем и регулированием положения ротора шагового двигателя (рис.2). Структура содержит шаговый двигатель с заданными паспортными значениями; драйвер с напряжением питания 12 вольт и ограничением по току до 2,5 А. Управление драйвером реализуется импульсами по каналам STEP и DIR. В качестве примера в блоке задания выставлено значение угла поворота в  $5^\circ$ .

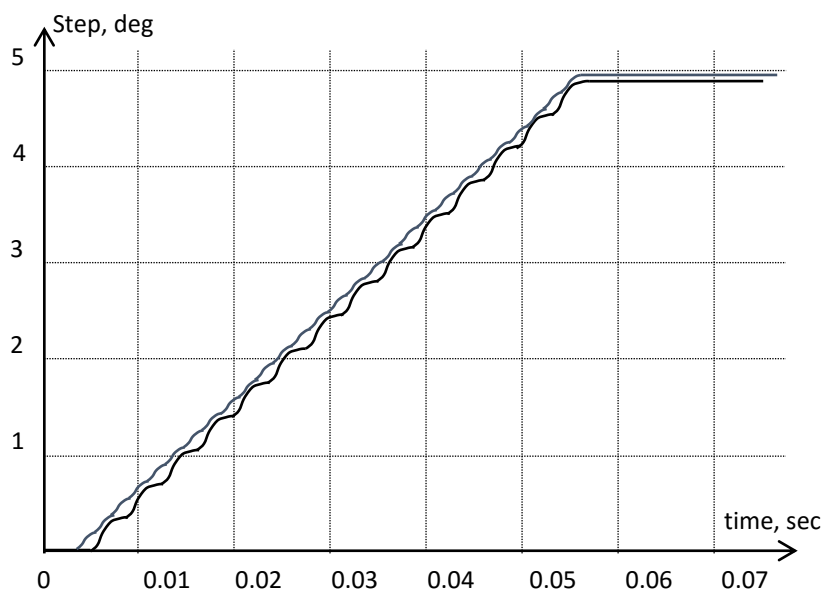


**Рисунок 2 - Замкнутая структура системы управления шаговым двигателям**

Также реализован регулятор с ПИ-законом управления, который отслеживает положение вала привода с помощью датчика положения ротора (энкодера).

Графики переходного процесса замкнутой системы позиционирования шагового двигателя в полшаговом четвертьшаговом режиме

приведены на рисунке 3. Легко заметить, что при повышении дробления шага повышается плавность перемещения двигателя.



**Рисунок 3 - Угол поворота на валу шагового двигателя при  $\frac{1}{2}$  и  $\frac{1}{4}$  шага**

Стабилизация тока в обмотках двигателя реализована в блоке драйвера ключевым (широтно-импульсным) регулированием. Погрешность позиционирования модели замкнутой системы управления шаговым двигателем в режиме микрошага составила в абсолютном выражении менее  $0,02^\circ$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Математическая модель шагового двигателя для системы управления привода 3D-принтера / М. А. Анкуда [и др.] // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтепереработке, Минск, 27–30 ноября 2018 г. : в 2 ч. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2018. – Ч. 1. – С. 299-303.

М. А. Анкуда, ассист.; Н. М. Олиферович, ассист.;  
 Д. С. Карпович, канд. техн. наук., доц.;  
 Н. Н. Бирюкова, магистрант (БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ РОБАСТНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПОЛОЖЕНИЕМ ШАГОВОГО ДВИГАТЕЛЯ

В качестве объекта управления следует рассмотреть приводные устройства системы трехмерного позиционирования исполнительного регулирующего органа В 3D-принтере траекторию движения необходимо отслеживать относительно трех координатных осей, что требует одновременного использования не менее трех приводных устройств. При этом точность перемещения можно обеспечить увеличением возможного количества дискретных положений управляемого элемента на протяжении всей траектории следования либо непрерывным отслеживанием его положения с помощью различных средств измерения и созданием обратных связей по положению.

В качестве исполнительного устройства в нашей следящей системы был выбран шаговый двигатель. В общем случае поведение  $m$ -фазного шагового двигателя описывается системой из  $m + 1$  уравнений, причем  $m$  уравнений являются уравнениями электрического равновесия и одно – уравнением движения ротора [1].

Для подбора настроек регулятора необходимо иметь передаточную функцию шагового двигателя. Поскольку система является нелинейной, то следующей задачей будет линеаризация уравнений, переход к операторной форме и запись передаточной функции шагового двигателя.

Переходный процесс ротора шагового двигателя при каждом шаге учитывается введением непрерывного звена. Передаточная функция такого звена при единичном ступенчатом воздействии может быть определена следующим образом:

$$W(p) = \frac{1}{T^2 p^2 + 2aTp + 1}$$

$$\text{где } T = \frac{1}{\omega_0} = \sqrt{\frac{J}{pM_m}}, \quad a = \frac{9.81 \cdot 10^{-5} M_m}{pI^2 R} \omega_0 k$$

Здесь  $\omega_0$  – собственная частота малых колебаний ротора около положения равновесия;  $p$  – число пар полюсов двигателя;  $M_m$  – максимальный статический синхронизирующий момент двигателя;  $J$  – момент инерции привода;  $k$  – коэффициент, учитывающий демпфирование обмоток шагового двигателя (лежит в пределах от 1 до 2);  $R$  – фазное



сопротивление обмотки двигателя.

Электромагнитные переходные процессы можно учесть передаточной функцией в виде апериодического запаздывания:

$$W(p) = \frac{K}{T_3 p + 1} = \frac{1/R}{\frac{L}{R} p + 1}$$

где  $L$  – индуктивность фазной обмотки двигателя.

Для выбранного следящего привода будем иметь структуру подчиненного управления с двумя контурами регулирования. Внутренний контур будет обеспечивать поддержание тока обмотки статора на требуемом уровне с помощью позиционного регулятора и датчика тока в обмотках. Внешний регулятор будет обрабатывать положение электропривода.

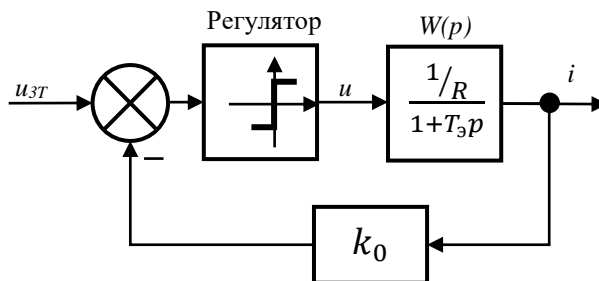


Рисунок 1 - Контур регулирования тока с релейным регулятором

В реальности функцию релейного регулятора тока обрабатывают драйвера с ограничением тока в пределах цикла ШИМ.

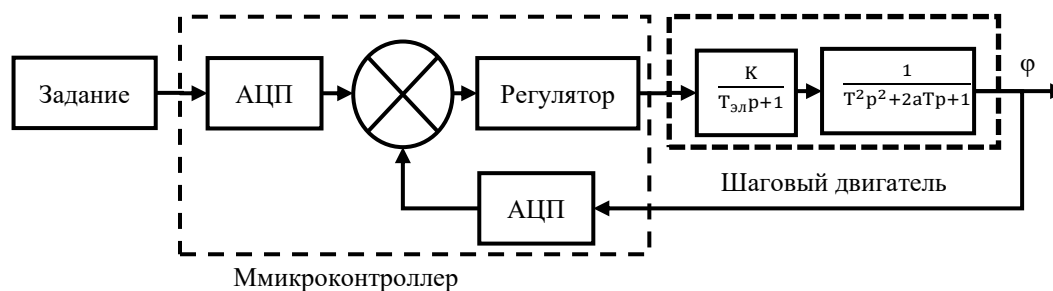
Цель синтеза робастной системы заключается в том, чтобы выходная переменная системы за минимальное время и с требуемой точностью воспроизводила все изменения входного сигнала.

В качестве управляющего устройства будет использоваться микроконтроллер, а значит система управления по своей сути будет цифровой. В таком случае будем иметь дело с цифровым следящим электроприводом на основе шагового двигателя, которой представлен следующей структурной схемой (рис. 2).

Структура содержит цифровой ПИД-регулятор, (рис 2), который отличается от структуры аналогового лишь тем, что операторы дифференцирования и интегрирования в классическом уравнении ПИД-регулятора заменены конечными разностями и конечными суммами.

При наличии цифровой структуры управления, есть возможность использовать цифровую фильтрацию сигнала, применять как классические регуляторы так и на основании нечеткой логики [2].

Выбор коэффициентов настройки ПИД-регулятора – и есть задача поиска такого устройства управления, при котором обеспечивались бы желаемые показатели качества системы.



**Рисунок 2 - Структурная схема цифровой системы управления положением на базе шагового двигателя**

Далее необходимо получить линеаризованную модель, которая будет использоваться для настройки системы управления. Для этого используем пакет Simulink Control Design. Для нахождения оптимальных параметров ПИД-регулятора использовался пакет численной оптимизации Simulink Response Optimization. В результате проведенного моделирования определены оптимальные параметры ПИД-регулятора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Математическая модель шагового двигателя для системы управления привода 3D-принтера / М. А. Анкуда [и др.] // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтепереработке, Минск, 27–30 ноября 2018 г. : в 2 ч. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2018. – Ч. 1. – С. 299-303.

2. Synthesis of PI controller with fuzzy set theory / Karpovich, D. S., Shumski, A. N.// 2016 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences, eStream 2016 – Proceedings of the Conference, ISBN: 978-1-5090-1516-0, Vilnius, Lithuania, 19 April 2016

УДК 621.313

М. А. Анкуда, ассист.; Н. М. Олиферович, ассист. (БГТУ, г. Минск)

## ПОВЫШЕНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ РАБОТЫ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ИСПОЛНИТЕЛЬНЫМИ МЕХАНИЗМАМИ В АДДИТИВНОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

При создании печатающих 3D-устройств возникает ряд вопросов, связанных с точным перемещением и быстродействием исполнительных механизмов, а также их устойчивостью в процессе выполнения технологических задач. В качестве объекта управления следует рассмотреть приводные устройства системы трехмерного позиционирования исполнительного регулирующего органа [1].

В процессе создания устройств аддитивной печати наибольшее распространение получили высокомоментные двухфазные гибридные шаговые электродвигатели (ШД) [2]. Для всех типов ШД с помощью электронного коммутатора вырабатываются импульсы напряжения, которые подаются на обмотки управления, расположенные на статоре ШД. В качестве схемы формирования управляющего импульса используют микроконтроллер. По причине низкой мощности выходных портом микропроцессора подключение можно реализовать через транзисторные ключи. Схему управления можно представить в виде (рис. 1):

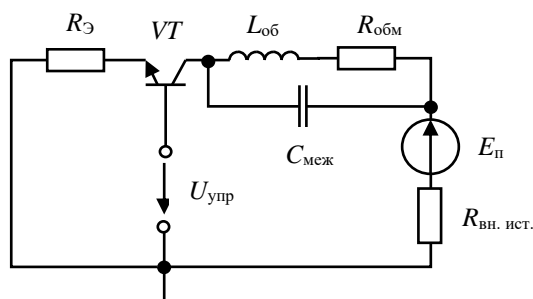


Рисунок 1 - Транзисторная схема управления шаговым двигателем

Управляется транзистор VT с помощью выходного управляющего напряжения микроконтроллера (напряжение  $U_{упр}$ ). При этом питание на обмотку шагового двигателя подается от отдельного внешнего источника питания ( $E_{п}$ ) с некоторым внутренним сопротивлением ( $R_{вн.ист.}$ ) в виде импульсов.

Рассмотрим переходной процесс в схеме управления шаговым двигателем в двух состояниях электронного ключа: открытое состояние (фронт) и закрытое состояние (спад). В открытом состоянии ключа можно получить следующее характеристическое уравнение:

$$p^2 + \left( \frac{R_{обм}}{L_{обм}} + \frac{1}{C_{меж}(R_{вн.ист.} + R_{э})} \right) p + \frac{R_{обм} + R_{вн.ист.} + R_{э}}{L_{обм} C_{меж}(R_{вн.ист.} + R_{э})} = 0.$$

На основании имеющихся данных о реальных параметрах шаговых двигателей, транзисторов и источников питания можно сделать вы вывод о маловероятном колебательном процессе.

В случае спада входного напряжения либо отрицательного входного импульса схема и характер переходного процесса должны измениться. Характеристическое уравнение запишется в виде:

$$p^2 + \frac{R_{обм}}{L_{обм}} p + \frac{1}{L_{обм} \cdot C_{меж}} = 0.$$

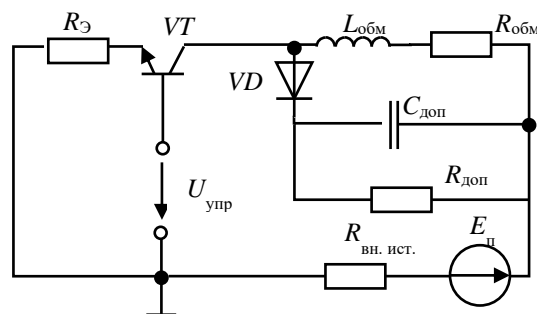
Уже для данного переходного процесса возникновение колебаний будет уже при следующих условиях:

$$\frac{4}{L_{обм} C_{меж}} > \left( \frac{R_{обм}}{L_{обм}} \right)^2.$$

Для реальных двигателей и управляющих систем данное условие практически всегда реализуемо. Следовательно, вовремя спада либо прихода отрицательного управляющего импульса может возникнуть колебательный переходной процесс, что может сказаться на устойчивости системы управления. При этом частоту собственных колебаний системы можно определить из следующего выражения:

$$f = \frac{\sqrt{\frac{1}{L_{обм} C_{меж}} - \left( \frac{R_{обм}}{2L_{обм}} \right)^2}}{2\pi}$$

Избежать срыва управления можно путем введения в управляющую схему дополнительных элементов: добавочных сопротивлений, конденсаторов, полупроводниковых диодов.



**Рисунок 2 - Схема управления шаговым двигателем с дополнительными элементами**

Для снижения влияния дополнительного конденсатора при фронте управляющих сигналов допустимо использование обратно

включенного шунтирующего диода, который будет закрыт в момент замыкания транзисторного ключа. При этом дополнительный резистор позволит создать контур разрядки для конденсатора.

Тогда в разомкнутом состоянии ключа собственную частоту можно определить:

$$f = \frac{\sqrt{\frac{1}{L_{\text{обм}}C_{\text{доп}}} - \left(\frac{R_{\text{обм}} + R_{\text{доп}}}{2L_{\text{обм}}}\right)^2}}{2\pi},$$

а при работе транзисторного ключа на замыкание:

$$f = \frac{\sqrt{\left(\frac{R_{\text{обм}}}{L_{\text{обм}}} + \frac{R_{\text{вн.ист.}} + R_{\text{доп}} + R_{\text{э}}}{C_{\text{доп}}R_{\text{доп}}(R_{\text{вн.ист.}} + R_{\text{э}})}\right)^2 - 4\left(\frac{R_{\text{обм}}(R_{\text{доп}} + R_{\text{вн.ист.}} + R_{\text{э}})}{L_{\text{обм}}C_{\text{доп}}R_{\text{доп}}(R_{\text{вн.ист.}} + R_{\text{э}})} + \frac{1}{L_{\text{обм}}C_{\text{доп}}}\right)}}{4\pi}.$$

Для изменения частоты и ухода от резонанса достаточно изменить дополнительные параметры.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анкуда, М. А. Замкнутая система позиционирования приводов рабочих механизмов 3D-принтера / М. А. Анкуда, С. Е. Жарский // Химическая технология и техника : тезисы докладов 82-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-14 февраля 2018 г. / Белорусский государственный технологический университет. - Минск : БГТУ, 2018. - С. 95.

2. Математическая модель шагового двигателя для системы управления привода 3D-принтера / М. А. Анкуда [и др.] // Нефтехимия – 2018: материалы I Международного научно-технического форума по химическим технологиям и по нефтепереработке, Минск, 27–30 ноября 2018 г. : в 2 ч. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2018. – Ч. 1. – С. 299-303.

## **ПОДДЕРЖАНИЕ СКОРОСТИ ВРАЩЕНИЯ ВАЛА ДПТ С ШИРОКИМ ИЗМЕНЕНИЕМ МОМЕНТА**

Испытания механических конструкций является неотъемлемой частью развития многих технологий производства деталей в различных отраслях промышленности. Особенно сейчас, когда широко внедряются композиционные конструкции, которые трудно просчитываются аналитическими методами. Необходимость испытаний в одних случаях обусловлена требованиями законодательства и сертификации, в других – элементом разработки и оптимизации. Испытания можно проводить на универсальных стендах, которые широко выпускаются для научных и заводских лабораторий производителями тензометрического оборудования. Они хорошо автоматизированы, современны, но не всегда позволяют достичь соответствия необходимых испытаний. Особенно в случае, когда испытания проводятся для потребительского товара, который производится на ограниченном количестве предприятий в мире.

Основной документ, которым руководствовались при разработке стенда по испытаниям механических характеристик лыж, являлся ГОСТ 30045-93. Следует отметить, что в мировой практике существуют различные подходы к тестированию лыж [1]. Авторы предлагают и другие подходы, отличные от выше указанного ГОСТ. Некоторые положения прописаны и в стандартах ISO [2, 3]. Анализ патентов показал, что большинство аспектов обеспечения качественно тестирования лыж, были решены в 80-х годах прошлого века. Проблемы производства решаются в рамках заводских лабораторий предприятий по выпуску лыжной продукции.

ГОСТ 30045-93 содержит описание рядов тестов, каждый из которых имеет свои особенности. Ввиду аппаратного ограничения при реализации силового теста было принято решение использовать актуатор. В зарубежной литературе под актуаторами понимают исполнительные устройства систем управления. Основой для выбора актуатора являлось необходимость линейного перемещения в диапазоне до 300 мм и усилия до 1000 кг. Кроме этого, по условиям испытания, следовало ограничить скорость перемещения рабочего органа. Поскольку основой для актуатора является двигатель постоянного тока, естественным решением для регулирования частоты является исполь-

зование широтно-импульсной модуляции питающего напряжения. В качестве силового регулятора может выступать силовое твердотельное реле или специализированный драйвер.

Общее управление станда построено на базе ПЛК Wago 750-881. Реле имеет лучшие условия сопряжения, однако присутствует ограничение по несущей частоте, и устройство будет работать на индуктивную нагрузку. Использование специализированного драйвера потребует решение вопроса сопряжения 24 вольтового выходного модуля ПЛК с 5 вольтовой цепью управления драйвера.

Конструкция станда не позволяет напрямую контролировать частоту оборотов. Однако схема предусматривает контроль линейного перемещения рабочего органа с помощью оптического датчика линейных перемещений. Для построения системы стабилизации необходимо в контроллере осуществлять процесс дифференцирования сигнала с датчика.

Момент сопротивления перемещению регулирующего органа имеет нелинейный характер (рис. 1). Можно выделить три стадии: перемещение до соприкосновения с поверхностью лыжи (I); участок пропорционального нарастания момента по отношению к координате (II) и резкое увеличение момента при достижении момента выпрямления (III).

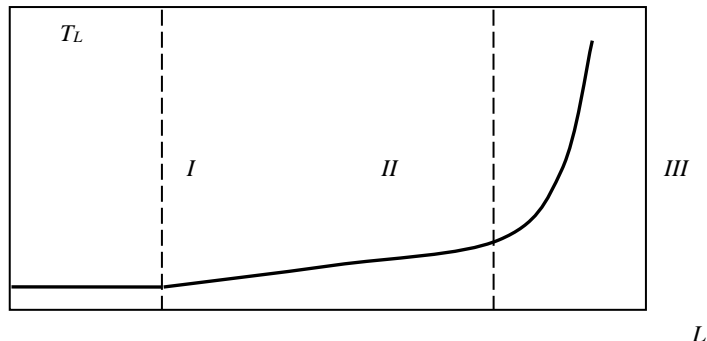


Рисунок 1 - Зависимость момента от перемещения

Исходя из уравнений для электрических и механических процессов

$$U = E + R_A I + L_A \frac{dI}{dt}; T - T_L = J \frac{d\omega}{dt} \quad (1)$$

где  $U$  — напряжение питания двигателя;  $E$  — противо-ЭДС индуцируемая в якоре;  $I$  — ток в якоре;  $R_A, L_A$  — сопротивление и индуктивность якоря двигателя;  $J, T$  и  $T_L$  — суммарный момент инерции, момент вращения и момент сопротивления движению, приведенные к валу двигателя;  $\omega$  — скорость вращения вала.

С целью обеспечения качественного поддержания скорости рабо-

чего органа в соответствии с требованиями выше указанного ГОСТ рациональным решением будет использование комбинированной системы управления (рис.2) [4], где  $W_C$  – компенсатор момента;  $W_T$  – датчик момента;  $R$  – регулятор скорости;  $W_{PWM}$  – широтно-импульсный преобразователь;  $U$  – сигнал управления;  $W_E$  – электрическая постоянная времени двигателя;  $K_T K_E$  – константы двигателя;  $W_M$  – механическая постоянная времени;  $W_L$  – динамика редуктора и преобразователя вращательного движения в поступательное;  $I_A$  – ток якоря;  $D$  – дифференциатор;  $W_x$  – датчик механического перемещения.

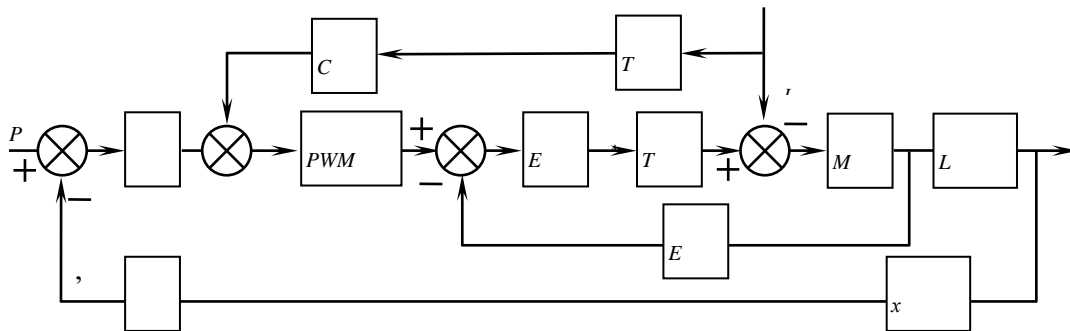


Рисунок 2 - Структура системы регулирования

Ввиду особенности объекта управления использование полной инвариантности по отношению к помехе не представляется возможным. Из-за этого придется ограничиться компенсацией в полосе спектра помехи.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Faturdo Orellana, R. Experimental Methods to Measure Mechanical Properties of Cross Country Skis: Load-displacement and Contact Surface <http://www.diva-portal.org/smash/record.jsf?pid=diva2%3A1031308&dswid=6548>
2. ISO 7138:2017 Cross-country skis — Determination of mass and location of balance point
3. ISO 7798:2017 Cross-country skis — Determination of fatigue indexes — Cyclic loading test
4. D. Hryniuk, I. Suhorukova, N. Oliferovich and I. Orobei, Complex tuning of the PID controller according to integral criteria, *2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream)*, Vilnius, 2018, pp. 1-4. doi: 10.1109/eStream.2018.8394117



УДК 681.527

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н. М. Олиферович, ассист.;  
И. Г. Сухорукова, ст. преп.; Д. В. Кузьмицкий, инж.  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ НАСТРОЕК ЦИФРОВОГО РЕГУЛЯТОРА ВЫСОКИХ ПОРЯДКОВ

В современных системах управления практически все алгоритмы реализуются в цифровом виде. В то же время, за редким исключением, при стабилизации технологических параметров используются аналоговые методы синтеза. При этом использование цифровых подходов позволяет получить некоторые преимущества, так как данные методы синтеза поддаются алгоритмизации в большей степени, а также лучше подходят при использовании цифровых средств управления. Одним из видов цифровых регуляторов являются deadbeat регуляторы. В [1] было показано, что данные виды регуляторов очень хорошо приспособлены для использования в условиях ограничения на управляющее воздействие. В этой же работе, в дополнение к [2], были получены расчетные формулы для растягивания переходного процесса на два и три такта.

Система управления deadbeat – это, в первую очередь, цифровая система управления. В данной статье рассмотрение синтеза производится на основании функции  $z$ -преобразования элементов систем управления. Общая структура системы управления показана на рисунке 1.

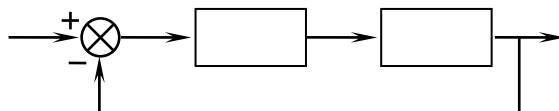


Рисунок 1 - Структура deadbeat регулятора:

$w$  – сигнал задания;  $e$  – сигнал ошибки;  $u$  – управляющее воздействие;  
 $y$  – выход системы

Полученные результаты нашли свое применение в разработке нового метода синтеза настроек ПИД-регулятора [3]. Метод был проверен для объектов с различной динамикой и на различные качества переходного процесса. Однако необходимо учитывать, что присутствуют определенные ограничения в применении метода, обусловленные теоретическими или экспериментальными методами при идентификации объектов управления, которые могут позволить получить различный порядок и структуру объекта управления. Несмотря на то, что с практической точки зрения, переданную функцию объекта управления

обычно ограничивают первым-вторым порядком с запаздыванием или без, легко столкнуться с повышением требований по расчетным формулам.

Так, при переходе в  $z$ -область передаточной функции

$$W(s) = \frac{m_0 + m_1 \exp(-\tau t)}{n_2 s^2 + n_1 s + 1}$$

мы получим пятый порядок, а для функции

$$W(s) = \frac{m_0 + m_1 \exp(-\tau t)}{n_3 s^3 + n_2 s^2 + n_1 s + 1}$$

седьмой порядок.

При получении расчетных формул использовался подход, который описан в [1-2]. Единственным отличием является минимизация преобразований при получении полных уравнений. Вывод проводился из условия равенства первых импульсов управления при изменении сигнала задания.

Для 4 тактов выражения для базового коэффициента  $q'_0$

$$q'_0 = \frac{1}{\sum_{i=1}^m b_i} - q_0(1 - a_2 - a_3 + 2a_2 a_1 - a_1 + a_1^2 - a_1^3);$$

для 5 тактов

$$q'_0 = q_0(1 - a_1 + a_1^2 - a_1^3 + a_1^4 - a_2 - a_3 - a_4 + 2a_1 a_2 + 2a_1 a_3 + a_2^2 - 3a_1^2 a_2) - \frac{1}{\sum_{i=1}^m b_i}$$

где  $a_1, a_2, \dots$  и  $b_1, b_2, \dots$  коэффициенты передаточной функции в  $z$ -области.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Deadbeat регулятор с прогнозируемым уровнем сигнала управления / Н. М. Олиферович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2018. - № 2 (212). - С. 89-95.
2. Isermann R. Digital Control Systems. 2nd edn. Springer, Berlin, 1989. 565 p.
3. Гринюк, Д. А. Метод настройки ПИД-регулятора через deadbeat-регулятор на различные интегральные критерии / Д. А. Гринюк, Н. М. Олиферович, И. Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2019. - № 2 (224). - С. 66-73.

УДК 681.515

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; И. Г. Сухорукова, ст. преп.,  
И. О. Оробей, доц., канд. техн. наук; П. Л. Липский, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **НЕЛИНЕЙНЫЕ РЕГУЛЯТОРЫ В КАСКАДНЫХ СИСТЕМАХ РЕГУЛИРОВАНИЯ**

При синтезе современных высококачественных систем автоматического управления широко используются различные типы линейных устройств регулирования – от наиболее простых универсальных пропорционально-интегрально-дифференциальных (ПИД) алгоритмов до модального управления, аналитического конструирования регуляторов и др. До недавнего времени нелинейные свойства системы рассматривались как нежелательные элементы, которые усложняют ее поведение и анализ. При наличии нелинейных свойств в объектах управления, которые не легко можно заменить на линеаризованные варианты, разработчикам систем управления приходится для каждого вида нелинейных систем разрабатывать особые подходы к синтезу систем управления. Тем не менее, исследования показали, что во многих случаях использование нелинейных законов управления может значительно улучшить параметры проектируемой системы [1–2]. Отдельно стоит упомянуть об удачных попытках использования при управлении технологическими процессами нечетких, нейронных и гибридных алгоритмов, которые, по сути, также являются нелинейными системами.

Анализ публикации в области нелинейных систем с использованием ПИД-регуляторов позволяет разделить на ряд отдельных направлений.

Обширный класс публикаций посвящен проблемам построения адаптивных схем поиска настроек ПИД регуляторов для управления промышленных объектов. Сюда можно отнести и ранее упомянутые нечеткие, нейронные и гибридные алгоритмы, которые в последнее время получили развитие в различных направлениях теории управления.

Одним из старых направлений исследования нелинейных систем является использование систем управления с переменной структурой. Имеется ряд публикаций как общего характера, так и применимых для ПИД-закона управления. Очень широкое распространение получили нелинейные компенсаторы для замкнутых контуров управления.

Отдельно стоит ряд публикаций по использованию нелинейных функций для устранения недостатков, которые присущи непосред-

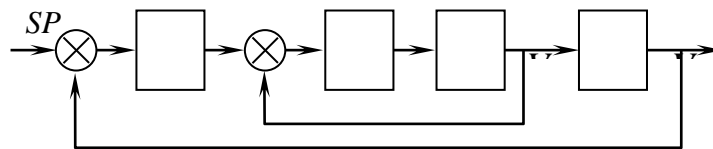
ственно ПИД-закону регулирования [1]. Авторы пытаются за счет подпора нелинейных функций ошибки или управляющего воздействия решить проблему улучшения качества переходного процесса, устранить интегральное насыщение, повысить запас устойчивости и т.д.

Поведение нелинейных систем сложно прогнозируется, особенно если в контуре наблюдается несколько нелинейностей. В [2] была показана эффективность использования функции

$$\mu = \text{sign}(e) \ln((1 + \alpha |e|) - (1 + \alpha)). \quad (1)$$

Она нашла удачное применение и для ПИД-регуляторов с двумя степенями свободы 2DoF [3-4].

Однако ПИД регуляторы используются и в более сложных системах регулирования. К таким можно отнести каскадные системы регулирования (в автоматизированном электроприводе их называют подчиненные). В самой простейшей каскадной системе регулирования используют два регулятора. Внешний регулятор предназначен для обеспечения качества и устойчивости системы регулирования, внутренний для обеспечения быстродействия. В качестве внешнего регулятора обычно используют ПИ- или ПИД-регуляторы, внутренний обычно П- иногда ПД- регулятор [5].



$SP$  – сигнал задания;  $e$  – сигнал ошибки;  $PV_1$  – вспомогательный сигнал  $PV_1$  – выходная переменная;  $W_{R1}$ ,  $W_{R2}$  – передаточные функции внутреннего (вспомогательного) и внешнего (основного) регулятора соответственно;  $W_{O1}$ ,  $W_{O2}$  – передаточные функции внутреннего и внешнего объекта соответственно

**Рисунок 1 - Структура каскадной системы автоматического регулирования (САР).**

Задача стояла проанализировать насколько использование нелинейных регуляторов целесообразно использовать для каскадных систем регулирования.

Наибольшее влияние на настройки регуляторов оказывает наличие транспортного запаздывания в свойствах объекта управления. По этой причине исследование проводилось для объектов с разной величиной запаздывания во внутреннем контуре.

В качестве критерия сравнения был выбран интегральный критерий

$$\int_0^{\infty} t^2 |e(t)| dt \rightarrow \min \quad (2)$$

хорошо зарекомендовавший в ряде предыдущих работ [1, 3, 5].

Большую трудность вызывает степень свободы настраиваемой системы. Поиск оптимальных настроек производился путем последовательной оптимизации то одного, то другого регулятора. Оптимизация настроек производилась путем численного моделирования в MatLab.

Результаты моделирования показали, что нелинейный ПИД-регулятор следует применять осторожно. Улучшение качества переходного процесса при отработке сигнала задания наблюдается только при использовании нелинейного ПИД-регулятора для внешнего контура. Использование статических нелинейных функций для внутреннего регулятора приводили к ухудшению качества системы.

Результаты использования нелинейного внешнего ПИД-регулятора с внутренним П-регулятором, при качественной настройке дают соизмеримый результат с использованием классического ПИД-регулятора с внутренним ПД-регулятором.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Сухорукова, И. Г. Применение в ПИД-законе регулирования нелинейных функций преобразования ошибки / И. Г. Сухорукова, Д. А. Гринюк, И. О. Оробей // Труды БГТУ. - Минск : БГТУ, 2013. - № 6 (162). - С. 95-98.
2. Hryniuk D., Suhorukova I., Orobei I. Non-linear PID controller and methods of its setting // 2017 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2017, pp. 1-4.
3. Hryniuk D. Complex tuning of the PID controller according to integral criteria. / D. Hryniuk, [at al.] 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2018, pp. 1-4.
4. Анализ эффективности ПИД-регуляторов с двумя степенями свободы с помощью интегральных критериев / Д. А. Гринюк [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2018. - № 2 (212). - С. 82-88.
5. Гринюк Д.А. Оптимизация каскадной системы регулирования для распределенный объектов на основе интегральных критериев. / Д.А. Гринюк И.О. Оробей, И.Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. — 2007. — Вып. XV. — С.97-100 .

УДК 681.515

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н. М. Олиферович, ассист.;  
И. Г. Сухорукова, ст. преп., В.А. Швейкус, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## НАСТРОЙКА ПИД-РЕГУЛЯТОРА ЧЕРЕЗ ЦИФРОВОЙ АПЕРИОДИЧЕСКИЙ РЕГУЛЯТОР

ПИД-регулятор продолжает оставаться одним из популярных решений для построения систем управления. Его универсальность для широкого класса объектов способствует широкому использованию как в технологических процессах в промышленности, так и в технических электронных системах. За время векового применения предложено множество решений по развитию классического метода построения ПИД-регулирования. Одновременно происходит и развитие методов настройки регуляторов данного типа. Основными методами настройки являются коэффициент усиления  $K$ , время интегрирования  $I$  и дифференцирования  $D$  передаточной функции регулятора

$$W_R(s) = K + \frac{1}{Is} + Ds. \quad (1)$$

В литературе предложено большое количество методов настройки. Среди них можно выделить два основных полюса. Один полюс – это обеспечение требуемого запаса по устойчивости, другой – обеспечение желаемого качества переходного процесса. Большинство наиболее популярных методик настройки ПИД-регулятора используют один из полюсов как отправную точку, а затем, по необходимости, обеспечивают компромисс в отношении другого полюса.

В [1] предложено осуществить настройку ПИД-регулятора через *deadbeat* (в русскоязычной литературе встречаются различные варианты перевода: апериодический, компенсационный и т.д.). Однако были отмечены ограничения этого подхода. Этот метод прямого проектирования для дискретных ПИД-регуляторов может представлять интерес для следующих случаев:

1. Применение самонастраивающегося управления для уникальной настройки параметров ПИД-контроллеров.

2. Определение подходящих начальных значений для оптимизации числовых параметров.

Для нахождения коэффициентов  $K$ ,  $I$ ,  $D$  можно воспользоваться прямой аппроксимацией передаточной функции *deadbeat* регулятором ПИД регулятора. Построение переходной характеристики цифрового регулятора по его передаточной функции

$$W_{DB}(z) = \frac{p_1 z^{-1} + p_2 z^{-2} + \dots + p_m z^{-m}}{q_0 + q_1 z^{-1} + \dots + q_m z^{-m}} \quad (2)$$

не требует решения дифференциального уравнения. В (2)  $z$  – переменная  $z$ -преобразования  $z = \exp(T_0 s)$ ;  $T_0$  – время квантования;  $m$  – порядок полинома. Значения на каждом такте может быть найдено путем простейших арифметических операций [2-3]. Особенно если учитывать, что значение на входе всегда равно 1.

После построения переходной характеристики deadbeat на количестве тактов, когда градиент приращения становится постоянным можно взять два соседних значения управления и вычислить время интегрирования.

$$I = \frac{u(k+1) - u(k)}{T_0}, \quad (3)$$

где  $k$  – дискретные отсчеты  $k = t/T_0 = 0, 1, 2, \dots$ ;  $t$  – время.

Коэффициент усиления вычисляется как

$$K = u(k) - I k T_0. \quad (4)$$

Время дифференцирования зависит от формы записи регулятора. Для идеального регулятора формула следующая

$$D = q_0 - K. \quad (5)$$

Для вариации настроек можно воспользоваться изменением времени  $T_0$  и величины первичного управляющего воздействия на различном количестве тактов  $N$ . В качестве критерия выбора можно использовать различные интегральные критерии. При этом полученные настройки ПИД-регулятора не требуют обязательного использования simple time, который использовался для синтеза deadbeat (DBC).

Для объектов с различными динамическими характеристиками произведено исследование и сравнение.

Качество настройки будем оценивать с помощью интегральных критериев:

$$J_1 = \int_0^{tf} e(t)^2 dt \rightarrow \min; \quad J_2 = \int_0^{tf} t^2 |e(t)| dt \rightarrow \min;$$

$$J_3 = \int_0^{tf} u(t)^2 dt \rightarrow \min; \quad J_4 = \int_0^{tf} (0,5e(t)^2 + 0,5u(t)^2) dt \rightarrow \min,$$

где  $e(t)$  – отклонение выхода сигнала задания;  $u(t)$  – сигнал управления на выходе регулятора;  $tf$  – время моделирования.

Минимальное значение классического интегрального критерия  $J_1$  наблюдается при  $N = 0$  [4-5]. Расположение минимума находится в большой зависимости от величины запаздывания. В этом случае минимум находится близко к зоне неустойчивых значений настройки.

Влияние времени квантования на настройки достаточно незначительно. В данном методе настройки  $J1$  может быть использован только как дополнительный фактор при комплексном рассмотрении.

$J2$  имеет более сильный минимум в сравнении с  $J1$ . По этому критерию DBC на порядок превосходит ПИД при наличии запаздывания. Минимальное значение  $J2$  наблюдается при  $N = 3$ .

Минимальное значение  $J3$  наблюдается также при  $N = 3$ . Для его представления, как и для  $J3$ , также использована логарифмическая шкала. Критерий  $J3$  имеет сравнимые значения для ПИД и DBC.

Соотношения между значениями ПИД и DBC для последнего интегрального критерия существенно разнятся только при малых значениях  $T0$ . По мере увеличения  $T0$  в исследуемом диапазоне они начинают сближаться. В области малых значений  $J4$  для ПИД значительно ниже, чем для DBC.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Isermann R. Digital Control Systems. Springer-Verlag. 1989, 565 p.
2. Increasing the robustness of the digital controller / N. Oliferovich. [et al.] // 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2018, pp. 1-6.
3. Deadbeat регулятор с прогнозируемым уровнем сигнала управления / Н. М. Олиферович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2018. - № 2 (212). - С. 89-95.
4. Гринюк, Д. А. Метод настройки ПИД-регулятора через deadbeat-регулятор на различные интегральные критерии / Д. А. Гринюк [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2019. - № 2 (224). - С. 66-73.
5. Hryniuk D. Approximation PID-Controllers Through Deadbeat Controller and its Tuning / D. Hryniuk, [et al.] // 2019 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, Lithuania, 2019, pp. 1-6.



## **ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАШИННОГО ЗРЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ В ПРОМЫШЛЕННОЙ АВТОМАТИЗАЦИИ**

Задачи машинного зрения на любом производстве для систем контроля качества продукта. В целом, в задачу входит получение цифрового изображения, обработка изображения с целью выделения значимой информации на изображении и математический анализ полученных данных для решения поставленных задач.

Важным элементом контроля качества является визуальный контроль продукта. Разнообразие форм предполагает большое количество методов контроля.

Например, самые очевидные из них:

- отсутствие посторонних включений в растворах (ворс, частицы, мутность и т. д.);
- форма и состояние поверхности продукта;
- целостность (разрушение, трещины, сколы, царапины и т. д.).

Три основные группы устройств систем визуального контроля: оптический датчик на базе LED или лазера; видеодатчик; система машинного зрения и смарт-камера.

Рассмотрим классическую задачу контроля качества укупорки навинчивающейся крышкой флаконов с жидкостью.

Самое простое решение — установка оптического датчика, с отражателем или без, для контроля высоты флакона. Если крышка не докручена, высота флакона больше номинальной и при проверке такого продукта датчик выдаст сигнал на отбраковку.

Недостатки данного решения очевидны: если крышки нет вовсе, продукт будет признан годным. Оптические датчики выпускают практически все производители базовой автоматике.

Второй уровень решения — установка видеодатчика. Это более сложное устройство, имеющее в своем составе все базовые элементы системы машинного зрения: камера, вычислитель, оптика, подсветка. Теперь на основании полученного изображения мы можем оценить наличие крышки, ее положение, иногда форму — словом, решение о дефектации принимается на основе оценки гораздо большего количества параметров и будет более достоверным. Однако стоимость такого датчика существенно выше, а настройка требует определенных навыков. Тем не менее видеодатчики получают все большее распространение.

ние благодаря разумному соотношению цены и функциональности в реализации стандартных задач. Популярные производители подобных устройств — Sick, Omron, Cognex и другие компании.

Самое универсальное и многофункциональное решение — системы на базе машинного зрения и смарт-камеры, как одна из разновидностей. К особенностям этого уровня устройств относится гибкость в выборе отдельных компонентов и мощность среды программирования или конфигурирования задач визуального контроля. Любая из этих систем содержит уже упомянутые базовые элементы: камеру, оптику, свет, вычислитель и систему программирования/ конфигурирования. Есть различия в возможности выбора и конструктивном исполнении. Прежде всего, необходимо выделить класс устройств «все-в-одном» — смарткамеры.

#### Смарт-камеры

Все компоненты располагаются в компактном, часто защищенном корпусе, что в значительной степени облегчает монтаж такого устройства на производственной линии. Преимущества смарт-камеры: компактность (камера, свет и компьютер в одном корпусе); удобное средство создания (конфигурации) программного обеспечения; низкая стоимость.

Недостатки: небольшие возможности выбора типа матрицы/камеры, подсветки, оптики; ограниченная вычислительная мощность встроенного процессора; невозможность создания многокамерных систем; устаревшие технологии (камеры, вычислители).

#### Системы машинного зрения

Этих недостатков лишены системы машинного зрения, построенные из дискретных компонентов. То есть камера или несколько камер, оптика, подсветка, часто несколько ее вариантов, вычислитель подбираются оптимальным образом, исходя из требований конкретной задачи и наилучшего технического решения, основанного на последних технологиях. Очевидно, что достоверность и надежность системы визуального контроля обусловлена качеством получаемых изображений. Поэтому оптимальный выбор всех компонентов подсистемы захвата изображения — критически важная составляющая создания эффективной системы контроля.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАТЧИКОВ ВЛАЖНОСТИ В УПРАВЛЕНИИ ПРОЦЕССАМИ ХЛАДОСНАБЖЕНИЯ**

Основной задачей автоматизированной системы управления процессами хладоснабжения является обеспечение сохранности и обеспечение климатических условий, препятствующие микробному обсеменению и усушке продукции при минимальных затратах энергетических ресурсов.

Основными требованиями в пищевой, химической, фармацевтической и других отраслях промышленности является поддержание точных температурно-влажностных режимов при заморозке и холодном хранении продукции. Переувлажнение воздуха, особенно при определенном уровне температуры воздуха, ведет к образованию конденсата на стенах или поверхностях оборудования, промоканию бумажной упаковки (порча презентабельного вида товара), образованию грязи на полу (антисанитарные условия). Чтобы продукция за время хранения не потеряла качество и товарный вид, в камерах необходимо поддерживать строго определенные температуру, относительную влажность и скорость движения воздуха.

Для компенсации недостатка влаги в воздухе, пар подмешивается в поток циркулирующего воздуха через отрезки перфорированных труб, устанавливаемых после воздухоохладителя. Во избежание конденсации пара в паропроводе последний в пределах холодильной камеры теплоизолируется. Для предотвращения конденсации рабочего пара непосредственно в трубопроводе применяется слегка перегретый пар. В случае, когда в помещениях уровень влажности высокий, на воздухоохладителях происходит переключение с режима охлаждения на режим сушки воздуха, который основан на методе конденсации водяных паров, содержащихся в воздухе, при охлаждении его ниже точки росы.

С учетом вышесказанного, необходимо иметь информацию о влажностных режимах и использовать ее в автоматизированной системе управления процессом хладоснабжения в отделениях упаковки и отгрузки пищевых производств. Данное положение реализуется на основе использования комбинированных датчиков влажности. В работе рассмотрены основные особенности их установки и эксплуатации.

В. Ю. Козловский, магистрант;  
В. В. Сорока, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ FUZZY-РЕГУЛЯТОРОВ ПРИ УПРАВЛЕНИИ БЕСПИЛОТНЫХ АВТОМОБИЛЕЙ**

Век начался с производства нескольких сотен автомобилей в год и закончился с более чем 50 миллионов единиц, произведенных для глобального потребления ежегодно. К сожалению, наряду с экспоненциальным ростом использования транспортных средств, число несчастных случаев, приводящих к гибели людей и серьезным травмам и инвалидностям показали резкое увеличение. Дорожно-транспортные происшествия являются основным источником инвалидности и смертности во всем мире. Каждый год 1,2 миллиона человек умирают и до 50 миллионов человек получают ранения с 2,2% от общего числа смертей. Помимо ДТП возникает ряд проблем наряду с быстрым ростом автомобилей; в качестве примера пробки на дорогах также являются проблемой во всем мире, эта проблема в основном связана с навыками вождения человека, которые включают в себя: время реакции, задержки и ошибки могут повлиять на трафик и вызывать несчастные случаи. Еще одна важная проблема связана со здоровьем, последствия связанные с дополнительными расходами топлива и загрязнением воздуха. Автомобили вносят более половины выбросов окиси углерода и оксидов азота, и почти 25% углеводородов. Поскольку города продолжают расти, а население увеличивается, будет генерироваться больше трафика, что имеет широкий спектр неблагоприятных воздействий. Не имея надлежащей транспортной системы, люди столкнутся с множеством проблем, касающихся их безопасности, времени, денег, и здоровья. Потребность в более надежном, эффективном и безопасном транспортном средстве очевидны. Лучшее решение — это создание эффективных беспилотных транспортных систем.

В этой работе введена система эмуляции, автомобиль будет полностью контролироваться с помощью контроллера нечеткой логики (FLC) и технического зрения в том числе искусственного интеллекта и технологии обработки изображений. Предлагаемая система будет успешно и эффективно выполнять все функции водителя автомобиля, включая регулирование скорости, обратный ход и рулевое управление. В дополнение к этому, автономная система предоставляет различные услуги для потребителей, такие как парковка, адаптивный

круиз-контроль (ACC), предупреждение о слепых зонах (BSW), изменение полосы движения и определение маршрута, система удержания полосы движения (LKA). К тому же, это приведет к более безопасным, приятным и менее напряженным вождению. Эта система будет смоделирована в MATLAB с использованием программной среды Fuzzy Logic Toolbox.

Предлагаемая система управления состоит из следующих основных элементов для максимально эффективного выполнения всех задач при вождении:

- 1) Блок управления нечеткой логикой;
- 2) ИИ и компьютерное зрение.



Рисунок 1 – Системно-блочная диаграмма

### Блок управления нечеткой логикой:

Из-за сложности и нелинейности автономного управления автомобилем, очень сложно спроектировать контроллер с использованием классических методов, в то время как эффективные параметры и входы автономной машины неизвестны. С другой стороны, хорошо известно, что методы нечеткой логики применимы и способны лингвистически описывать сложные системы, и это может использоваться для формулирования и перевода лингвистически выраженного человеческого опыта для соответствующих эффективных стратегий автоматического управления. В этой работе блок FLC предназначен для выполнения большинства функций автономной системы управления автомобилем: торможение, скорость и рулевое управление. Блок FLC разделен на три подсистемы, как показано на рисунке. 2:

- Подсистема автоматического торможения.
- Подсистема регулирования скорости.
- Подсистема рулевого управления

Это разделение сделано для двух основных целей:

- Упростить моделирование и тестирования; получить более четкий и точный ответ на производительность любой отдельной подсистемы, и для всей системы в целом.
- В маркетинговых целях; разделение дает нам диапазон гибкости при изменении дизайна; каждая из подсистем может быть изготовлен как автономная система.

### 1 - Подсистема автоматического торможения:

Автоматическое торможение — это технология для беспилотных автомобилей чтобы определить и предотвратить возможное столкновение с человеком, препятствием, или чтобы избежать опасности, такой как высокоскоростной подъезд к знаку остановки. Группа датчиков используется для определения других транспортных средств или препятствий, включая: RADAR, LIDAR (обнаружение света и определение дальности), видеокамеры. Наиболее эффективные параметры контроля тормозного усилия:

- Скорость машины: (0 - 60) км.
- Расстояние от препятствий: (0 - 10) м.

Скорость и безопасное расстояние должны быть выбраны в соответствии правилам дорожного движения и дорожного управления. В этой работе, мы использовали диапазон скоростей (0-60) км/ч, и (0-10) метров как безопасное расстояния между автомобилями.



Рисунок 2 – Устройство fuzzy-контроллера

### 2 - Подсистема регулирования скорости:

Скорость – самая важная и сложная задача, которая контролируется

ется во время вождения; потому что она зависит от многих факторов и параметров. Система контроля скорости — это система, которая автоматически контролирует скорость автомобиля, и эффективные параметры делятся на три подгруппы:

**А - Условия окружающей среды:**

1. Количество осадков: (0 - 200) мм.
2. Скорость ветра: (0 - 150) км / ч.
3. Температура: (-30 - 55)°С.

**В - Состояние автомобиля:**

1. Состояние шин: (0 - 25) фунтов на квадратный дюйм.
2. Вес (авто + пассажиры): (1870 - 1500) кг.
3. Обогрев двигателя: (-25 - 65)°С.

Выбор диапазона параметра «Условия для автомобиля» зависит от вида автомобиля. В этой работе мы выбрали автомобиль-седан в качестве модели.

**С - состояние дороги.**

Все эти три фактора имеют шкалу от 0 до 10 начиная с плохого состояния / статуса (0) и лучшего состояния / состояние (10). Также автомобиль и условия окружающей среды зависят от группы факторов;

**З - Подсистема рулевого управления:**

Цель системы рулевого управления – отслеживать траекторию, с помощью ИИ и навигационных элементов. Для управления рулем мы можем определить два параметра:

А - Угловое смещение: (-180 –180) градусов.

• Отрицательный знак означает левое вращение, а положительный знак означает вращение вправо.

Б - Продольный сдвиг: (-1 – 1) м.

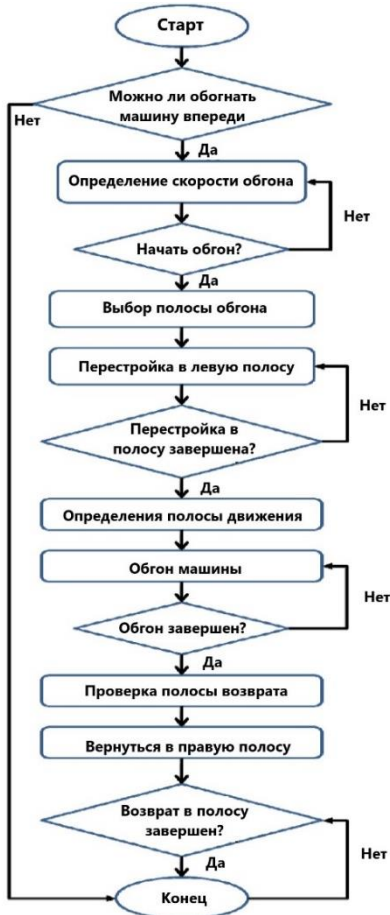
• Отрицательный знак означает левое смещение, а положительный знак означает правое смещение.

**Б - ИИ и компьютерное зрение:**

Блок искусственного интеллекта в нашей работе отвечает за подражание человеческому поведению мышления (принятие решения) специально для имитации последовательных и пересекающихся решений. Связанный с другими подсистемами для выполнения определенных работ или таких функции, обгон и обратный ход. Компьютерное зрение также описывают как предприятие автоматизаций и интеграций широкого спектра процессов и представления для восприятия видения, и это представляет собой ядро технология автоматического анализа изображений, которая используется во многих областях. Компьютерное зрение связано с теорией искусственных систем,

извлекающие информацию из изображений. Данные изображения могут принимать различные формы, такие как видеопоследовательности, просмотра с нескольких камер. Обгон и обратный ход являются наиболее важными процессами, которые выполняются ИИ блоком. Алгоритмы блок-схемы для этих задач показаны на рисунке 3 и рисунке 4.

- Задний ход:



Обгон:

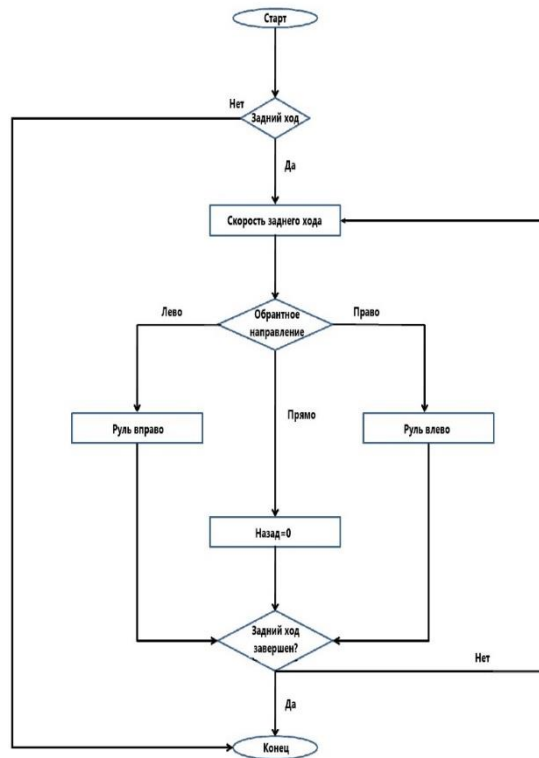


Рисунок 3 – Алгоритм обгона (левый) и заднего хода (правый) автомобиля



В. А. Стаблецкий, магистрант;  
 Д. С. Карпович, доц., канд. техн. наук;  
 (БГТУ, г. Минск)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТНОГО СЛУЧАЯ ИНТЕРВАЛЬНОЙ СХОДИМОСТИ

Коэффициенты в передаточной функции, которые представлены интервальными величинами, характеризуют неопределённость входных данных, эти данные зачастую могут меняться (произошёл механический износ системы управления, изменение внутренних свойств системы управления во время эксплуатации и др.).

Рассмотрим вариант, при котором система уравнений имеет нормальную форму Коши и объект управления описывается уравнением вида:

$$\frac{dX(t)}{dt} = AX(t), \quad (1)$$

где  $X(t)$  —  $n$ -мерный вектор состояния,  $A$  —  $n \times n$  - матрица коэффициентов системы.

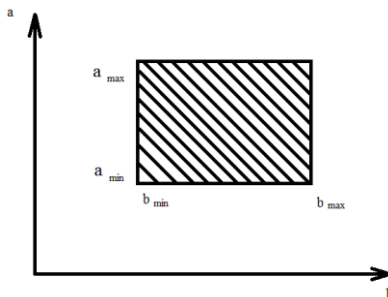
Устойчивость системы может быть исследована с помощью корней характеристического уравнения, также известно, что система является асимптотически устойчивой, если все корни данного уравнения (2) находятся в левой полуплоскости комплексных корней, имеющие отрицательные вещественные составляющие или отрицательные значения.

$$a_n \cdot \lambda^n + a_{n-1} \cdot \lambda^{n-1} + \dots + a_1 \cdot \lambda + a_0 = 0 \quad (2)$$

Устойчивость системы определялась с помощью критерия Гурвица, при котором составлялась матрица из коэффициентов характеристического уравнения.

Оценка устойчивости полинома с интервальными коэффициентами по методике Харитоновна основана на построении четырёх полиномов с граничными значениями коэффициентов. При этом наличие только отрицательных корней или вещественных частей комплексных корней каждого из полиномов является необходимым и достаточным условием устойчивости интервальной системы.

$$\begin{cases} a_{\min} < a_{\max} \\ b_{\min} < b_{\max} \end{cases} \quad (3)$$



**Рисунок 1 – графическое представление интервальной сходимости по Харитонову**

Возьмём передаточную функцию вида:

$$W_{об} = \frac{K_p}{T_2 \cdot s^2 + T_1 \cdot s + 1}, \quad (4)$$

где  $K_p = 4,0963$ ,  $T_2 = 310,5114$ ,  $T_1 = 2132,9456$ .

Были получены коэффициенты характеристического уравнения:  
 $a_{\min} = 0,0000134$ ,  $a_{\max} = 589,9774$ ,  $b_{\min} = 0,0000881$ ,  $b_{\max} = 4052,6$ .

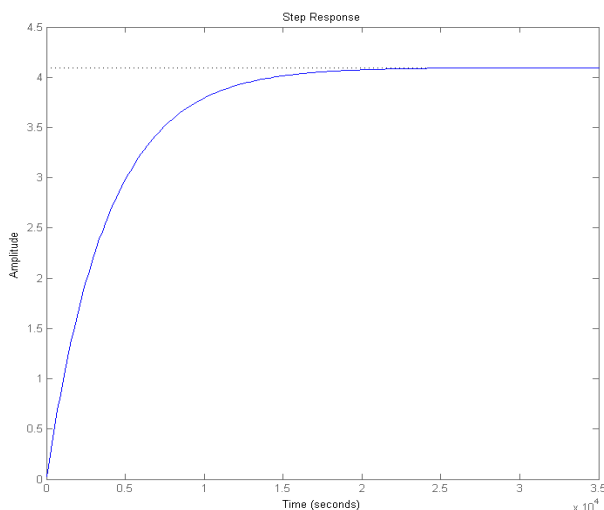
Передаточная функция устойчивой системы имеет вид:

$$W_{об} = \frac{4,0963}{558,9 \cdot s^2 + 3839,3 \cdot s + 1} \quad (5)$$

Матрица Гурвица имеет вид:

$$G = \begin{bmatrix} 3839,3 & 0 \\ 558,9 & 1 \end{bmatrix} \quad (6)$$

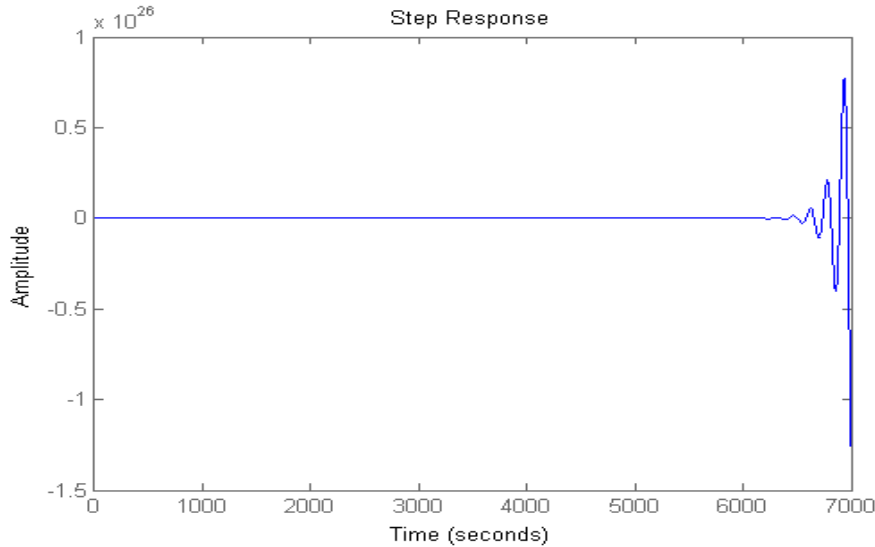
Система по критерию Гурвица устойчива, а график переходного процесса представлен на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Переходной процесс с найденными коэффициентами**

Если выйти за пределы допустимых коэффициентов, то система окажется неустойчивой. Если взять коэффициент  $b_{\min} = -9,9$  система

будет неустойчива по критерию Гурвица. График переходного процесса представлен на рисунке 3.



**Рисунок 3 – Переходной процесс с коэффициентом лежащим за пределами допустимых значений**

Интервальную сходимость по Харитонову можно использовать и в пространстве состояний.

Матрицы передаточной функции будут иметь вид:

$$A = \begin{bmatrix} -6,8691 & -0,0515 \\ 0,0625 & 0 \end{bmatrix} B = \begin{bmatrix} 0,5 \\ 0 \end{bmatrix} C = [0 \quad 0,4221] \quad (7)$$

Граничные матрицы при которых система всё ещё устойчива имеют вид:

$$A_{\max} = \begin{bmatrix} -0,687 & -0,05 \\ 0,0625 & 0 \end{bmatrix} A_{\min} = \begin{bmatrix} -13,0512 & -0,00979 \\ 0,0625 & 0 \end{bmatrix} \quad (8)$$

Передаточная функция устойчивой системы имеет вид:

$$W_{об} = \frac{6,6988}{507,936 \cdot s^2 + 1457,3 \cdot s + 1} \quad (9)$$

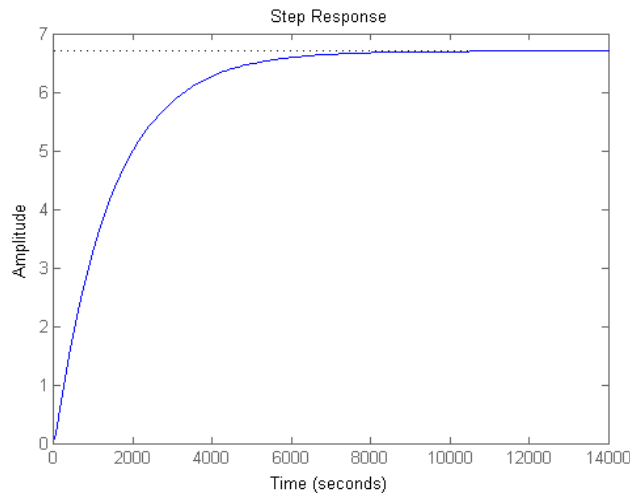
Матрицы передаточной функции будут иметь вид:

$$A = \begin{bmatrix} -2,8691 & -0,0315 \\ 0,0625 & 0 \end{bmatrix} B = \begin{bmatrix} 0,5 \\ 0 \end{bmatrix} C = [0 \quad 0,4221] \quad (10)$$

Матрица Гурвица имеет вид:

$$G = \begin{bmatrix} 1457,3 & 0 \\ 507,936 & 1 \end{bmatrix} \quad (11)$$

График переходного процесса можно увидеть на рисунке 4.



**Рисунок 4 – График переходного процесса устойчивой системы**

Передаточная функция неустойчивой системы имеет вид:

$$W_{об} = \frac{0,037}{-2,8229 \cdot s^2 + 2132,9 \cdot s + 1} \quad (12)$$

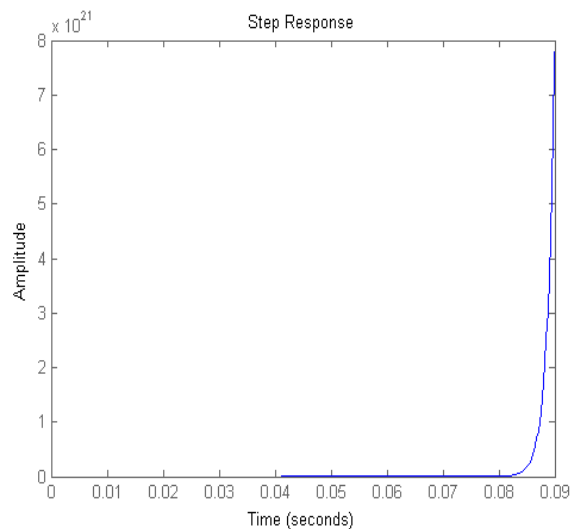
Матрицы передаточной функции будут иметь вид:

$$A = \begin{bmatrix} 755,597 & 5,6680 \\ 0,0625 & 0 \end{bmatrix} \quad B = \begin{bmatrix} 0,5 \\ 0 \end{bmatrix} \quad C = [0 \quad 0,4221] \quad (13)$$

Матрица Гурвица имеет вид:

$$G = \begin{bmatrix} 2132,9 & 0 \\ -2,8229 & 1 \end{bmatrix} \quad (14)$$

График переходного процесса можно увидеть на рисунке 4.



**Рисунок 5 – График переходного процесса неустойчивой системы**

Метод интервальной сходимости по Харитонову в частном случае был проверен и подтверждён, а также проверена возможность использования данного метода в пространстве состояний.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛОВЫХ ЭЛЕМЕНТОВ АВТОМАТИКИ КАК РАСПРЕДЕЛЕННЫХ ТЕПЛОВЫХ ОБЪЕКТОВ

Большинство элементов электро-пневмоавтоматики в результате перемещения и трения имеют локальные градиенты температур в нескольких точках одного элемента. Это приводит к механическим изменениям по размеру движущихся элементов и, как правило, к увеличенному трению в местах изменения размеров элементов, а это, в свою очередь, приводит к увеличению износа и уменьшению срока службы достаточно дорогих (обработанных по высшему классу чистоты поверхности) элементов.

Работа посвящена определению мест повышенного износа в результате перегрева участков элементов пневмоавтоматики и установлению оптимальных режимов работы. Это необходимо для определения минимального износа, увеличения надежности (до выхода из строя) и срока службы.

В работе был исследован пневмокомпрессор Patriot W024-160 предназначенный для питания пневматических магистралей с максимальным давлением 0,6 МПа. Для определения оптимального режима работы компрессора и регулировки его автоматики (пределы давлений) была произведена тепловизионная съемка цилиндров компрессора в процессе работы в различных режимах.

В результате были получены теплограммы поверхности цилиндров компрессора по достижению максимальной равновесной температуры 75,4°C. Съемка велась через каждые 10 секунд. Результаты изменения температуры и ее распределения в головке цилиндров компрессора обрабатывались с помощью программного обеспечения Testo IRSoft. Были получены: теплограммы, гистограммы и профили распределения температурных полей;

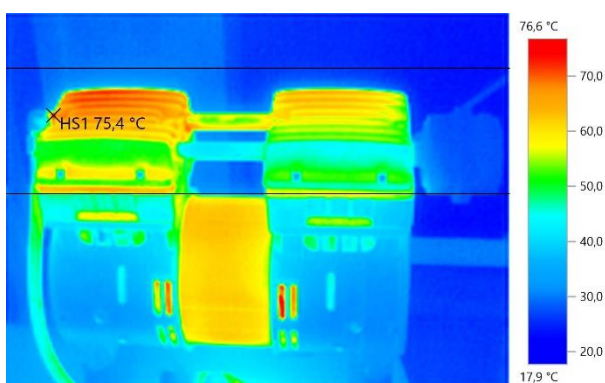
Опыты проводились в нескольких режимах работы компрессора:

- 1) в непрерывном режиме до достижения максимальной равновесной температуры 75,4 °С;
- 2) в автоматически управляемом режиме с уставками выходного давления 0,3 МПа, 0,4 МПа, 0,6 МПа.

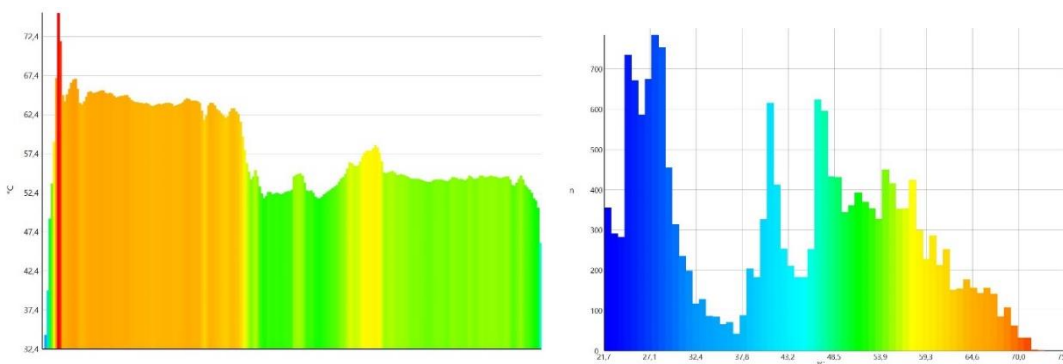
Примеры полученных теплограмм распределения температуры в головке компрессора, а также профиль температуры и гистограмма приведены на рисунках 1, 2 и 3.



**Рисунок 1 – Внешний вид компрессора**



**Рисунок 1 – Теплограмма распределения температурного поля компрессора**



**Рисунок 2 – Профиль и гистограмма распределения температурного поля**

Как правило, в промышленных компрессорах  $K_{ви}$  (коэффициент внутрисменного использования) компрессора находится в пределах от 0,15 до 0,75. При проведении опытов  $K_{ви}$  был равен  $K_{ви}=0,33$ .

Анализ полученных данных позволит установить оптимальный, с точки зрения минимизации износа элементов, и наиболее щадящий режим работы компрессора.

УДК 621.317

О.Г. Барашко, доц, канд. техн. наук; В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;  
Д.С. Карпович, канд. техн. наук; В.Ю. Козловский магистрант  
(БГТУ, г. Минск)

## **МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ ЛАБОРАТОРНЫЙ СТЕНД НА ОСНОВЕ МИКРОЭВМ ARDUINO MEGA ДЛЯ ОБУЧЕНИЯ СТУДЕНТОВ**

Обучение студентов основам программирования требует закрепления теории на практике. Использование возможностей однокристальных микроконтроллеров семейства Arduino позволяет закрепить полученные знания на лекциях

Стенд построен на базе двух плат Arduino MEGA2560, что в сочетании с другими компонентами (датчики Холла, влажности, температуры, наличия пламени, звука, модули реле, графический дисплей, кнопки энкодеры и др.), позволяет осуществить реализацию лабораторных и практических занятий в области конструирования электронных устройств, прикладного программирования, робототехники и макетирования электронных сенсорных устройств.

Использование коммуникационных возможностей Arduino MEGA2560 позволяет организовать работу двух плат в режиме «ведущий-ведомый» по интерфейсу RS232, осуществлять управление, используя возможности ИК приемника и передатчика. Модули, используемые для индикации, записи и контроля используют интерфейсные стандарты I2C и SPI, что при проведении лабораторных занятий по дисциплинам «цифровые технические сети и средства связи» а также «основы электроники и цифровой передачи данных» позволяет реализовать на практике полученные знания.

При проведении лабораторных занятий по дисциплине «интеллектуальные сенсорные устройства» имеется возможность самостоятельной реализации измерительных устройств из набора датчиков и измерительных устройств. Использование макетных плат быстрого монтажа позволяет получить прототипы устройств без использования пайки, что существенно экономит время. Среда программирования Arduino IDE является открытой, не требует покупки лицензии и использует для написания программ язык Си. Изучение основ программирования, получение практических навыков реализации сенсорных устройств, использование современных интерфейсов обмена информации позволит повысить компетенции будущих специалистов в области автоматизации.

И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук;  
В. В. Сарока, доц., канд. техн. наук; М.А. Анкуда, ассист. (БГТУ, г. Минск)

### ПРЕЦИЗИОННЫЙ ИЗМЕРИТЕЛЬ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА ЭФФЕКТЕ ХОЛЛА

В настоящее время магнитометры на основе датчиков Холла (д.Х.) широко применяются для прецизионного измерения индукции магнитного поля. Однако при разработке электромагнитных расходомеров, радиоспектрометров, исследовании магнитных свойств веществ и т.д. требуется измерение с относительной погрешностью до 1% индукции низкочастотных (до 100 Гц) магнитных полей, амплитуда которых может изменяться в диапазоне  $5 \cdot 10^{-5} - 1$  Тл. Такая чувствительность не обеспечивается известными схмотехническими решениями. В этом случае необходимо принимать меры по уменьшению влияния синфазного сигнала, создаваемого управляющим током д.Х., а также температурных дрейфов преобразователя и схемы.

Разработанный измеритель индукции на переменном токе работает в диапазоне полей  $5 \cdot 10^{-5} - 1$  Тл с контурами подавления синфазного сигнала и термостабилизации. Первичным преобразователем устройства является GaAs д.Х. ПХЭ 602.118В, имеющий следующие характеристики: размеры -  $3 \cdot 3 \cdot 0.6$  мм; входное и выходное сопротивления  $R_{ВХ} = 2.6$  Ом и  $R_{ВЫХ} = 3.9$  Ом; магнитная чувствительность  $S = 0.045$  В/Тл при номинальном управляющем токе  $I_y = 0.1$  А; остаточное напряжение  $3 \cdot 10^{-6}$  В; температурные коэффициенты э.д.с. Холла и остаточного напряжения  $K_{ЭДС} = 0.0006$  %/К и  $K_T = 4 \cdot 10^{-8}$  В/К; нелинейность 0.12%; диапазон рабочих температур 1.5–373 К; верхний предел индукции 15 Тл.

Магнитометр работает следующим образом. Генератор формирует симметричные прямоугольные импульсы частотой  $10^3$  Гц. и управляет коммутатором, вырабатывающим импульсы задающего напряжения  $\pm 2.5$  В частотой  $10^3$  Гц для источника тока. Контур источника тока включает датчик тока с дифференциальным усилителем и пропорциональный регулятор с усилителем мощности. Через д.Х. проходят импульсы тока  $\pm I_y$  с частотой  $10^3$  Гц. Нестабильность их амплитуды, определяемая температурными коэффициентами сопротивления (т.к.с.) и напряжения, не превышает 0.05% на 50 °С.



Усилитель переменной составляющей э. д. с. Холла состоит из дифференциального измерительного и выходного усилителей.

Погрешности аналоговой части обусловлены суммарной нелинейностью, синфазным сигналом, температурными дрейфами и погрешностями калибровки. Нелинейность статической характеристики определяется параметрами д. Х. и тракта усиления. Она не превышает 0.2% в диапазоне  $5 \cdot 10^{-5}$ –1 Тл и может быть уменьшена на порядок при калибровке. Температурные погрешности обусловлены дрейфами напряжений смещения, входных токов и  $K_T$  д. Х., а также  $K_{ЭДС}$  и дрейфами коэффициентов усиления.

Применение схемы на переменном токе с синхронным детектированием позволяет подавить температурные дрейфы напряжений смещения, входных токов. Дальнейшее подавление температурных погрешностей обеспечивает система термостабилизации д. Х. и электронного блока. Ее термодатчиком является сам датчик Холла. Датчик находится в тепловом контакте с корпусом аналогового блока. Тепловое сопротивление между корпусом и внешней средой увеличено с помощью теплоизоляции, что обеспечивает разницу температур между корпусом и д. Х. не более 4 °С

Калибровка измерителя производилась по магнитометру на ядерном магнитном резонансе в полях 0.4, 0.2 и 0.1 Тл. Для индукций 0.05, 0.01,  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  Тл калибровка осуществлялась в поле катушек Гельмгольца. Поле Земли учитывалось переориентацией д. Х. на 180°.

После калибровки максимальная относительная погрешность при изменении температуры окружающей среды от 0 до 70 °С в диапазоне полей  $5 \cdot 10^{-5}$ – $10^{-4}$  Тл не превышает 0.7%;  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  Тл – 0.4%;  $10^{-3}$ – $0.625$  Тл – 0.1%. В диапазоне  $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  Тл погрешность определяется синфазным сигналом.

Использование в составе системы стабилизации магнитного поля первичного преобразователя на основе датчика Холла позволяет существенно повысить управляемость системы.

УДК 621.317

И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук; В. В. Сарока, доц., канд. техн. наук;  
Д. С. Карпович, доц., канд. техн. наук; С.А. Овцов, ассист.  
(БГТУ, г. Минск)

## СИНТЕЗ САУ ПОЗИЦИОНИРОВАНИЯ ДЛЯ ГИРОСТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ОПОРНО-ПОВОРОТНЫХ УСТРОЙСТВ

Наведение устройств и систем, устанавливаемых на подвижные и стационарные объекты, осуществляется посредством автоматизированных гиросtabilизированных опорно-поворотных устройств (ГОПУ), требующих систему управления, обеспечивающую прецизионную точность наведения.

На практике в качестве объекта носителя ГОПУ часто используются оптические, тепловизионные, радарные и другие измерители, фиксирующие отслеживаемый объект в пределах прямой видимости. В этом случае предполагается непрерывное совмещение оси оптической измерителя с направлением на объект, осуществляемое приводами системы с использованием информации о координатах объекта (Рис. 1).

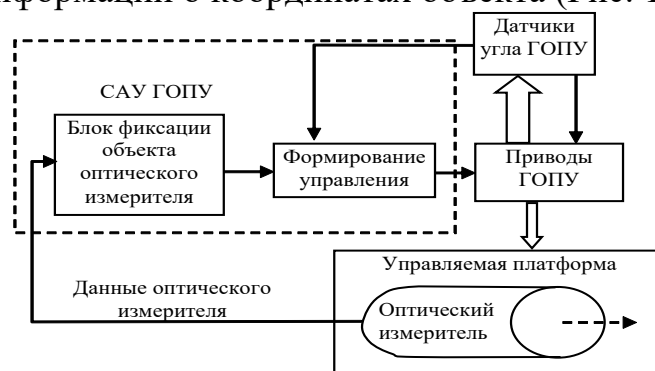


Рисунок 1 - Структура ГОПУ с основными обратными связями

Рассмотрим в качестве объекта исследования ГОПУ, фиксирующий отслеживаемый объект в пределах прямой видимости оптического измерителя (рис.1). На точностные характеристики системы управления ГОПУ влияют:

- максимальная угловая скорость и ускорение изменения направления на объект относительно носителя ГОПУ с оптическим измерителем;
- частота формирования координат положения объекта;
- частота дискретизации информации об углах поворота рамок

карданного подвеса;

- точность вычисления координат центра объекта применяемыми методами обработки измерения расстояния и положения объекта;

- величина времени запаздывания в контуре управления, которая обусловлена временем, затрачиваемым на обработку и вычисления;

- алгоритм формирования управления приводами исполнительного устройства ГОПУ;

- передаточная функция исполнительного устройства;

- вероятность и длительность возможного пропадания информации о положении объекта.

Система автоматического управления (САУ) ГОПУ оптического измерителя содержит приводы отработки заданных угловых положений рамок карданного подвеса ГОПУ с оптическим измерителем, датчики угловых положений элементов ГОПУ относительно некоторого начального положения, блок фиксации положения объекта для оценки координат нахождения. В САУ ГОПУ также входит блок формирования управления, вырабатывающий на основе принятого закона управления управляющие воздействия, которые подаются на приводы ГОПУ.

Определение координат объекта измерения может вносить заметное запаздывание в контур управления, так как фактически включает распознавание отслеживаемого объекта и его сопровождение, что может потребовать реализации достаточно сложных алгоритмов фильтрации, распознавания и сопровождения. В принципе при надежном отслеживании объекта влияние обратной связи от датчика угла ГОПУ на рис.1 может минимизироваться и увеличиваться в случае исчезновения объекта из поля видимости оптического измерителя или при потере объекта алгоритмом распознавания и сопровождения. Использование датчиков только в случае задания направления без видимого ориентира требует минимальной погрешности датчиков угла ГОПУ и погрешностей, вносимых системой приводов опорно-поворотного устройства. В этом случае важна накапливаемая интегральная погрешность угла, что требует периодической корректировки этой погрешности.

Приводы ГОПУ могут быть выполнены на основе асинхронного или синхронного двигателей с частотным скалярным или векторным регулированием, а также на основе двигателей постоянного тока или шаговых двигателей. Асинхронные или синхронные двигатели применяются для мощных платформ, несущих тяжелое оборудование, и требуют для управления частотного преобразователя. Двигатели постоянного тока и

шаговые двигатели применяются для относительно небольших опорно-поворотных устройств, несущих, как правило, только измерительные средства.

Оценка положения и состояния опорно-поворотных устройств лежит в основе функционирования системы автоматического управления ГОПУ. В самом сложном из вариантов использования ГОПУ следует рассматривать трехосные гиросtabilизированные опорно-поворотные устройства. Составление моделей и алгоритмов управления приводами системы видеосопровождения с трехосным карданным подвесом требует решения определенной последовательности задач. Для решения задачи непрерывного во времени совмещения оптической оси оптического измерителя (ОИ) с направлением на объект в принципе достаточно использовать двухосный карданный подвес, что и делается в ряде случаев решения подобных задач. Однако система измерения может устанавливаться на подвижных носителях, совершающих поступательное и вращательное движения. Поступательное движение носителя практически не влияет на угловую траекторию объекта относительно системы сопровождения при больших расстояниях между объектом и носителем. Вращательное же движение носителя, вызванное качкой, вибрацией или маневрами, изменяет угловые координаты объекта относительно оптической оси ОИ с большими скоростями и ускорениями. Так как в реальных условиях все механические транспортные средства подвержены качке, обусловленной воздействиями окружающей среды, на объект-носитель, могут накладываться жесткие требования к отработке быстроменяющихся угловых координат сопровождаемых объектов.

Анализ поведения системы автоматического управления сервоприводами ГОПУ с использованием ранее представленных первичных измерительных преобразователей рассмотрен на основе использования модели привода с использованием двигателя постоянного тока. При синтезе моделей САУ использовались коэффициенты и постоянные времени, описывающие динамические характеристики используемых первичных датчиков.

Результаты моделирования динамических характеристик системы автоматического управления сервопривода ГОПУ продемонстрировали целесообразность использования трехкоординатных МЕМС гироскопов и датчиков Холла в качестве первичных измерительных преобразователей. Они должны быть включены в систему управления, в которой быстрый контур использует данные датчика МЕМС гироскопа.

А. Н. Шумский, ассист.;  
Д. С. Карпович, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **МЕТОДИКА ОЦЕНИВАНИЯ И СНИЖЕНИЯ ВЛИЯНИЯ БЕЛОГО ШУМА НА ДАННЫЕ ГИРОСКОПА**

На любой сигнал может быть наложены шумовые воздействия. Данной обстоятельство накладывает некие ограничения на использования данного сигнала. Ввиду этого есть необходимость выделения полезной части сигнала для последующей работы с ним. В данный момент существует два наиболее распространённых метода оценки зашумленного сигнала, а именно спектральная плотность мощности и дисперсия Аллана. На гироскоп, установленный на беспилотном летательном аппарате (далее – БЛА) оказывают влияние следующие основные шумовые компоненты:

- Мультипликативная систематическая погрешность;
- Случайный дрейф скорости;
- Случайный дрейф угла;
- Фликкерный шум;
- Шум квантования.

Мультипликативная систематическая погрешность – погрешность которая проявляется на длительном промежутке времени относительно времени измерения. Чаще всего данная ошибка обусловлена место установки гироскопа в БЛА.

Случайный дрейф скорости – дрейф, который обусловлен случайных изменением реально измеренной скорости датчиком.

Случайный дрейф угла – данный дрейф оказывает влияние на выходные данные гироскопов. Дрейф угла обуславливает точность прибора. При значительном росте дрейфа угла можно говорить о значительном отклонении угловых скоростей. Для гироскопа наиболее опасным шумовым воздействием является случайный дрейф угла. Для борьбы с ним предлагается применять нечеткий регулятор.

Фликкерный шум – данный вид шума, возникает в электронных компонентах гироскопа, которые подвержены так называемому «мерцанию».

Шум квантования – данный вид шума проявляется при преобразовании аналогового сигнала в цифровой. Шум квантования не имеет свойства накапливаться. Шум квантования имеет широкую полосу пропускания, то для борьбы с ним можно применять полосовой фильтр.

С. А. Овцов, ассист. (БГТУ, г. Минск);  
А. С. Рассылкин, проф., д-р филос. (ГТУ, г. Таллинн)

## СОЗДАНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО СТЕНДА ДЛЯ ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ МОДЕЛЬЮ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО РОБОТА-МАНИПУЛЯТОРА

Основной задачей оптимального управления является то, что необходимо определить такой закон управления автооператором, при котором устранение колебаний подвески начиналось до момента остановки автооператора. Именно такой вид управления позволит разгонять автооператор по различным законам, а т.к. во время установившегося движения робота-манипулятора, колебания отсутствуют, то стоит рассматривать только переходные режимы работы автооператора (разгон и торможение) [1].

Для получения заданного управления был использован метод динамического программирования Беллмана. Сначала были определены критерии оптимальности движения автооператора по двум различным параметрам: минимизация колебаний подвески и повышение быстродействия работы автооператора [2, 3].

$$I = \int_0^T \left[ k_1 x^2 + k_2 \left( \frac{F - W}{m_1} \right)^2 \right] dt, \quad (1)$$

$$I = \int_0^T \left[ k_2 t^2 + k_1 \left( \frac{F - W}{m_1} \right)^2 \right] dt, \quad (2)$$

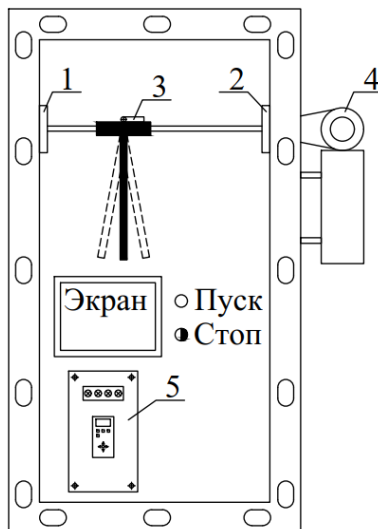
Основываясь на полученных критериях (1) и (2) были выведены и минимизированы характеристические выражения. После определенных математических операций были получены функции оптимального управления [2, 3]:

$$u = \frac{y_1 \left[ k_2 \omega^2 - \sqrt{[k_2(k_1 + k_2 \omega^4)]} \right] - \sqrt{2} y_2 \sqrt{k_2 \left[ \sqrt{[k_2(k_1 + k_2 \omega^4)]} - k_2 \omega^4 \right]}}{k_2} \quad (3)$$

$$u = 2\omega^2 z_1 - \frac{z_2 \sqrt{k_1(k_2 - 4\omega^2 k_1)}}{k_1} \quad (4)$$

Для проверки данных функций оптимального управления был разработан лабораторный стенд на базе Таллиннского Технического Универси-

тета (рис. 1).



1,2 – концевые выключатели, 3- датчик контроля угла отклонения подвески,  
4 – двигатель, 5- частотный преобразователь

**Рисунок 1 - Общий вид лабораторного стенда**

Данный лабораторный стенд полностью описывает поведение движения автооператора в гальванической линии. В дальнейших работах будут представлены результаты проведенных экспериментов на представленном стенде, а именно: результаты замеров колебаний подвески, влияние колебаний на момент двигателя, а также результаты работы модели автооператора после использования оптимальных систем управления по параметрам колебания подвески и повышения быстродействия работы автооператора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Корецкий и Е. Л. Созинова, “Обратная задача кинематики и прямая задача динамики о вертикальном подъёме груза четырёхзвенным манипулятором.” 2015.
2. Овцов С.А., Сарока В.В. Разработка оптимальной системы управления роботом-манипулятором гальванической линии для погашения колебаний подвески в переходных режимах // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ. – мат. науки и информатика. 2017. № 1. С. 63-68.
3. Овцов С.А., Сарока В.В. Повышение быстродействия работы автооператора портального типа гальванической линии методом динамического программирования Беллмана // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ. – мат. науки и информатика. 2018. № 1. С. 72-77.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРАЕКТОРИЙ ДИНАМИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ НА ОСНОВЕ СТОХАСТИЧЕСКИХ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ

Моделирование траекторий динамических объектов (ДО) и систем, их формирование и исследование поведения являются актуальными задачами, имеющими прикладной характер.

В простейшем случае детерминированная математическая модель ДО может быть дополнена параметрами, отражающими наличие комбинаций внешних и внутренних случайных факторов. В динамике эта модель может быть представлена стохастическим дифференциальным уравнением (СДУ)

$$\dot{\tilde{\mathbf{x}}}_t + \mathbf{F}_t(\tilde{\mathbf{x}}_t, \mathbf{v}_t) = \mathbf{G}\mathbf{N}_t, \quad \tilde{\mathbf{x}}_0 = \tilde{\mathbf{x}}(t_0)$$

или

$$\begin{cases} \dot{\tilde{\mathbf{x}}}_t + \mathbf{F}_t(\tilde{\mathbf{x}}_t, \mathbf{v}_t) = \boldsymbol{\xi}_t, & \tilde{\mathbf{x}}_0 = \tilde{\mathbf{x}}(t_0), \\ \dot{\boldsymbol{\xi}}_t + \mathbf{a}_\xi(\boldsymbol{\xi}_t) = \mathbf{G}\mathbf{N}_t, & \boldsymbol{\xi}_0 = \boldsymbol{\xi}(t_0), \end{cases}$$

где  $\boldsymbol{\xi}_t$  – многомерный стохастический процесс с заданными статистическими свойствами,  $\mathbf{a} = [a_i(x_{it})]$  – вектор-столбец, содержащий нечетные функции с  $a_i(0) = 0$ ,  $\mathbf{G}$  – матрица  $n \times n$  постоянных положительных коэффициентов;  $\mathbf{B} = \mathbf{G}\mathbf{G}^T$  – матрица коэффициентов диффузии;  $\mathbf{N}_t$  – вектор-столбец, с элементами являющимися производными по времени от винеровского процесса и представляющими собой белый гауссовский шум с нулевым математическим ожиданием и корреляционной функцией  $E\mathbf{N}_t\mathbf{N}_{t+\tau} = \mathbf{I}\delta(\tau)$ ,  $\mathbf{I}$  – единичная матрица  $n \times n$ ;  $E(\cdot)$  – операция усреднения по множеству реализаций.

Известны стохастические расширения детерминированных динамических моделей: стохастические аттракторы [1], стохастические модели в задачах управления ДО [2], в частности, управления подвижными объектами [3], управления запасами [4] и т.д. Например, в радиоавтоматике имеет место энергетическая маскировка информационного сигнала. С другой стороны, энергетическое скрытие информационного сигнала можно рассматривать как задачу гарантированного приема полезного



сигнала в условии существенно малых отношений сигнал-шум.

В описанных выше ситуациях имеет место аддитивное добавление шума с заданными свойствами к используемой детерминированной модели. Однако, такое стохастическое расширение модели ДО, с точки зрения реальных ситуаций не всегда оказывается адекватным.

В этой связи целесообразно использовать подход, предложенный в [5], а именно – моделирование траектории ДО стохастического процесса. Такое моделирование траектории ДО заключается в функциональном преобразовании его траектории на основе стохастического дифференциального уравнения с заданными функциями и характеристиками

$$\dot{\mathbf{x}}_t + \mathbf{u}_t \mathbf{a}(\mathbf{x}_t - \tilde{\mathbf{x}}_t) = \mathbf{G} \mathbf{N}_t, \quad \mathbf{x}_0 = \mathbf{x}(t_0), \\ 0 \leq \mathbf{u}_t \leq \mathbf{u}_{\max}, \quad \mathbf{u}_{\max} = \text{diag}[u_{\max i}].$$

В уравнении  $\mathbf{u}_t$  – матричная функция управления, содержащая модулирующие детерминированные неотрицательные функции. В общем случае эта матрица определяет профиль траектории ДО. Функция управления  $\mathbf{u}_t$  решает задачу модуляции базовой траектории  $\tilde{\mathbf{x}}_t$  стохастическим процессом на достаточно длинном временном интервале и только в некоторой окрестности заданных контрольных точек (областей) фазового пространства обеспечивает выполнение равенства  $\mathbf{x}_t^k = \tilde{\mathbf{x}}_t^k$ , где  $k = \overline{1, K}$  – номер контрольной точки (области).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Стохастические аттракторы нелинейных динамических систем / Л. Б. Ряшко, И. А. Башкирцева. - Екатеринбург: Изд-во Урал, ун-та, 2010.-252 с.
2. Острем К. Введение в стохастическую теорию управления. – М.: Мир, 1973. – 324с.
3. Справочник по теории автоматического управления / Под ред. А.А. Красовского. – М.: Наука. Гл. ред. физ. -мат. лит. , 1987. –712 с.
4. Таха, Хемди А. Введение в исследование операций, 7-е издание.: Пер. с англ. — М.: Издательский дом "Вильямс", 2005. — 912 с.
5. Овсянников А.В., Козел В.М. // Докл. БГУИР. 2016. № 6 (100). №. С. 18–23.

## **ПУТИ ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ ПРИ ЭКСПЛУАТАЦИИ АВТОМАТИЗИРОВАННЫХ КОТЕЛЬНЫХ УСТАНОВОК**

Одна из причин низкого эксплуатационного КПД промышленных установок – это потери тепла при сгорании топлива, вызванные несоблюдением оптимального соотношения между расходом топлива и воздуха.

Около 60% электроэнергии собственных нужд котельных потребляют тягодутьевые машины - вентиляторы и дымососы. При применении на котлах нерегулируемого асинхронного электропривода, регулирование расхода воздуха и разряжения в топке осуществляется изменением положения заслонок направляющих аппаратов с центрального пульта, а контроль технологических параметров работы котла - с помощью регистрирующих вторичных приборов. При таком способе регулирования потоков воздуха и отходящих газов (дыма) потери на дросселирование достигают 70%. Кроме этого, при эксплуатации котлов в связи с изменением параметров воздухопроводов и дымоходов, топок котлов и свойств топлива, устанавливаемые по наладочным технологическим картам режимы отличаются от оптимальных, что вызывает перерасход топлива.

Для повышения эффективности функционирования котельных можно предложить применение для управления ими современных систем управления с включением в контуры регулирования преобразователей частоты. Важнейшими элементами таких систем являются подсистемы оптимального управления тягодутьевыми трактами водогрейных котлов, позволяющие существенно (на 30-40%) снизить потребление электрической энергии асинхронными двигателями вентиляторов и дымососов, а так же обеспечить рациональный расход топлива при полном его сжигании.

Таким образом, энергосбережение в процессе эксплуатации котельных установок может быть обеспечено с помощью системы автоматического регулирования, обеспечивающей оптимальные режимы работы установки.

## **МОДИФИКАЦИИ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ЛАБОРАТОРНО-ИНФОРМАЦИОННЫХ СИСТЕМ**

Лабораторно-информационные системы LIMS (Laboratory information management system), – комплексные системы, позволяющие решать многочисленные задачи ввода и хранения лабораторных данных, а также интегрироваться с MES и ERP-системами автоматизации для участия в решении задач управления предприятия в целом.

Внедрение LIMS-систем позволяет предприятиям, имеющим в своей деятельности большое количество информации, связанной с экспресс-анализами, решить следующие задачи: создать количественную основу для принятия решений по качеству выпускаемой продукции, интегрировать подразделения по контролю качества в производственно-технические и финансово-экономические аспекты деятельности предприятия (ERP и MES-системы) и обеспечить руководство предприятия достоверной, полноценной и своевременной информацией о качестве поступающего сырья и выпускаемой продукции.

Функциональные возможности LIMS-систем весьма многообразны, их набор в значительной мере варьируется у различных производителей. Возможность включения в LIMS тех или иных функций по потребности лаборатории позволяет получить систему с необходимыми предприятию возможностями. Общей для всех LIMS является следующая основная функция – регистрация образцов, поступающих на анализ (ручная регистрация данных оператором с клавиатуры компьютера, автоматическое получение данных из других информационных систем, а также измерительного комплекса). Ниже перечислены базовые функциональные возможности и варианты их модификации.

Регистрация заданий на исследование для каждого образца и распределение заданий образцов между рабочими местами лаборатории. Задание на исследование может быть получено от другой информационной системы либо от измерительного комплекса. В случае наличия в лаборатории системы пробоподготовки LIMS передает в нее данные на каждый материал для автоматического проведения аликвотирования (точного измерения кратной части образца/объёма раствора, взятой для анализа и сохраняющей свойства основного образца).

Корректная регистрация результатов исследований – автоматическое получение данных от анализаторов, а также обеспечение согласованного ввода результатов ручных методов измерений.

Формирование бланков с результатами исследований. При этом необходима возможность осуществлять сортировку печатаемых отчетов, что облегчает их распределение по различным службам предприятия. В отчетах, как правило указываются результаты исследований, границы нормы каждого показателя, а также фиксируется отклонение показателя от нормы, что облегчает интерпретацию полученных результатов.

Ведение статистики контроля качества лабораторных исследований является обязательной процедурой в любой лаборатории, при этом ручная обработка результатов занимает массу времени и усилий. LIMS позволяет автоматизировать этот процесс и получать результаты контрольных измерений непосредственно с анализаторов продукции.

Непрерывное отслеживание руководителем или администратором лаборатории процесса проведения исследований позволяет в каждый момент времени узнать судьбу и стадию обработки любого образца.

Автоматическое генерирование отчетов. Как правило, в составе LIMS есть набор стандартных отчетов, по заказу возможна разработка индивидуальных отчетов. Возможно наличие в системе генератора отчетов позволяющего пользователю самостоятельно разрабатывать требуемые отчетные формы

Ведение архива в формате, гарантирующем неизменность данных в течение длительного времени. В процессе работы лаборатории постоянно происходят изменения технологического процесса. Система хранения данных в LIMS должна это учитывать таким образом, чтобы изменения в базе данных не влияли на отображение результатов, полученных до внесения модификаций.

Возможность обмена данными с другими подразделениями предприятия и его информационными системами. Варианты обмена данными могут быть различными и позволяют строить распределенные информационные системы работающих совместно лабораторий разных подразделений. Стыковка LIMS с другими информационными системами значительно упрощается в случае совместной поддержки стандартов хранения и обмена данных (HL7, LOINC, XML).

О.Г. Барашко, доц. канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А.В. Овсянников, доц., канд. техн. наук (БГУ, г. Минск)

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ В СОСТАВЕ ERP-СИСТЕМ**

Интегрирование модулей экологического мониторинга наряду с производственно-техническими и финансово-экономическими модулями ERP-систем управления промышленными предприятиями позволяет обеспечить их руководство достоверной, полноценной и своевременной информацией не только о технологических и организационно-экономических факторах, но и создать количественную основу для принятия решений в области экологии.

Явное преобладание организационно-экономических модулей в существующей архитектуре ERP-систем верхнего уровня явно не согласуется с принципом безусловности экологических приоритетов при решении научно-технических задач. Так, ERP-системы включают следующие базовые модули: бизнес-планирование; планирование продаж и деятельности; планирование производства; формирование графика выпуска продукции; планирование потребностей в материальных ресурсах; планирование производственных мощностей; оперативное управление производством, в которых делается акцент на организационно-экономических составляющих. Поэтому предлагается при проектировании систем данного класса учитывать данное обстоятельство и дополнить их экологическими модулями, призванными отвечать за улучшение экологических аспектов промышленного предприятия.

Задача учета экологического фактора включает в себя важную задачу по мониторингу окружающей среды. В работе мониторинговый модуль рассматривается как экспертная система, выполняющая контроль над состоянием среды и помогающая руководству предприятия влиять на это состояние. Архитектура модуля экологического мониторинга спроектирована в виде системы информационной поддержки принятия решений и построена таким образом, чтобы обеспечить функционирование подсистем управления баз знаний и вывода знаний как единого целого. Это позволяет адаптировать модуль к различному программному обеспечению за счет модификации пользовательского интерфейса подсистемы вывода знаний с получением первичной информации от соответствующих служб предприятия.

### «УМНЫЕ» ИЗМЕРЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ

Большинство выпускающихся средств измерений температуры имеют в своем составе микропроцессорные вычислительные устройства и относятся к разряду интеллектуальных средств измерений. В основном, эти устройства преобразуют аналоговый сигнал чувствительного элемента в цифровой код и далее в числовое значение в соответствии с известной номинальной статической характеристикой (НСХ). Достоинством таких приборов является возможность их использования с любыми чувствительными элементами, для чего достаточно выбрать тип датчика в меню прибора.

Однако это далеко не все возможности, которые могут быть реализованы ресурсами современной микропроцессорной аппаратной части.

Погрешность измерений температуры играет существенную роль при вычислении разности температур, например, при измерении тепловой энергии. Обеспечение требуемой точности достигается подбором термометров с близкими характеристиками в пару. В [1] рассматривался способ повышения точности измерений разности температур теплосчетчиками путем использования при построении статической характеристики термопреобразователей сопротивления (ТСР) индивидуальных коэффициентов ( $A$ ,  $B$  и  $R_0$ ), определенных в процессе поверки [2]. Приведенные результаты экспериментов показали, что при  $\Delta t_{\min} \geq 2^\circ\text{C}$  точность удовлетворяет требованиям [3].

Погрешность построения НСХ включает погрешность поверочной установки –  $\pm(0,02 \div 0,05)^\circ\text{C}$ , а также погрешность канала измерений сопротивления тепловычислителя, который, как правило, калибруется с помощью эталонной катушки электрического сопротивления P321 с классом точности 0,01. Определение коэффициентов ( $A$ ,  $B$  и  $R_0$ ) и калибровка канала измерений сопротивления выполняются независимо друг от друга, следовательно, и отличия НСХ отдельных термометров будут находиться в пределах погрешности эталонного оборудования.

Улучшить полученный в [1] результат можно либо повысив точность эталонной установки, что повлечет усложнение и удорожание оборудования, либо исключив промежуточные стадии при определении индивидуальных характеристик каналов измерений температуры.

Для исключения промежуточных стадий оба подключенных к тепловычислителю термометра помещают в один термостат, и после стабилизации режима вводят в тепловычислитель значение температуры термостата. Затем повторяют данную операцию еще при двух температурах.

По полученным результатам рассчитывают индивидуальные коэффициенты  $A$ ,  $B$  и  $R_0$  каждого термометра [2]. В этом случае отклонения статических характеристик термометров будут совпадать с точностью выполнения вычислений и будут иметь один знак, что будет компенсироваться при расчете разности температур.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Бакаленко, Е.Н. Жаврид, Н.Е. Мартынов. Повышение точности измерений температуры и разности температур //Метрология и приборостроение.–2010.–№ 3.– С.8-12

2. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. СТБ 8039-2014 Комплекты термопреобразователей сопротивления платиновых для теплосчетчиков. Методика поверки .

3. Система обеспечения единства измерений Республики Беларусь. ГОСТ ЕН 1434-1-2018 Теплосчетчики. Часть 1. Общие требования.

УДК 53.083

В.И. Бакаленко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

#### УЛУЧШЕНИЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ТЕРМОМЕТРОВ

Скорость реакции термометра на изменение температуры определяется скоростью передачи тепла от объекта измерения к чувствительному элементу. У датчиков температуры чувствительный элемент защищен корпусом и часто дополнительной защитной гильзой. Это приводит к тому, что выходная величина изменяется значительно медленнее, чем может изменяться измеряемая температура.

В простейшем случае динамическая модель термометра без чехла может быть представлена аperiodическим звеном первого порядка:

$$T \frac{dy(t)}{dt} + y(t) = kx(t) \quad (1)$$

где  $x(t)$  – входная величина (температура),  $y(t)$  – выходная величина (например, сопротивление),  $k$  – коэффициент преобразования (определяется номинальной статической характеристикой),  $T$  – постоянная времени (может изменяться от единиц до десятков секунд).

Наличие в составе средства измерений вычислительного устройства позволит рассчитать значение выходной величины в новом стационарном состоянии ( $\Theta_\infty$ ) по результатам двух измерений, выполненных с интервалом времени  $\Delta t$ :

$$\Theta_\infty = T \frac{\Theta_i - \Theta_{i-1}}{\Delta t} + \Theta_{i-1} \quad (2)$$

где  $\Theta_{i-1}$  и  $\Theta_i$  – значения температуры, измеренные через интервал времени  $\Delta t = t_i - t_{i-1}$ .

Практическое применение данного метода ограничивают два фактора. Во-первых, постоянная времени  $T$  модели должна быть близка постоянной времени реального термометра, а сама модель (1) может иметь порядок выше первого. Во-вторых, наличие случайной погрешности приводит к тому, что на каждом шаге измерений расчет также будет выполняться с некоторой погрешностью, на которую влияют постоянная времени и интервал опроса  $\Delta t$ .

Постоянная времени  $T$  зависит от характеристик термометра и условий теплообмена:

$$T = f\left(\frac{m \cdot c_p}{\alpha \cdot F}\right) \quad (3)$$

где  $m$  и  $F$  – масса термометра и площадь контакта с измеряемой средой,  $c_p$  и  $\alpha$  – теплоемкость и коэффициент теплоотдачи.

Если  $m$ ,  $F$  и  $c_p$  – величины постоянные для конкретной модели термометра, то  $\alpha$  существенно зависит от температуры, плотности и теплопроводности среды, фазового состояния среды (вода, пар или газ), скорости потока, расположения термометра др. и, следовательно, может изменяться в процессе измерений.

Получение аналитической зависимости (3) затруднительно ввиду значительного количества влияющих факторов (процесса теплопередачи от измеряемой среды к чувствительному элементу, теплопотерь от термометра в окружающую среду через стенки термометра и т.д.). Поэтому, постоянную времени с достаточной для практического применения точностью можно определять экспериментально в процессе эксплуатации.



Если измерения выполняются со случайной погрешностью, характеризующейся СКО, равной  $\sigma$ , то максимальная погрешность вычисления по (2) может достигать значения  $\approx \sigma \cdot 2T / \Delta t$ .

Учитывая случайный характер проявления погрешности и если принять равными значения  $\sigma_i$  и  $\sigma_{i+1}$ , то суммарная погрешность вычислений по (2) определится по формуле:

$$\sigma_{\Sigma} = \sigma \sqrt{\left(1 + \frac{1}{e^{\frac{\Delta t}{T}} - 1}\right)^2 + \left(\frac{1}{e^{\frac{\Delta t}{T}} - 1}\right)^2} \quad (4)$$

Оценка по (4) показывает, что существенно увеличивается при уменьшении интервала измерений. Так, при  $\Delta t/T = 0,2$  погрешность расчета по (2) превышает погрешность измерений более, чем в 7 раз, а при уменьшении  $\Delta t/T$  до 0,1 погрешность увеличивается более, чем в 15 раз.

УДК 519.254

А. П. Котенко, доц., канд. физ.-мат. наук;  
А. А. Котенко, магистрант (СамГТУ, г. Самара)

### **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОИЗВОДСТВА ПРИ ПРОТИВОРЕЧИВЫХ КРИТЕРИЯХ**

На основе систем линейных регрессий строится математическая модель производства химической продукции при нестабильном составе сырья и некоторых технологических параметров. Такие условия складываются при переработке нефти, поставленной из разных источников. При этом, с одной стороны, нет постоянного состава сырья, но, с другой стороны, можно получить из сырья смесь, способствующую повышению качества продукции нефтепереработки. Кроме того, естественная недетерминированная постановка задачи оптимизации производственного процесса не требует достижения номинальных значений качества, а лишь попадания показателей качества продукции в соответствующий доверительный интервал.

Имелся массив практических данных, на основе которого проведён регрессионный анализ. В качестве регрессоров (экзогенных переменных) были взяты семь параметров качества продукции  $x_1, \dots, x_7$ , представляющих физические наблюдаемые параметры (вязкость, плотность, темпера-

тура размягчения и т.п.). [1,2]

В качестве целевых значений (эндогенных переменных) приняты содержания двух химических добавок  $y_1$  и  $y_2$ , обеспечивающих характеристики сырьевой смеси, необходимые для получения продукции заданного качества.

Так как переменные в натуральных показателях различались по масштабу, то перешли к стандартизированным показателям:

$$t_{z_i} = s_z^{-1} (z_i - \bar{z}),$$

где  $t_{z_i}$  –  $i$ -е наблюдение переменной  $z$  в стандартизированном масштабе;  $z_i$  –  $i$ -е наблюдение переменной  $z$  в исходном масштабе;  $\bar{z}$  – среднее выборочное значение;  $s_z$  – соответствующее исправленное выборочное среднее квадратическое отклонение.

В результате переход к стандартизированному масштабу дал:

$$t_{x_{1i}} = \frac{x_{1i} - 248,409}{61,0111}; t_{x_{2i}} = \frac{x_{2i} - 5596,455}{1079,725}; t_{x_{3i}} = \frac{x_{3i} - 73,436}{8,452};$$

$$t_{x_{4i}} = \frac{x_{4i} - 0,067282}{0,007907}; t_{x_{5i}} = \frac{x_{5i} - 0,999955}{0,00239}; t_{x_{6i}} = \frac{x_{6i} - 0,915955}{0,00239};$$

$$t_{x_{7i}} = \frac{x_{7i} - 36,2}{1,772}; t_{y_{1i}} = \frac{y_{1i} - 5,464}{3,4496}; t_{y_{2i}} = \frac{y_{2i} - 20,777}{2,571}.$$

Анализ матрицы коэффициентов парных линейных корреляций показал сильную парную корреляцию всех регрессоров  $x_i$  вплоть до строгой корреляции ( $r=1$ ) регрессоров  $x_5$  и  $x_6$ . Следовательно, нахождение множественных линейных регрессий

$$y_1 = y_1(x_1, x_2, \dots, x_7) \text{ и } y_2 = y_2(x_1, x_2, \dots, x_7)$$

оказалось невозможным, так как включение в модель сильно коррелированных регрессоров привело бы к потере значимости коэффициентов регрессий. С другой стороны, оказалось, что каждый из регрессоров  $x_k$  сильно коррелирован с целевыми показателями  $y_1$  и  $y_2$  (коэффициенты корреляции  $r > 0,95$ ), то есть может порождать адекватные парные линейные регрессии

$$y_1 = y_1^k(x_k) \text{ и } y_2 = y_2^k(x_k).$$

В результате анализа коэффициента детерминации подобрана математическая модель системы нелинейных парных регрессий количества

добавок  $y_1$ ,  $y_2$  на противоречивые показатели качества продукции. Она состоит из 14 кубических зависимостей, соединяющих расчётное содержание добавки со стандартизованными значениями регрессоров:

$$\begin{aligned} y_1 &= s_{y_1} t_{y_1} + \bar{y}_1 = 3,45 t_{y_1} + 5,46 = \\ &= 3,45 \left( -0,117 t_{x_1}^3 - 0,089 t_{x_1}^2 + 1,202 t_{x_1} + 0,093 \right) + 5,46; \end{aligned}$$

аналогично,

$$\begin{aligned} y_2 &= 2,57 \left( -0,007 t_{x_1}^3 - 0,001 t_{x_1}^2 + 1,013 t_{x_1} + 0,001 \right) + 20,78; \\ y_1 &= 3,45 \left( -0,118 t_{x_2}^3 + 0,005 t_{x_2}^2 + 1,216 t_{x_2} - 0,036 \right) + 5,46; \\ y_2 &= 2,57 \left( -0,020 t_{x_2}^3 + 0,124 t_{x_2}^2 + 1,064 t_{x_2} - 0,123 \right) + 20,78; \\ y_1 &= 3,45 \left( -0,064 t_{x_3}^3 + 0,052 t_{x_3}^2 + 1,127 t_{x_3} - 0,069 \right) + 5,46; \\ y_2 &= 2,57 \left( 0,050 t_{x_3}^3 + 0,192 t_{x_3}^2 + 0,957 t_{x_3} - 0,168 \right) + 20,78; \\ y_1 &= 3,45 \left( -0,072 t_{x_4}^3 + 0,038 t_{x_4}^2 + 1,135 t_{x_4} - 0,057 \right) + 5,46; \\ y_2 &= 2,57 \left( 0,043 t_{x_4}^3 + 0,177 t_{x_4}^2 + 0,962 t_{x_4} - 0,157 \right) + 20,78; \\ y_1 &= 3,45 \left( -0,028 t_{x_5}^3 - 0,296 t_{x_5}^2 + 1,166 t_{x_5} + 0,296 \right) + 5,46; \\ y_2 &= 2,57 \left( 0,054 t_{x_5}^3 - 0,237 t_{x_5}^2 + 0,999 t_{x_5} + 0,199 \right) + 20,78; \\ y_1 &= 3,45 \left( -0,112 t_{x_7}^3 - 0,039 t_{x_7}^2 + 1,184 t_{x_7} + 0,027 \right) + 5,46; \\ y_2 &= 2,57 \left( -0,017 t_{x_7}^3 + 0,063 t_{x_7}^2 + 1,031 t_{x_7} - 0,062 \right) + 20,78. \end{aligned}$$

Коэффициенты для уравнений при  $x_5$  и  $x_6$  одинаковы вследствие строгой корреляции этих регрессоров.

Расчёт требуемого количества добавок проводится по одному, либо по нескольким показателям качества продукта. Во втором случае выбирается значение с наименьшей относительной ошибкой аппроксимации. Таким образом, использование целевых переменных задачи управления в качестве экзогенных переменных системы парных нелинейных регрессий позволило построить адекватную модель производства с противоречащими друг другу критериями оптимальности.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Котенко, А.А. Использование систем линейных регрессионных уравнений для оптимизации производства со стохастическими параметрами \ Сб. тезисов докладов XLII Международной молодёжной научной конф. «Гагаринские чтения – 2016». – М.: Изд-во МАИ, 2016. – С.219-220.

2. Котенко, А.А. Моделирование производства со стохастическими параметрами системой линейных регрессионных уравнений \ Актуальные вопросы развития России в исследованиях студентов: управленческий, правовой и социально-экономический аспекты: Материалы XIV Всероссийской студенческой научно-практической конф., ч.2. – Челябинск: Изд-во Челябинского филиала РАНХиГС, 2016. – С.407-409.

УДК 678.7

М.Н. Тухташева, д-р техн. наук, PhD; Г. Гулямов, доц., канд. техн. наук;  
Н.С. Абед, проф., д-р техн. наук;  
С.С. Негматов, академик АН РУз, проф., д-р техн. наук  
(Государственное унитарное предприятие "Фан ва тараккиёт" Ташкентского государственного технического университета им. Ислама Каримова, Ташкент)

### **АНТИФРИКЦИОННЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИОЛЕФИНОВ И ТЕХНОЛОГИЯ ИХ ПОЛУЧЕНИЯ**

Современный уровень развития композиционных полимерных материалов (КПМ) позволяет создавать уникальные материалы, работоспособные в экстремальных условиях при низких и повышенных температурах, давлениях, агрессивных и абразивных средах. Тенденцией развития данного направления является создание высоконаполненных, армированных и особо прочных КПМ с регулируемыми эксплуатационными показателями многофункционального назначения, используемые в машиностроительной промышленности [1].

В качестве матричного полимера принят полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) и полипропилен (ПП). Выбор ПЭВП и ПП обусловлен их низкой стоимостью и предназначением для производства литьем под давлением изделий и деталей. Волокнистые наполнители - стекловолокно и хлопковый линт, а также углеграфитовые наполнители - сажа и графит вводили в рецептуру композита от 5 до 50 мас.ч на 100 мас.ч ПЭВП и ПП.

Волокнистые и углеграфитовые наполнители предварительно подвергались механоактивации, для чего каждое вещество в отдельности загружали в дисмембратор и в течение 60-90 мин подвергали измельчению. Затем композицию, содержащую связующее (полиэтилен или полипропилен), волокнистые и углеграфитовые наполнители - стекловолокно, хлопковый линт, сажа и графит, готовили известными способами [2], например, сухим смешением всех компонентов. Для получения композиции в смеситель загружали дозированные в определенном соотношении компоненты смеси и перемешивали в течение 30-50 мин. Полученную таким образом смесь композиции загружали в бункер литьевой машины, откуда она поступала в литьевой цилиндр, нагретый до 493-533 К. Опытные образцы для испытаний отливали путем литья под давлением композиций на основе ПЭВП и ПП при давлении 85-90 и 110-120 МПа, при температуре 493 и 513 К, соответственно [2].

При проведении исследований по изучению антифрикционных свойств композитов в качестве контртела был взят хлопок-сырец разновидности С-6524, первого сорта, машинного сбора, кондиционной влажности и засоренности 3,6%. Причем, за основные антифрикционные свойства были приняты: коэффициент трения и интенсивность изнашивания композиций при взаимодействии с хлопком-сырцом, которые определяли на дисковом трибометре в соответствии с O'z DSt 3330: 2018.

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что введение в ПП и ПЭВП стекловолокна и хлопкового линта до 20...30 мас. ч. ведет к повышению разрушающего напряжения при изгибе  $\sigma_{и}$  композиций до максимума. Дальнейшее увеличение содержания этих наполнителей сопровождается постепенным уменьшением  $\sigma_{и}$ . При введении в ПП и ПЭВП сажи и графита  $\sigma_{и}$  снижается с увеличением их содержания. Однако  $\sigma_{и}$  остается довольно высоким у композиций, наполненных до 5...10 мас. ч. сажи и графита.

Ударная вязкость  $a$  композиций с содержанием стекловолокна, и хлопкового линта до 30 мас. ч. также повышается, а затем снижается. При введении сажи и графита ударная вязкость композиции постепенно снижается с увеличением содержания наполнителей.

Твердость  $H_{б}$  композиций с введением стекловолокна, линта до 30 мас. ч., сажи и графита до 10...15 мас. ч. повышается, а затем наблюдается снижение. Модуль упругости при изгибе  $E_{и}$  композиции с увеличе-

нием содержания наполнителей постепенно повышается.

Коэффициент трения  $f$  полимерной композиции с увеличением содержания стекловолокна, хлопкового линта растет. При введении графита и сажи в состав композиции наблюдается снижение коэффициента трения. Минимум соответствует содержанию наполнителя в пределах 15...20 мас. ч. графита и сажи.

Снижение коэффициента трения композиции, наполненных сажей и графитом связано со сравнительно низкой величиной теплопроводности, низким удельным поверхностным сопротивлением и электрозуроёмкостью. Рост коэффициента трения связан с увеличением шероховатости их поверхности за счет агрегатизации наполнителя, а также за счет низкой адгезии между полимерной матрицей и частицами наполнителя [3].

Установлено, что для получения минимального коэффициента трения композиции оптимальным является следующее содержание наполнителей: сажа и графит 5...30 мас. ч. Для получения минимальной интенсивности изнашивания композиции оптимальным является содержание наполнителей - 10...40 мас. ч. стекловолокна и хлопкового линта.

На основе полученных научных результатов разработаны оптимальные составы антифрикционных композиционных полиэтиленовых и полипропиленовых материалов [2], а также изучены их физико-механические и антифрикционные свойства (таблица).

**Таблица - Физико-механические и антифрикционные свойства композиций на основе полиолефинов**

Показатели свойств композиций	Антифрикционные свойства полиэтиленовых полипропиленовых композиций			
	<i>АППК-1</i>	<i>АППК-2</i>	<i>АПЭК-1</i>	<i>АПЭК-2</i>
Разрушающее напряжение при изгибе, $\sigma_{и}$ , МПа	85,7	88,4	33,4	35,5
Ударная вязкость, $a$ , Дж/м <sup>2</sup>	91,3	94,2	17,5	21,3
Твердость по Бринеллю, $H_B$ , МПа	76,2	78,9	55,1	58,4
Модуль упругости при изгибе, $E_{и}$ ГПа	1,75	1,80	0,62	0,65
Коэффициент трения, $f$ (при $P=0,02$ МПа, $V=1,5$ м/с, $W=8,2\%$ )	0,29	0,26	0,28	0,29
Интенсивность изнашивания, $I \cdot 10^{10}$ (при $P=0,02$ МПа, $V=1,5$ м/с, $W=8,2\%$ )	3,2	3,15	6,7	6,5

Таким образом, разработаны высокоэффективные антифрикционные полиэтиленовые и полипропиленовые композиции функционального назначения на основе полиолефинов, заключающийся во введении в по-

лимерную матрицу системы гибридных наполнителей разной структуры и природы в установленных оптимальных их соотношениях, обеспечивающих функционально важные физико-механические, антифрикционные и эксплуатационные свойства композиционных полимерных материалов, работающих в условиях взаимодействия с хлопком-сырцом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Негматов С.С. Основы процессов контактного взаимодействия композиционных полимерных материалов с волокнистой массой / С.С.Негматов. Т.: Фан, 1984.

2. Абед Н.С., Негматов С. С., Гулямов Г., Тухташева .Н.Композиционные антифрикционно-износостойкие материалы и технология их получения / А.С. Абед. Т.: Fan va texnologiya, 2017.

3. Махкамов Р.Г. Основы процесса взаимодействия поверхностей твердых тел с волокнистой массой / Р.Г. Махкамов. Т.: Фан, 1979.

УДК 519.688

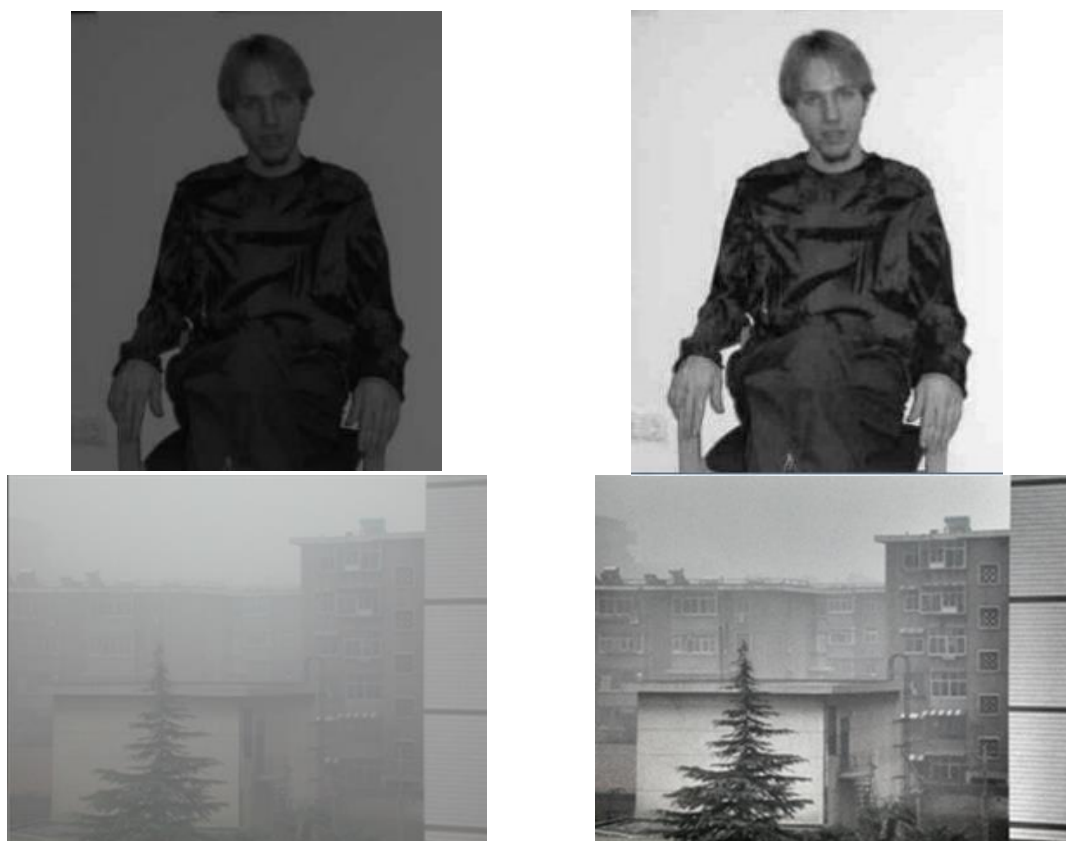
Анваров А.А., магистрант  
(ТУИТ имени Мухаммада алт-Хоремзи, г. Ташкент),

### **УЛУЧШЕНИЕ КАЧЕСТВА ИЗОБРАЖЕНИЙ СИСТЕМ ВИДЕОНАБЛЮДЕНИЯ**

Цифровая обработка изображений является одним из приоритетных направлений науки и техники. Это объясняется тем, что изображения используются в качестве средства получения визуальной информации в системах наблюдения. Поэтому методы обработки визуальной информации, обеспечивающие повышение визуального качества восприятия изображений, сжатие данных для хранения и передачи по каналам связи, а также анализ, распознавание и интерпретацию зрительных образов для принятия решения и управления поведением автономных технических систем играют все более важную роль [1]. Цифровая обработка изображений также используется в системах видеонаблюдения. Системы видеонаблюдения в настоящее время активно используются для обеспечения безопасности в общественных местах. Каждая система формирования, передачи и регистрации видеосигнала, не будучи идеальной, вносит различные по своей физической природе искажения. Изображения, сформированные такими системами, как правило, не поддаются интерпретации. Поэтому весьма актуальной становится задача внедрения ме-

тодов предобработки и улучшение качество изображений.

Улучшение качества систем видеонаблюдения с модернизации всех технических модулей не актуально в финансовом плане. Кроме того, замена камер на камеры с более большим разрешением приведет большому объему данных которые сложно обработать и хранить. Внедрение методов предобработки и улучшение качества изображений позволяет выровнять изображение по определённой яркости что актуально для участков разным световым диапазоном (Рис.1).



**Рисунок 1 - Изображение до и после предобработки**

Все больше и больше ученых склоняются к тому факту, что метод эквализации гистограммы наиболее простой способ для улучшения качества изображений. Эквализация гистограммы является общепринятым и наиболее часто используемым инструментом для приведения яркостных характеристик изображения к стандартному виду. Этот алгоритм осуществляет выравнивание количества пикселей на изображении каждой конкретной интенсивности.



При внедрении методов предобработки в системах видеонаблюдения качество видеоизображений, получаемых от систем видеонаблюдения значительно улучшится при малых финансовых затратах.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Марахимов А.Р., Варламова Л.П. Блочная форма фильтра Калмана в обработке изображений с низким разрешением.//Журнал: Химическая технология. Контроль и управление. 2019 №4, стр 70-77.

2. А. В. Кокошкин, В. А. Коротков, К. В. Коротков, Е. П. Новичихин. Сравнение объективных методов оценки качества цифровых изображений//Журнал: Радиоэлектроника, №6, 2015

3. Захаров Р.К. Методы повышения качества изображений в задачах распознавания//Современные научные исследования и инновации. 2012. № 8

УДК 519.81

Б.Е. Никитин, доц., канд, физ.-мат. наук;  
М.Н. Ивлиев, доц., канд. техн. наук (ВГУИТ, г. Воронеж)

### **ПОСТРОЕНИЕ АГРЕГИРОВАННЫХ РЕЙТИНГОВ НА ОСНОВЕ ПРАВИЛ КОЛЛЕКТИВНОГО ВЫБОРА**

Построение агрегированного национального рейтинга высших учебных заведений можно представить как задачу коллективного выбора [1]. Пусть  $A = \{a_i\}$  - множество рассматриваемых вузов,  $i \in I$ ,  $I = \{1, 2, \dots, n\}$ . Обозначим  $P = \{P_j\}$  – множество рейтингов вузов, удовлетворяющих четырем критериям – публичности, стабильности, массовости и периодичности,  $j = 1, 2, \dots, m$ . В [2] приведены восемь таких систем оценивания вузов: национальный рейтинг университетов – Интерфакс; рейтинг «Первая миссия»; рейтинги университетов RAEX; рейтинг востребованности вузов - РИА-Новости; рейтинг по данным мониторинга эффективности; рейтинг «Оценка качества обучения»; рейтинг по результатам профессионально-общественной аккредитации; рейтинг «Международное признание». Каждая система рейтингования  $P_j$  наводит на множестве  $A$  соответствующее бинарное отношение  $R_j$ , удовлетворяющее следующим свойствам: антирефлексивности ( $\forall a_i \in A \ a_i \bar{R}_j a_i$ ), транзитивности ( $\forall a_s, a_l, a_f \in A \ (a_s R_j a_l) \wedge (a_l R_j a_f) \Rightarrow (a_s R_j a_f)$ ,  $s, l, f \in I$ ,  $s \neq l \neq f$ ) и связности ( $\forall a_s, a_l \in A, s \neq l \Rightarrow$  либо  $(a_s R_j a_l)$ , либо

$(a_l R_j a_s)$ ). Другими словами, на множестве  $A$  задано  $m$  строгих линейных порядков,  $L = \{R_1, \dots, R_m\}$ . Требуется построить результирующее (агрегированное) упорядочение  $R_*$  (ранжировку) с помощью правила  $F$  коллективного выбора:  $L^n \rightarrow R_*$ . Процедура Борда в качестве  $F$  рассматривалась в работе [1].

Согласно данному правилу коллективного выбора, в начале для каждого  $a_i$  вычисляется число  $b_j(a_i) = \text{Card}(L_j(a_i))$ , где  $L_j(a_i)$  – нижний срез альтернативы  $a_i$  в  $j$  – ом упорядочении вузов, построенном по рейтингу  $P_j$ . А затем оценка  $b(a_i)$  Борда определяется как сумма по всем  $j = 1, 2, \dots, m$ , т.е.  $b(a_i) = \sum_{j=1}^m b_j(a_i)$ . Итоговое упорядочение  $R_*$  вузов получается ранжированием  $a_i \in A$  относительно вычисленных оценок  $b(a_i)$ . В рамках рассматриваемой задачи для всех  $i$  и  $j$  мощность нижнего среза  $\text{Card}(L_j(a_i)) = k - t$ , где  $k$  – число непересекающихся интервалов, на которые разбивается числовая шкала рейтинга  $P_j$ ,  $t$  – номер интервала, в который попала альтернатива  $a_i$  в рейтинге  $P_j$ ,  $t = 1, \dots, k$ .

Заметим, что процедура Борда не удовлетворяет принципу Кондорсе и является одной из наиболее манипулируемых правил коллективного выбора [3]. Поэтому, при построении агрегированного рейтинга вузов в качестве правила  $F$  коллективного выбора предлагается использовать процедуры голосования, которые являются состоятельными по Кондорсе. К ним, в частности, относятся две процедуры - Коупленда и Кемени. Согласно правилу Коупленда, в начале на множестве  $A$  строится мажоритарное отношение  $\mu$ :

$$a_s \mu a_l \Leftrightarrow \text{card}(\{P_j | a_s R_j a_l\}) > \text{card}(\{P_j | a_l R_j a_s\}).$$

Далее для каждого  $a_i \in A$  вычисляется оценка  $z(a_i) = \text{card}(L(a_i)) - \text{card}(D(a_i))$ , где  $L(a_i)$  и  $D(a_i)$  – соответственно нижний и верхний срезы  $a_i$  в мажоритарном отношении  $\mu$ . Итоговое упорядочение  $R_*$  вузов получается ранжированием  $a_i \in A$  относительно вычисленных оценок  $z(a_i)$ .

Если при построении агрегированного рейтинга применять процедуру Кемени, то в качестве результирующего ранжирования  $R_*$  выступит медиана Кемени:

$$R_* = \arg[\underbrace{\min}_R \sum_{j=1}^m d(R, R_j)],$$

где  $d(R, R_j)$ - расстояние Кемени (мера близости) между ранжировками  $R$  и  $R_j$ . Алгоритм отыскания медианы Кемени приведен в [4].

В дальнейшем планируется провести сравнительный анализ результатов применения рассмотренных в работе трех процедур коллективного выбора при построении агрегированного рейтинга высших учебных заведений.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Наводнов В. Г., Мотова Г. Н., Рыжакова О. Е. Сравнение международных рейтингов и результатов российского Мониторинга эффективности деятельности вузов по методике анализа лиг // Вопросы образования. – 2019. – № 3. С. 130–151.

2. URL: [https:// best-edu.ru/ratings/nacionalnyj-agregirovannyj-rejting](https://best-edu.ru/ratings/nacionalnyj-agregirovannyj-rejting) (дата обращения: 16.01.2020).

3. Алескеров Ф.Т., Курбанов Э. О степени манипулируемости правил коллективного выбора // Автоматика и телемеханика. – 1998. – № 10. С.134-145.

4. Литвак Б.Г. Экспертная информация. Методы получения и анализа.- М., «Радио и связь», 1982.

УДК 628.381.1

О. А. Белый, канд. техн. наук, доц.;

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

#### **ПОДХОДЫ К ИНВЕНТАРИЗАЦИИ ВЫБРОСОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ**

В настоящее время задача определения выбросов загрязняющих веществ в системах очистных сооружений не является однозначно решенной из-за множественности влияющих на данный процесс факторов, а также невозможности полного контроля над ними. К таким факторам относятся значения температур воздуха и водной поверхности очистного сооружения, наличие пленок органических веществ на поверхности, гидрометеорологические условия, распределение и градиенты скорости ветра в различных слоях атмосферы, наличие ледового покрова и ряд других. Кроме того, практически не поддаются контролю биологические, физические, химических процессы, происходящие в конкретной системе, а потому не имеющие четко определенной математической закономерности, которую можно было бы однозначно применять для данного очистного сооружения. Задача усложнена тем, что здесь невозможно однозначно решить уравнение массопереноса для многокомпонентной си-

стемы жидкость-газ.

В этом ключе во всем мире проводятся исследования с целью выявить такие закономерности и определить такие параметры влияния на выбросы загрязняющих веществ, которые бы позволяли с высокой степенью адекватности рассчитывать выбросы, используя математические модели с наименьшим количеством констант, которые можно определить из экспериментальных измерений и обработки статистических данных по выбросам загрязняющих веществ. На данный момент эта задача является актуальной как с научной точки зрения, так и для практических приложений. Следует отметить, что к настоящему времени разработан ряд математических моделей и методик, используемых в мировой практике оценки выбросов загрязняющих веществ, в которых авторы прибегают к ряду допущений для получения желаемых результатов. Вместе с тем, необходимо учесть и то, что каждое очистное сооружение при схожей конструкции, может эксплуатироваться в различных технологических схемах, принимая потоки на очистку различного состава и температуры.

В этой связи, для более точного определения объемов выбросов в атмосферу загрязняющих веществ необходима разработка индивидуальных экологических нормативов выбросов.

На практике используются различные методики количественной оценки выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух очистных сооружений канализации (ОСК). Ряд руководств, устанавливающих процедуры для оценки выбросов ОСК разработано в США (USEPA 1997; AUEPA 1999; NSWEPА2001) [1]. Среди наиболее часто используемых методов количественной оценки выбросов в атмосферный воздух ОСК:

- непосредственное измерение выбросов с объектов очистных сооружений с использованием соответствующих методик отбора проб и выполнения измерений;

- составление материального баланса по отдельным веществам и элементам;

- определение количественного и качественного состава загрязняющих веществ, выделяющихся в атмосферный воздух, с использованием уравнений, описывающих массообмен между жидкой (сточные воды) и газовой (атмосферный воздух) фазами в условиях установившегося равновесия;

- использование коэффициентов выбросов (факторов эмиссии), значения которых определены путем статистической обработки резуль-

татов инвентаризации технологических параметров процесса очистки. Как правило, такие коэффициенты определяются путем статистической обработки результатов инвентаризации выбросов большого числа ОСК. Коэффициенты выбросов (КВ) получают путем анализа результатов измерений для стабильно работающего в нормальном режиме очистного оборудования.

Непосредственное измерение выбросов с объектов очистных сооружений с использованием инструментально- расчетных методик, которые основаны на сравнении состава проб воздуха, отбираемых непосредственно над поверхностью источника выделения или на определенном расстоянии от него с наветренной и подветренной сторон с учетом метеорологических условий. Такие методики в Беларуси регламентируются ТКП 17.08-16-2011 [2]. К наиболее информативным, позволяющим получить количественную информацию по выбрасываемым загрязняющим веществам, относятся методы, позволяющие отбирать для выполнения измерений пробы непосредственно с поверхности источников выбросов, а не на прилегающей территории.

Учитывая то, что в Республике Беларусь в настоящее время не введен в действие технический нормативный правовой акт, регламентирующий инвентаризацию и прогнозирование выбросов очистных сооружений канализации, при разработке такого документа необходимо учесть накопленный опыт выполнения работ такого вида в других странах. Следует разработать процедуру и выбрать инструментальные и инструментально–расчетные методики инвентаризации и контроля выбросов, учитывающие специфику данных сооружений [3].

Рассмотрим исходную модель: мощность  $M_i$  (г/с) выброса каждого  $i$ -того компонента загрязняющего вещества с открытой поверхности очистного сооружения в атмосферу можно рассчитать, используя формулу:

$$M_i = 0,9 \cdot 10^{-5} \cdot u \cdot a_1 \cdot (\tilde{N}_{i, \max} - \tilde{N}_{\delta, i}) \cdot S^{0,93}, \quad (1)$$

где:  $u$  (м/с) – скорость ветра на стандартной высоте флюгера  $z_{\text{ф}} = 10$  м, зафиксированная в период времени, когда была измерена концентрация  $C_{i, \max}$ ;  $a_1$  – безразмерный коэффициент, учитывающий влияние превышения  $\Delta T$  температуры водной поверхности источника выброса над температурой воздуха;  $C_{i, \max}$  (мг/м<sup>3</sup>) – максимальная концентрация  $i$ -го компонента загрязняющего вещества, измеренная в воздухе вблизи водной по-

верхности;  $\bar{N}_{\phi,i}$  (мг/м<sup>3</sup>) – средняя фоновая концентрация  $i$ -го компонента загрязняющего вещества в воздухе;  $S$  (м<sup>2</sup>) – полная площадь водной поверхности (без учета укрытия).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 EPA-453/R-94-080A AIR EMISSIONS MODELS FOR WASTE AND WASTEWATER U.S. EPA Contract No. 68D10118, November 1994.

2 ТКП 17.08-16-2011. Охрана окружающей среды и природопользование. Атмосфера. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух. Порядок определения выбросов от объектов предприятий нефтехимической отрасли.

3 Методические рекомендации по расчету выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух от неорганизованных источников станций аэрации сточных вод// Санкт-Петербург. – 2015. – 28 с.

УДК 628.316.12

А. С. Василевский, асп.; И. В. Войтов, проф. д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ФОСФАТОВ**

Поступление избыточного количества фосфорсодержащих сточных вод является огромной проблемой, угрожающей как пресноводным водоемам, так и морским водам. Даже умеренное антропогенное увеличение доступности фосфора влияет на конкуренцию между видами, что приводит к необратимым изменениям в водной экологической системе.

Для снижения содержания фосфора в сбрасываемой воде хорошо изучен ряд методов, включая биологические, химические, физические и физико-химические. Наиболее перспективным из вышеупомянутых методов является процесс адсорбции, учитывая, что загрязняющие вещества могут быть удалены в широком диапазоне рН и при низком их содержании, что приводит к эффективному улавливанию фосфатов.

Среди перспективных направлений получения сорбционных материалов является термическая модификация природных материалов, содержащих в своем составе Fe, Al, Ca и Mg. Природные материалы характеризуются низкой исходной стоимостью и простотой перевода их в активное состояние. Среди таких материалов особо можно выделить при-

родные кремнеземистые и карбонатные породы, которые распространены в земной коре.

Целью настоящих исследований явилось изучение влияния процессов структурообразования при высокотемпературной обработке природного кремнеземистого и карбонатного сырья Республики Беларусь на сорбционную емкость по фосфатам.

Для наиболее эффективных сорбентов проведены исследования вторичного загрязнения тяжелыми металлами сточных вод, содержание тяжелых металлов находится в пределах допустимых норм.

Практическая применимость отработанного сорбционного материала рассматривается в контексте использования в качестве фосфорсодержащего минерального удобрения либо его компонента. Тем самым решается вопрос возврата фосфора в производственный цикл.

УДК 628.325

В. Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук; Е. Г. Сапон, ассист. (БГТУ, г. Минск);

О. С. Дубовик, ведущий инженер-технолог;

В. В. Иванович инженер-технолог(УП «Минскводоканал», г. Минск)

### **ИСПЫТАНИЯ РЕЖИМОВ АНАЭРОБНОГО СБРАЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД МИНСКОЙ ОЧИСТНОЙ СТАНЦИИ**

В последние десятилетия особый интерес исследователей и инженеров связан с использованием анаэробного сбраживания для стабилизации осадков сточных вод (ОСВ) [1]. Анаэробное сбраживание – процесс бескислородного разложения органических веществ, протекающий в интервале температур от 0–110 °С. На практике наибольшее распространение нашли мезофильные (30–40 °С) и термофильные (50–60 °С) условия сбраживания. По данным за 2014 год около 67% биореакторов в мире эксплуатировались в мезофильном режиме и 33% в термофильном [2]. В результате анаэробного сбраживания ОСВ образуется биогаз, который может быть использован как возобновляемый источник энергии. Он представляет собой смесь газов: метан (55–75%), углекислый газ (30–45%), сероводород (1–2%), азот (до 1%), водород (до 1%), следовые количества кислорода и оксида углерода [3].

Термофильное сбраживание имеет ряд существенных преимуществ таких как, большая метаболическая активность микроорганизмов, и как следствие более высокая степень сбраживания органического вещества

ОСВ, практически полное уничтожению вирусных и бактериальных патогенов, а также лучшие водоотдающие свойства сброженных ОСВ [3, 4]. К недостаткам процесса термофильного сбраживания относят его высокую энергоемкость и низкую стабильность, что препятствует широкой коммерциализации термофильного сбраживания. Это связывают с тем, что метаногены очень чувствительны к резким изменениям температуры, которые могут иметь место на практике. Это необходимо учитывать при реализации крупных инвестиционных проектов по реконструкции очистных сооружений канализации, а с целью наиболее обоснованного выбора технологии анаэробного сбраживания ОСВ необходимо проводить пилотные испытания.

На Минской очистной станции (МОС) были проведены испытания двух режимов анаэробного сбраживания на полупромышленной пилотной установке (установка). Целью проведения испытаний было экспериментальное обоснование режима сбраживания и получение исходных данных, для проектирования новой системы обработки ОСВ МОС.

Работа проводилась в рамках Рамочного соглашения о сотрудничестве по проведению испытаний на УП «Минскводоканал» между БГТУ, УП «Минскводоканал», компаниями AQUA Consult Ingenieur GmbH, Cambi и Европейским экологическим центром KREVOX. Испытания вариантов анаэробного сбраживания осадков сточных вод проведены с использованием установки контейнерного типа, безвозмездно предоставленной фирмой AQUAConsult Ingenieur GmbH.

Установка включает четыре биореактора с рабочим объемом 80 дм<sup>3</sup> каждый. Реакторы оборудованы аналитической и инструментальной системами для поддержания и контроля следующих показателей иловой смеси: температура, рН, окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) и уровень заполнения. Установка оснащена расходомерами и газоанализатором, для контроля за количественным и качественным составом образующегося биогаза. Работоспособность установки и контроль показателей в соответствии с программой испытаний обеспечивали сотрудники БГТУ, МОС и AQUA-Consult Baltic.

В течение девяти месяцев анаэробной стабилизации подвергнуто более трех тонн ОСВ, выполнено более 1000 лабораторных исследований. Осадки сточных вод до и после сбраживания анализировали в лабораториях кафедры промышленной экологии БГТУ по следующим параметрам: влажность, взвешенные вещества, доля беззольного вещества, общий фосфор, общий азот, химическое потребление кислорода (ХПК).



Анализ жидкой фазы сброженных осадков проводили в лаборатории Минской очистной станции по следующим параметрам: фосфаты, азот аммонийный, ХПК, БПК. Математическую обработку результатов проводили с использованием программы Microsoft Excel.

Помимо инструментального анализа выхода биогаза, производили его оценку по степени сбраживания органического (беззольного) вещества ОСВ.

В результате проведения испытаний получена информация о степени сбраживания ОСВ МОС и суточном выходе биогаза, составе жидкой фазы сброженных ОСВ.

Степень сбраживания органического вещества ОСВ в условиях проводимых испытаний составила:

- в мезофильном режиме сбраживания (гидравлическое время удержания 20 суток) – 37,4 %;
- в термофильном режиме сбраживания (гидравлическое время удержания 12 суток) – 44,3 %.

Получена информация о составе жидкой фазы сброженных ОСВ. Установлено, что среднее содержание азота аммонийного в жидкой фазе ОСВ, сброженных в термофильном режиме, примерно в 1,5 раза больше чем в жидкой фазе ОСВ, сброженных в мезофильных условиях.

Показано, что среднее содержание фосфора фосфатного в жидкой фазе сброженных ОСВ составляет 120,0 мгР/дм<sup>3</sup> и не зависит от температурных условий.

В условиях проведения испытаний на установке более предпочтительным режимом сбраживания является термофильный режим. Это выбор обусловлен несколькими факторами. Во-первых, более высокой степенью разложения органического вещества ОСВ, за счет повышения растворимости органических соединений и высокой скорости микробиологических процессов. Во-вторых, большим выходом биогаза, который может быть использован для получения энергии. В-третьих, меньшим гидравлическим временем удержания ОСВ, а соответственно и большей производительностью метантенков. Кроме того, повышенная температура процесса позволяет добиться обеззараживающего эффекта.

Полученные данные могут быть использованы при выборе и разработке проектных решений по реконструкции МОС УП «Минскводоканал».

## ЛИТЕРАТУРА

1 Ванюшина А. Я., Данилович Д. А. Анаэробное сбраживание ключевая технология обработки осадков городских сточных вод / А. Я. Ванюшина, Д. А. Данилович // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – №. 10. – С. 58–65.

2 De Baere L., Mattheeuws B. Anaerobic digestion of the organic fraction of municipal solid waste in Europe – Status, experience and prospects // Waste Management. – 2014. – Vol. 3. – P. 517–526.

3 Khalid, A. The anaerobic digestion of solid organic waste / A. Khalid, M. Arshad, M. Anjum, T. Mahmood, L. Dawson // Waste Manag. – 2011. – Vol. 31, no. 8. – P. 1737–1744.

4 Chen, Y. Creamer Inhibition of anaerobic digestion process: A review / Ye Chen, Jay J. Cheng, S. Kurt // Bioresource Technology. – 2008. – Vol. 99, no. 10. – P. 4044–4064.

УДК 504.064.47: 628.386

О. С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;  
В. И. Чепрасова, мл. науч. сотр.; А.А. Ковалёва, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХИМИЧЕСКОГО НИКЕЛИРОВАНИЯ

В машиностроении и других отраслях промышленности широкое распространение получили процессы гальванического и химического никелирования. В основном применяется гальваническое никелирование, но в некоторых случаях химическое никелирование является незаменимым. Главным его достоинством является равномерное распределение металла по поверхности рельефного изделия любого профиля, что недостижимо при гальваническом покрытии.

В процессе химического никелирования образуются отработанные растворы, характеризующиеся высокой концентрацией ионов никеля. В настоящее время они, как правило, хранятся на территории предприятия либо сбрасываются на очистные сооружения совместно с промывными сточными водами. Это не только приводит к загрязнению окружающей среды ионами никеля, которые обладают токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, но и к потере ценных сырьевых ресурсов.

Учитывая хромофорные свойства никеля, в работе исследовалась

возможность использования отработанных растворов химического никелирования для получения пигментов.

На основании литературных данных в качестве осадителя ионов никеля был выбран гидроксид натрия. Это связано с тем, что гидроксид никеля, образующийся в этом случае, имеет низкое значение произведения растворимости ПР, что обеспечивает высокую степень извлечения никеля из раствора; кроме этого гидроксид никеля получил широкое распространение в качестве пигмента.

Для определения необходимого количества осадителя и рН осаждения было проведено потенциометрическое титрование отработанного электролита химического никелирования 1н раствором гидроксида натрия NaOH. Полученная интегральная кривая потенциометрического титрования имеет пологий ход, поэтому для установления рН осаждения были проведены дополнительные исследования. К определенному количеству отработанного электролита химического никелирования добавляли различное количество осадителя (гидроксида натрия) и фиксировали рН и концентрацию ионов никеля в фильтрате. Было установлено, что образование незначительного количества осадка начинается при рН 6, интенсивное выпадение осадка наблюдается при рН 10 и выше. Завершается осаждение  $Ni^{2+}$  при рН 13.

При старении осадка гидроксида никеля происходит увеличение его ПР: для свежеприготовленного гидроксида никеля  $ПР = 2 \cdot 10^{-15}$ , а после старения значение ПР уменьшается до  $6,3 \cdot 10^{-18}$ . Поэтому осадок подвергался старению в течение 30 минут. Отмывка осадка проводилась до тех пор, пока общее солесодержание в промывных водах над осадком не соответствовало солесодержанию в питьевой воде, для чего потребовалось пять промывок.

Далее осадок высушивался при температуре 100°C. Высушенный осадок имел светло-зеленый цвет. Степень извлечения  $Ni^{2+}$  составила более 99%, выход осадка – 17,03 г из 1 л отработанного электролита химического никелирования.

На основании дифференциально-термического анализа была выбрана температура термообработки полученного осадка 350°C. После термообработки был получен материал черного цвета.

Рентгенофазовый и элементный анализ образцов после сушки и после обжига свидетельствует об образовании гидроксида никеля и оксида никеля соответственно. Для полученных материалов были определены такие свойства, как маслосемкость I рода, маслосемкость II рода,

укрывистость, потери при прокаливании, рН водной вытяжки, которые свидетельствуют о возможности их использования в качестве пигментов в различных отраслях промышленности.

Для определения цвета полученных материалов использовали аддитивную цветовую модель – RGB (аббревиатура английских слов red, green, blue – красный, зелёный, синий), описывающая способ кодирования цвета для цветовоспроизведения с помощью трёх цветов, которые принято называть основными. Выбор основных цветов обусловлен особенностями физиологии восприятия цвета сетчаткой человеческого глаза. В соответствии с этой моделью высушенный образец имеет цвет «очень светло зеленый», а обожженный – «почти черный».

Таким образом, отработанные электролиты химического никелирования можно использовать для получения зеленых и черных пигментов, что позволит превратить жидкий отход во вторичное сырье и снизить воздействие химического никелирования на окружающую среду.

УДК 543.544

Ю. Г. Янута, вед. науч. сотр., канд. техн. наук  
(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск)

### **ВЫБОР МАРКИ SEPHADEX'А И ПАРАМЕТРОВ ПРОВЕДЕНИЯ ОПЫТА ПРИ ИЗУЧЕНИИ МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ**

Водорастворимые гуминовые вещества (ВГВ) – это группа гуминовых соединений, которые способны растворятся в воде. В их состав входят фульвокислоты и часть окисленных гуминовых кислот растворимых в диапазоне рН от 2 до 5. Ранее нами разработана методика концентрирования таких соединений. Целью данных исследований было изучить возможность применения гель-проникающей хроматографии на Sephadex'ах различной степени сшивки для определения молекулярно-массовое распределения ВГВ. Из литературы известно, что Sephadex'ы используются для изучения молекулярно-массового распределения гуминовых и фульвокислот, однако отсутствуют данные по возможности использования их для изучения ВГВ. Нами использованы Sephadex G-10, G-20, G-50, G-75, G-100. Для изучения молекулярно-массового распределения фульвокислот используют Sephadex G-10 и G-20. Установлено,

ВГВ обладают большей молекулярной массой, что не позволяет эффективно использовать данные марки гелей. В частности, при разделении на Sephadex G-10 и G-20 на гель-хроматограмме наблюдается пик неразделенных высокомолекулярных компонентов, площадь которого составляет 40 и 30 % от общей площади гель-хроматограммы соответственно. Использование Sephadex G-50, G-75, G-100 позволяет полностью разделить образец, а содержание высокомолекулярных фрагментов, не разделяемых на данных гелях не превышает 10 %, а для геля G-100 практически отсутствуют фракции, выделяемые на уровне внешнего объема колонки определяемого по Dextran Blue (молекулярная масса 2 000 000 D).

Изучено влияние элюента на выход и форму гель-хроматографической кривой, в качестве которого использовали 0,01 н HCl; 0,01 н LiOH; 0,1 н LiOH; 0,01 н KOH; 0,01 н NaOH. Установлено, что в качестве элюента предпочтительно использовать 0,01 н LiOH, что снижает количество фракций уходящих в «крылья» хроматограммы (общий объем колонок определяли по раствору фенола). Увеличение концентрации щелочи приводит к деструкции геля и снижению скорости элюирования. Введение в элюент раствора NaCl снижает количество образца, выходящего за общий объем колонок.

УДК 674.8

Л. А. Шибека, доц., канд. хим. наук; М. В. Протас, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАПРАВЛЕНИЙ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ДРЕВЕСНЫХ ОТХОДОВ**

Развитие промышленности ведет к увеличению доли вовлекаемых природных ресурсов, в том числе растительных. С ростом потребления этих ресурсов закономерно увеличивается доля отходов производства. Согласно данным статистической отчетности [1] в Республике Беларусь в 2018 году образовалось 60,723 млн. т отходов производства, из которых на долю отходов животного и растительного происхождения пришлось 8,7%. Древесные отходы составляют в них значительное количество. Несмотря на вовлечение древесных отходов в хозяйственный оборот, определенная часть отходов лесозаготовок и деревообработки остается невостребованной.

Цель работы – сравнительный анализ различных направлений использования древесных отходов для обоснования их практического при-

менения в хозяйственной деятельности.

Анализ научно-технической и патентной литературы позволил выделить несколько основных направлений использования древесных отходов: использование в качестве сырья для производства древесных плит (МДФ, ДСП и др.); получение удобрений, экстрактов и другой продукции; получение тепловой энергии, а также материалов, выступающих в качестве топлива.

В работе проведены исследования по оценке возможности использования древесных отходов в процессе очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Исследования проводили на модельных сточных водах в статических условиях. В качестве объектов исследования выступали различные образцы древесных отходов: щепа и древесная кора; данные отходы, обработанные карбамидом; механическая смесь, состоящая из указанных выше древесных отходов и торфа, в массовом соотношении 1:1, обработанная карбамидом.

Определение ионов меди, никеля и цинка осуществляли в растворе до и после взаимодействия (в течении 1,5 часа) образцов отходов и сточной воды титриметрическим методом [2]. Начальные концентрации ионов тяжелых металлов в растворе изменялись в диапазоне 0,1-2,5 г/дм<sup>3</sup>.

Установлено, что рассматриваемые образцы древесных отходов характеризуются различной способностью извлекать ионы тяжелых металлов из сточных вод. Наибольшей способностью извлекать ионы никеля из раствора обладают древесные отходы, обработанные карбамидом (поглотительная способность сорбционного материала в рассматриваемом диапазоне начальных концентраций металла в пробе достигает 60 мг/г отхода). В большей степени из сточных вод извлекаются ионы никеля и меди, в меньшей – ионы цинка.

С целью установления наиболее целесообразного способа обращения с древесными отходами в работе проведен сравнительный анализ трех вариантов применения древесных отходов: прямое сжигание отходов для получения тепловой энергии; получение удобрений на основе отходов; использование отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Для каждого из указанных вариантов обращения с отходами были составлены технологические схемы, выявлены достоинства и недостатки, произведены расчеты экономической эффективности использования древесных отходов.

Установлено, что прямое сжигание отходов позволяет использовать раз-

личные виды древесных отходов в качестве топлива, что экономит денежные средства на покупку энергоносителей и снижает потребление исчерпаемых горючих ископаемых. Недостатком данного метода является образование древесной золы и необходимость очистки выбросов загрязняющих веществ. Из-за высокой влажности древесных отходов не всегда их прямое сжигание в теплоэнергетических установках является экономически оправданным.

Применение древесных отходов для получения удобрений вызывает необходимость проведения определенной обработки отходов (измельчение, увлажнение, добавление питательных солей и др.), а также применения определенных видов микроорганизмов.

Использование древесных отходов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов позволяет снизить стоимость сорбентов, однако вызывает необходимость создания системы обезвреживания отработанного сорбционного материала. С экономической точки зрения наиболее выгодным является этот вариант использования отходов, однако реализация его на практике требует создание системы сбора и транспортировки отходов, а также модернизации действующих систем очистки сточных вод на промышленных предприятиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Охрана окружающей среды в Республике Беларусь. Статистический сборник. – Минск: Национальный статистический комитет Республики Беларусь, 2019. – 200 с.

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

УДК 631.811

А. В. Лихачева, доц., канд. техн. наук; И. Н. Елец, студ. (БГТУ, г. Минск)

### **ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ ЗАО «ВИТЭКС»**

Предприятие ЗАО «Витэкс» специализируется на выпуске косметической продукции на основе натурального растительного сырья. На территории Филиала СХК ЗАО «Витэкс» находится участок по производству экстрактов трав, где производится около 50 наименований экстрактов.

На предприятии особое внимание уделяется вопросу совместимости технологий производства продукции и экономному использованию ресурсов. Современное оборудование позволяет создавать новое изделие в лабораторных условиях, максимально приближенных к производственным. Далее полученный продукт проверяется на соответствие всем необходимым требованиям, и только после этого начинается массовый выпуск.

На предприятии проводится постоянно работа по совершенствованию технологий производства, однако особенности технологий получения экстрактов из растительного сырья таковы. Что при этом образуются отходы производства, содержащие значительное количество подсолнечного масла или пропиленгликоля (вещества, которыми проводится экстракция). Постоянное расширение ассортимента выпускаемой продукции приводит к образованию разных по составу отходов.

На данный момент, образующиеся отходы накапливаются на территории предприятия, т.к. не подлежат захоронению. Одним из возможных направлений обращения с данными отходами является их биокомпостирование с последующим использованием образующихся компостов в качестве компонентов улучшающих структуру почвы, входящих в состав почвогрунтов, используемых при рекультивации нарушенных земель, при закладке отработанных карьеров и т.д.

При выполнении данной работы были изучены требования к осадкам сточных вод и компостам на их основе, предъявляемые к ним в зависимости от области их дальнейшего использования.

Исследования проводили в лабораторных условиях применяя технологическое моделирование, позволявшее воспроизвести процесс биокомпостирования отходов с соблюдением оптимальных технологических параметров. В качестве структурообразующей добавки использовали опилки или кору. Исследования проводили в течение 10 месяцев.

По результатам работы установлено, что наибольшей степени биodeградации подверглись пробы, содержащие такой отход как корень лопуха после масляной экстракции. Эти же пробы характеризуются наибольшим содержанием соединений азота, фосфора и калия.

В остальных пробах процесс биodeградации проходил крайне медленно. Это связано с тем, что растительные отходы содержат пропиленгликоль, который используется при получении экстрактов. Установлено, что пропиленгликоль обладает антибактерицидными свойствами, поэтому про-



цесс компостирования замедляется.

Таким образом, для разработки рекомендаций по совершенствованию системы обращения с отходами ЗАО «Витэкс», исследования необходимо продолжить в направлении поиска способов подготовки отходов к биокомпостированию и вариантов интенсификации биodeградации отходов, содержащих трудноразлагаемые компоненты.

УДК 504.064.47:621.357.7

А. В. Лихачева, доц., канд. техн. наук; Н. Л. Санкевич, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

### **ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЦИНКОВАНИЯ**

В процессах гальванической обработки поверхности с целью придания ей антикоррозионных и декоративных свойств используются разнообразные реагенты, содержащие тяжелые металлы. Они входят в состав побочных продуктов этого производства – твердых и жидких отходов, сточных вод, выбросов в атмосферу. В результате предприятия, на которых функционируют гальванические цеха (участки), являются основными источниками поступления токсичных тяжелых металлов в объекты окружающей среды.

Процесс гальванического цинкования материал- и водоемкий: 77,8 % от массы исходного сырья составляет вода, коэффициент использования сырья за один цикл составляет 0,049 %, поэтому электролиты цинкования многократно используются в технологическом процессе.

В результате протекания процесса электролиты со временем приходят в негодность и их заменяют новыми, при этом образуются отработанные электролиты цинкования.

Использованием и обезвреживанием отходов гальванического производства занимается незначительная часть предприятий, а с учетом все возрастающего количества образующихся и уже накопленных отходов гальванического производства проблема обращения с ними требует неотлагательного решения в масштабах всей страны [1].

Высокое содержание в гальванических отходах, в том числе отработанных электролитах цинкования, цинка позволяет рассматривать их в качестве сырьевого ресурса для получения цинксодержащих соединений.

На кафедре промышленной экологии были проведены исследования направленные на получение оксида цинка из отработанных раство-

ров гальванического цинкования. Метод получения цинковых белил основан на осаждении при температуре 85 °С оксида цинка из отработанного электролита цинкования, в качестве осадителя использовался уротропин ((CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>) [2].

В ходе исследований установлено: на выход готового продукта влияет состав отработанного электролита цинкования, а именно присутствие блескообразователя СБЦ-1; при использовании в качестве осадителя уротропина выход готового продукта выше, по сравнению с другими осадителями (этилендиамин, гидроксид натрия, карбонат натрия).

Оптимальными условиями осаждения оксида цинка из отработанных электролитов цинкования уротропином следующие:

- температура осаждения 87 °С;
- рН осаждения 11;
- соотношение отработанный электролит цинкования:уротропин – 1:2;
- время осаждения 1,5 ч;
- время отстаивания 4 ч.

При данных параметрах выход готового продукта составил 92,5 %.

Результаты рентгенофазового анализа осадка, полученного при осаждении из отработанных электролитов цинкования ОАО «Речицкий метизный завод», свидетельствуют об однофазной кристаллической структуре образца, кристаллической фазой которого является оксид цинка (ZnO).

Маслоемкость полученного оксида цинка составила 45,5 г/г, укрывистость равна 120 г/м<sup>2</sup>, оба данные значения соответствуют требуемым значениям ГОСТ 482-77.

На основании результатов исследований полученный оксид цинка можно отнести к марке БЦЗ по ГОСТ 202-76, который применяется для производства масляных и алкидных красок, строительных материалов и неотвественных асбестотехнических изделий.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Марцуль В. Н. [и др.] Очистка сточных вод гальванических цехов предприятия Республики Беларусь / В. Н. Марцуль [и др.] / Сб. науч. трудов БГТУ, 2013 – №3. Химия и технология неорганических веществ. – С. 61–67.

2 Сяовэй Ц. Разработка методов получения наночастиц оксида цинка различных форм и размеров: дисс. работа на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Москва, 2014. – 154 с.

УДК 621.039.001.5

А. А. Андрижиевский, д-р техн. наук (БГТУ, Минск);  
А. Г. Трифонов, д-р техн. наук, М. Л. Михайлюк  
(ОИЭЯИ – «Сосны», г. Минск)

## **ОЦЕНКА ДИНАМИКИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ВЫБРОСОВ ИЗ ГРАДИРНИ АЭС С УЧЕТОМ ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Основной системой охлаждения турбинного оборудования энергоблоков Белорусской АЭС являются башенные испарительные градирни. Башенная градирня представляет собой железобетонную или металлическую трубу конической формы, внутри которой находится система подачи воды, ороситель и резервуар. Работающая градирня АЭС выбрасывает в атмосферу нагретый от 31 до 45°С насыщенный водяными парами воздух, содержащий капли воды размером 100-500 мкм в количестве 0,5-1 г на 1 м<sup>3</sup> воздуха. С парами в атмосферу поступает примерно 95% тепла, отводимого от охлаждаемого оборудования, а оставшаяся часть тепла отводится в водные источники с продувочной водой. Интенсивность теплового потока на выходе из градирни в зависимости от тепловой нагрузки может достигать 250-300 кВт/м<sup>2</sup>. Он создает паровой факел, поднимающийся на высоту до 150-300 м и распространяющийся в направлении ветра на 2-10 км. Наличие парового факела является неотъемлемым признаком мокрых градирен, работающих по принципу испарительного охлаждения воды.

При определенном сочетании погодных условий вследствие испарений из градирни, в инфраструктуре АЭС может формироваться местный микроклимат. Так, при перемешивании выходящего из градирен теплого воздуха с наружным более холодным воздухом, происходит конденсация выносимого пара и образуется паровоздушный факел. Капли воды диаметром от 1 до 60 мкм, выброшенные через выходное сечение башни градирни или образовавшиеся в атмосфере в результате конденсации пара, выпадают в атмосфере в виде мороси или тумана.

Одним из существенных факторов воздействия градирни на окружающую среду является влияние ее капельных выбросов на динамику распространения аэрозольных технологических выбросов из вентиляционных труб. Важно отметить, что при определенных по-

годных условиях капли, которые концентрируются на препятствиях, могут приводить к образованию гололеда или измороси. Гололед диаметром 20 мм и более является стихийным явлением и приводит к чрезвычайным ситуациям в секторе связи, энергетическом секторе и может стать причиной нарушения производственной деятельности АЭС.

В данной работе приведены некоторые результаты тестовых вычислительных экспериментов по моделированию влагопереноса из градирен белорусской АЭС.

В основу вычислительного алгоритма положены базовые сопряженные системы пространственных нестационарных уравнений сохранения массы, тепловой энергии и импульсов для транспортного воздушного потока, капельной влаги и аэрозольных частиц. Данный вычислительный алгоритм позволяет провести моделирование процессов переноса в многокомпонентной среде с учетом условий окружающей среды.

В качестве граничных условий на поверхности градирни задается скорость потока Стефана, температура поверхности воды и концентрация насыщенных паров воды при данной температуре. На внешней границе – влажность воздуха, толщина пограничного слоя.

Для реализации математической модели разработаны специализированные формализованные расчетные шаблоны с использованием математических конструкций COMSOL Multiphysic. Расчетная сетка формировалась на основе метода конечных элементов в интерпретации данного программного пакета.

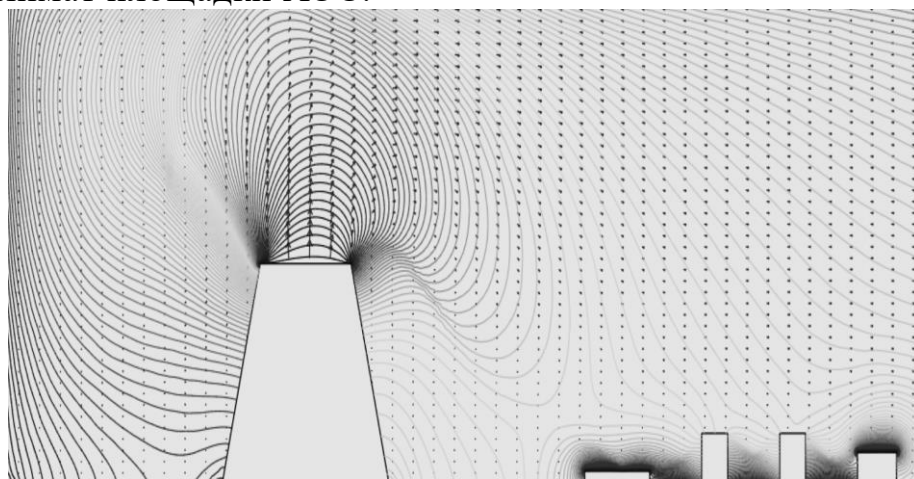
При проведении тестовых вычислительных экспериментов принимались следующие метеорологические данные: температура наружного воздуха равная 0°C, скорость ветра – до 10 м/с. Концентрация капельной влаги определялась заданными метеорологическими условиями и режимом работы градирни. При этом учитывалось, что при средних скоростях воздуха в оросителе градирни ~1,2-1,6 м/с через верх башни (капельный унос) выносятся преимущественно капли диаметром 50-500 мкм (скорость воздуха на выходе – из башни градирни ~ 5-7 м/с). Температура на выходе из градирни принималась равной 30°C.

На рис.1, в качестве иллюстрации применения вычислительного алгоритма, приведены линии тока и поля концентраций капельной влаги на выходе из градирни, в приземной области и на элементах

инфраструктуры АЭС.

В результате проведения вычислительных экспериментов получены поля концентраций компонентов парогазовой смеси в пределах площадки АЭС без учета и с учетом эффекта туманообразования. Из полученных результатов следует, что при отсутствии эффекта туманообразования происходит смешение концентрации капель с набегающим потоком воздуха и рассеивание в атмосфере.

Серия тестовых вычислительных экспериментов для модели капельного переноса с учетом фазовых превращений показала, что при учете фазового перехода наблюдается следующий эффект: часть капель в транспортном воздушном потоке испаряется, переходит в пар и рассеивается. Однако при этом концентрация капель на препятствиях (элементах инфраструктуры АЭС) хотя и уменьшается, но менее значительно, чем в воздухе. Наличие подобных эффектов подтверждает необходимость учета фазового перехода в системе «воздух – пар – капельная влага» для достоверности оценки влияния градирни на микроклимат площадки АЭС.



**Рисунок 1 - Линии тока и поля концентраций капельной влаги на выходе из градирни, в приземной области и на элементах инфраструктуры АЭС**

Полученные в данной работе результаты продемонстрировали достоинства разрабатываемого модельного продукта. Следующим этапом развития данной модели будет расширение ее функциональных возможностей, включая увеличение размерности решаемой задачи до 3D и прогнозирование гололедообразования.

Ю. А. Климош, доц., канд. техн. наук;  
С. Е. Баранцева, доц., канд. техн. наук; И. М. Азаренко, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ УТИЛИЗАЦИИ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ДОРОЖНОГО ЩЕБНЯ МИКАШЕВИЧСКОГО РУПП «ГРАНИТ»**

В районах интенсивного развития горного производства особенно остро стоит проблема постоянно увеличивающихся площадей отвалообразований, негативно влияющих на экологическую обстановку региона. Отрицательными факторами являются исключение из хозяйственного оборота больших площадей земель, занятых отходами производства; уничтожение или снижение качества земель из-за пылевых заносов с отвалов и хвостохранилищ. Использование техногенных месторождений является составной частью малоотходной технологии, которая способствует повышению эффективности разработки месторождений, оздоровлению экологической обстановки в районах горноперерабатывающих предприятий и расширению минерально-сырьевой базы Беларуси.

Микашевичское месторождение строительного камня, являющееся частью кристаллического фундамента юга Беларуси, разрабатывается карьерным способом РУПП «Гранит», который представляет собой многофункциональный технологический комплекс. Производимый из горных пород щебень, как наиболее твердый и прочный, является одним из основных материалов, используемых в строительстве, реконструкции, ремонте и содержании автомобильных дорог. В настоящее время в составе 21 млн.т переработанных за год пород около 25 % (5,2 млн.т) приходится на техногенные отходы, в частности на некондиционную фракцию – гранитоидные отсеvy и циклонную пыль.

Разрабатываемые горные породы представлены в основном гранитами, диоритами и гранодиоритами, объединенными общим названием – гранитоиды; в подчиненном количестве здесь присутствуют метадиабазы и метагаббро. Благодаря значительному усреднению при неоднократном промежуточном дроблении существенным преимуществом гранитоидных отсеvов являются относительно небольшие колебания их химического состава. Это является реальной предпосылкой их использования в качестве сырьевой основы для получения силикатных материалов мно-

гоцелевого назначения, одним из которых являются пористые теплоизоляционные заполнители.

Химический и минеральный состав гранитоидных отсевов приведен в таблице.

**Таблица - Химический и минеральный состав отсевов**

Оксиды	Содержание, мас. %	Минеральные фазы	Содержание, об. %
SiO <sub>2</sub>	61,64	Плагиоклаз	50–60
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14,86	Микроклин	1–5
CaO	4,38	Кварц	5–12
MgO	3,32	Биотит	10–20
FeO+Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,94	Амфибол	5–15
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	2,52	Эпидот	4–7
TiO <sub>2</sub>	0,93	Магнетит	5,0–6,0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,35	Сфен	0,5–0,7
MnO	0,19	Циркон	ед.зн.
п.п.п.	2,87	Лейкоксен	ед.зн.

Наиболее востребованными в настоящее время являются пористые заполнители типа керамзита, широко применяющиеся в промышленном и гражданском строительстве при производстве легких бетонов, блоков «Термокомфорт», а также в качестве самостоятельного засыпного материала.

Основными компонентами разработанных нами сырьевых композиций для получения теплоизоляционного пористого материала являются гранитоидные отсевы Микашевичского РУПП «Гранит», глина «Лукомль», вспениватель – отходы карбида кремния, связующее – карбоксиметилцеллюлоза и вода. Поскольку гранитоидные породы являются непластичными, для получения керамической массы, способной гранулироваться, было экспериментально подобрано количество глинистого компонента, обеспечивающее необходимую пластичность и формовочные свойства для получения сырцовых гранул.

Установленная закономерность улучшения пластичности массы с использованием гранитоидных отсевов в ряду содержания добавки глины (10→30→50)% подтверждена ростом числа пластичности, составляющим (3,8→10,2→17,5) соответственно. В качестве оптимального выбран состав Г–3 с соотношением «гранитоидные отсевы/глина» равным 2,33/1, керамическая масса которого соответствует категории «умеренно пластичная» и содержит максимально возможное количество породы и минимальное количество пластифицирующей добавки, что является положительным не только с экологической точки зрения, но и с

экономической.

Основанием для выбора параметров термической обработки обеспечивающих необходимый коэффициент вспучивания и объемную плотность материала является синергизм двух процессов – изменения пиро-пластического состояния системы за счет образования жидкой фазы и процесса образования газообразной фазы при окислении карбида кремния. Результаты градиентной термической обработки позволили условно выделить 3 стадии изменения агрегатного состояния порошкообразной пробы гранитоидных отсеков: 1140–1165°C – уплотнение и начало спекания; 1165–1200°C – плавление; 1200–1350°C – образование расплава. Технологические стадии получения пористого заполнителя из разработанных составов включают: подготовку сырьевой композиции → формование сырцовых гранул → сушку гранул (100°C) → обжиг по двухстадийному режиму (600°C – 10 мин, 1190–1210°C – 10 мин) → инерционное охлаждение → рассев на фракции.

Фотографии образцов после обжига и поверхности среза гранулы (рисунок) свидетельствуют о достаточной однородности материала с довольно равномерным распределением пор по его объему.



а

б

а) – сырцовые и обожженные гранулы; б) – поперечный срез обожженной гранулы

**Рисунок – Фотографии образцов сырцовых и обожженных гранул (а)  
и поверхности среза гранулы (б)**

Результаты исследования свидетельствуют о том, что сырьевые композиции являются экономичными и доступными. Основным компонентом являются гранитоидные отсеки, что позволяет обеспечить утилизацию значительного количества отходов производства дорожного щебня РУПП «Гранит» и внести ощутимый вклад в улучшение экологической ситуации прилегающей к нему территории.



УДК 661.727.83

А.В. Дернович, зам. директора РНПЦ НХТ и П (БГТУ, г. Минск)

**ПЕРСПЕКТИВЫ ПЕРЕРАБОТКИ ОТХОДОВ  
СЕЛЬХОЗПРЕДПРИЯТИЙ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
И ОТХОДОВ ПОТРЕБЛЕНИЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА  
ФУРФУРОЛА И ПРОДУКТОВ БИОСИНТЕЗА МЕТОДОМ  
ГИДРОЛИЗА. СОВРЕМЕННЫЙ ПОДХОД**

В РБ низкий уровень переработки отходов сельхозпредприятий (треста льна, солома злаковых культур и кукурузная кочерыжка - ОСП) и отходов потребления (твердых коммунальных отходов - ТКО). Целью данного исследования было показать возможность использования указанных отходов. Из ОСП при гидролизе получают востребованные продукты: фурфурол, спирт технический гидролизный (биоэтанол), кормовые дрожжи, метанол и др.

На гидролизных заводах реализуются две схемы получения фурфурола. Первая, сгонка фурфуролсодержащего пара, т.н. парофазный гидролиз. Вторая, конденсация паров самоиспарения гидролизатов.

Фурфурол успешно используется для получения производных фуранового ряда: сальвана, фурана, тетрагидрофурана, фурфурилового и тетрагидрофурфурилового спиртов и др.

В качестве сырья для получения фурфурола методом гидролиза в РБ использовались: щепка, стружка, опилки, и одубина, а ОСП не использовались. Этому мешало: загрузка существующих мощностей, отсутствие ТЭР (гидролизное производство энергозатратное) и большие накопления отходов производства – лигнина, создающего проблемы экологического и санитарно - гигиенического плана.

Проблема полигонов лигнина была достаточно острой и не решалась многие десятилетия. В последнее время разработаны и внедрены современные технологии, позволяющие переработать лигнин в востребованные товары. Сегодня объемы накопленного в РБ лигнина снижаются.

В РБ основной кормовой культурой является кукуруза. В настоящее время из общего количества посевных площадей кукурузы свыше 100 тыс. га убирается на зерно.

На Мозырском кукурузокалибровочном заводе (ККЗ) планируется в 2020 году произвести 12,5 тыс. т семян, Ивацевичском ККЗ - 15 тыс. т семян. На этих предприятиях образуется многотоннажный отход -

стержни початков кукурузы (СПК) от 10,5 до 13,6 тыс. т в год [1]. В настоящее время СПК и другие ОСП сжигаются или идут на подстилку скоту.

Содержание в СПК пентозанов и уроновых кислот до 41% а.с.с. [2]. Из 1 т а.с.с. СПК можно получить фурфурола до 240 кг и 350 кг редуцирующих веществ (РВ). В промышленном производстве методом гидролиза получают 110 кг фурфурола и 180-200 кг РВ из 1 т а.с.с. [2]. Простые расчеты показывают, что из СПК ККЗ методом гидролиза может получать в год до 1300,00 т фурфурола. Стоимость 1 т фурфурола до 2.0 тыс. \$, на условиях ФСА.

Так как гидролиз СПК проводится в две стадии, то после отгонки ФСП, оставшийся в аппарате твердый остаток целлолигнин, представленный трудногидролизуемыми полисахаридами (содержание ТГПС до 34%) подвергается перколяционному гидролизу в более жестких условиях. В результате гидролиза образуется гидролизат, который путем ряда технологических операций переводят в сусло, которое можно направить на производство биоэтанола, или производство кормовых дрожжей. Выход спирта со 100 кг РВ сусла составляет до 61 литра [3].

Биоэтанол - альтернатива нефти, которая используется и для производства моторных топлив, и как основное сырье для производства огромного количества продуктов в химической промышленности.

В ряде стран уже сегодня реализуют концепцию о глобальном производстве этанола для полной или частичной замены горючего. В России на всех нефтеперерабатывающих заводах производится 38,5 млн. т автомобильных бензинов в год, а в США используется ежегодно 40 млн. т биоэтанола в качестве компонента моторного топлива [4].

Биоэтанол (этанол) и фурфурол могут быть использованы в химической промышленности для получения массы ценных продуктов в самых различных синтезах.

Можно утверждать, что переработка ОСП методом двухфазного гидролиза обеспечит экономическую выгоду. Еще больший эффект будет получен при использовании новых технологических решений и применении современного технологического оборудования. Есть данные, что при переработке СПК фирмой «Агрифуран» (Франция), выход фурфурола составляет до 15% от а.с.с., или 150 кг [5].

На экономическую эффективность гидролизного производства сильно влияет стоимость ТЭР, которые составляют до 70% в себестоимости фурфурола. Потенциальными источниками дешевой и доступной

тепловой энергии и электроэнергии являются ТКО. ТКО - возобновляемый источник энергии, который неиссякаем. Ежегодно в Беларуси образуется около 4,0 млн. т ТКО [6]. Сжигание мусора на мусоросжигательных заводах (МСЗ) зачастую оказывается более целесообразным, чем переработка. Сжигание является основным способом утилизации сухого осадка сточных вод очистных сооружений.

МСЗ нового образца работают эффективнее, они производят электроэнергию и тепловую энергию. В Германии работает 68 установок по сжиганию ТКО мощностью около 20 млн. т. В Швеции в 2016 году для получения энергии было сожжено 2,3 млн. т мусора. Швеция даже импортирует отходы для сжигания, в том числе из Норвегии, Великобритании и Ирландии [7].

Предлагаем включить в Государственную Программу развития РБ на 2020-2025 гг. создание производственного кластера по переработке ОСП методом гидролиза. В составе кластера предусмотреть строительство МСЗ.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 <https://news.tut.by/society/97097.html>
- 2 Морозов Е.Ф. Теоретические и технологические аспекты совершенствования процессов получения фурфурола// Гидролизная и лесохимическая промышленность. 1986.№5. С.11–12
- 3 Шарков В.И., Сапотницкий С. А, Туманов И.Ф. Технология гидролизных производств М: Лесная промышленность 1973, 408 с.
- 4 Латвийские ученые получили биоэтанол и фурфурол из соломы [https://www. Baltic-com/rus/good\\_for\\_business/](https://www.Baltic-com/rus/good_for_business/).
- 5 Клещевников Л.И., Логинов И.В., Харина М.В., Емельянов В.М. методы получения фурфурола и его применение, Вестник технологического университета, Т.18. №19. С.95–101.
6. <https://target99.by/post.php?id=3>
- 7.<https://www.rbc.ru/photoreport/23/03/2018/5ab3d6b09a794770dde7fd>

61

Ш. Х. Абдазимов, и.о. доц.; С. Ш. Туропов, ассист.;  
Н. Н. Иргашев, студ.  
(Ташкентский институт инженеров железнодорожного транспорта,  
Республика Узбекистан)

## **ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В РЕСПУБЛИКЕ УЗБЕКИСТАН И ПРЕДСТАВЛЯЮЩИЕ ОПАСНОСТЬ ДЛЯ ЖЕЛЕЗНОДОРОЖНОГО ТРАНСПОТА**

К гидрометеорологическим опасным явлениям относятся следующие ситуации: наводнения, паводки и сели, повлекшие за собой гибель людей, затопление населённых пунктов, отдельных промышленных и сельскохозяйственных объектов, разрушение инфраструктуры и транспортных коммуникаций, нарушение производства и жизнедеятельности людей.

Наводнение – значительное затопление местности в результате подъема уровня воды в реках, озерах, водохранилищах в результате обильного и сосредоточенного притока воды при таянии снега и ледников, длительного выпадения интенсивных ливневых дождей, загромождения русла льдом, а также при прорыве плотин. Бывает еще и подтопление, когда вода проникает в подвалы зданий через канализационную сеть по разного рода канавам и траншеям, проявляющие опасность к зданиям и сооружениям железнодорожного транспорта.

Причинами наводнений могут быть:

- обильные осадки, дожди;
- интенсивное таяние снега;
- образование заторов (льдины – весной), зажоров (мелкий снег, лед – осенью);
- разрушение гидротехнических сооружений;
- землетрясения (вызывающие гигантские волны – цунами);
- сильный нагонный ветер на морских побережьях и в устьях рек, впадающих в море.

При угрозе наводнения необходимо:

- постоянно слушать информацию об обстановке и предлагаемом порядке действий;
- продовольствие, ценные вещи, одежду, обувь перенести на верхние этажи здания;
- эвакуировать население из наиболее опасных районов;

- перегнать на возвышенные места домашний скот;
- с началом наводнения, в первую очередь, вывезти из зоны затопления детей, оказывать срочную помощь людям, оказавшимся в воде.

Сель – бурный грязевой или грязекаменный поток, состоящий из смеси воды и обломков горных пород, внезапно возникающий в бассейнах горных рек.

Меры безопасности при возникновении селевых потоков:

- получив информацию, немедленно эвакуироваться за границы зоны распространения селя;
- постараться подняться на возвышенные места окружающего рельефа;
- оказавшемуся в селевом потоке человеку, необходимо оказать помощь с использованием всех имеющихся подручных средств, выводя его по направлению движения массы с постепенным приближением к краю потока.

б) снежные лавины, сильные (штормовые) ветры, ливневые дожди и другие опасные гидрометеорологические явления, которые повлекли или могут повлечь травмы и гибель жителей населённых пунктов, отдыхающих в санаториях, домах отдыха, оздоровительных лагерях, туристов и спортсменов.

Снежные лавины и бури характерны для горных и предгорных районов нашей страны. Иногда они могут продолжаться на протяжении нескольких суток.

Получив предупреждение о снежных лавинах и бурях, необходимо:

- в случае наличия возможностей заблаговременно покинуть опасных район;
- создать запасы воды, продуктов и топлива;
- репродуктор радиотрансляции, радиоприемник и телевизор держать постоянно включенными;
- приготовить аварийное освещение, электрические фонари, свечи, керосиновые лампы;
- позаботиться о запасах кормов и воды для животных;
- постараться утеплить помещения.

После завершения бурана необходимо:

- принять участие в расчистке дорог и улиц от заносов;
- в местах возможного схода лавин внимательно следить за предупреждающими знаками.

Если буран застал вас в дороге, подать сигнал помощи, повесив на шест (антенну) яркую ткань и периодически прогревать машину.

Наиболее мощные селевые потоки образуются в условиях наложения дождевого стока на сток, образующийся от таяния снега. Повторяемость селей связана с высотным распределением осадков и зависит от их годовой суммы. Чем больше и чаще выпадают осадки, тем выше вероятность формирования селевых паводков.

Наиболее часто возникновение селепаводковых явлений отмечается в открытых на запад и югозапад долинах рек Кураминского, Угамского, Пскемского, Чаткальского хребтов Ташкентской области; на юго-восточных склонах Чаткальского хребта Наманганской области, где зарегистрировано наибольшее количество случаев прохождения селей; на западных склонах Ферганского хребта, и северных склонах Алайского. Часто сели наблюдаются: на северо-западных склонах Зеравшанского хребта в Самаркандской области, в Кашкадарьинской области на юго-западных склонах Зеравшанского, западных склонах Гиссарского хребта и хребта Байсунтау; на северных склонах Туркестанского хребта Джизакской области; на склонах хребтов Нуратау, Актау, Каратау Навоийской, Самаркандской и Джизакской областей. В Сурхандарьинской области сели зарегистрированы на южных склонах Гиссарского хребта, восточных и юго-восточных склонах хребта Байсунтау и западных склонах хребта Бабатаг.

В зоне воздействия селевых потоков расположены более 800 населенных пунктов Узбекистана. Всего на территории, где когда-либо отмечались селепаводковые явления, проживает более половины населения Республики Узбекистан, а на территории районов с высокой повторяемостью селей (7,0-0,6%) приходится 22% населения страны. При сокращении оледенения, которое наблюдается в последнее время, на месте отступивших ледников образуются валы конечных морен и «мертвого» льда. Между этими валами в летнее время при интенсивном таянии сезонного снега и льда скапливается талая вода, образуя временные озера. Их число и размеры претерпевают сильные изменения от года к году. Такие озера могут прорываться при разрушении ледяных или моренных перемычек, что приводит к возникновению паводков или селей, иногда катастрофических. Это неоднократно происходило в верховьях рек, стекающих в Ферганскую долину с северных склонов Алайского и Туркестанского хребтов, в бассейнах которых сосредоточено значительное оледенение. Например, катастрофический паводок в 1998 г. на р. Шахи-

мардан сформировался в результате прорыва трех моренных озер, образовавшихся на конечной морене ледника Арчабаши (Кыргызстан), в верховьях притока р. Шахимардан, стекающей в Ферганскую долину, что привело к человеческим жертвам и огромным разрушениям.

Момент прорыва ледниковых и моренных озер практически невозможно предсказать, но можно выявить районы, где такие паводки возможны, и определить периоды, когда их возникновение наиболее вероятно. Как правило, это летнее жаркое время, когда моренные и ледниковые озера переполняются водой.

В ходе исследований по оценке состояния озер и определения потенциального риска был проведен анализ распределения высокогорных озер по территории Узбекистана и сопредельных стран, прорыв которых угрожает территории Узбекистана. В результате было выделено 16 речных бассейнов, в которых расположены 315 озер. Это бассейны рек Пскем, Коксу, Чаткал, Ахангаран, Майлису, Гава - сай, Кассансай, Алабука, Карасу, Исфайрамсай, Шахимардан, Сох, Исфара, Зарафшан, Кашкадарья, Сурхандарья. Наибольшее число озер расположено в бассейнах рек: Исфайрамсай - 77, Сох - 68, Чаткал - 45.

Очевидно, что потепление климата увеличит вероятность рисков возникновения катастрофических паводков. В результате повышения температур воздуха в горной зоне ожидается: увеличение вероятности образования моренных озер в зоне отступления ледников и малых озер на теле ледников; возрастание угрозы переполнения озерных котловин и опасности прорыва малых озер приледниковой зоны с неустойчивыми плотинами. Снежные лавины - одно из опасных природных явлений, которое характерно для горных районов Узбекистана, представляет угрозу для жизни людей и существенно усложняет хозяйственное освоение этих территорий.

Основными факторами лавинообразования являются метеорологические условия, величина снегонакопления на горных склонах, физическое состояние снежного пласта, морфология склонов, облесенность и др. Лавинная деятельность на горной территории Узбекистана проявляется неодинаково, в зависимости от рельефа, условий снегонакопления и особенностей температурного режима зимнего периода. Все горные районы страны в той или иной степени лавиноопасны, поскольку средняя крутизна склонов практически повсеместно превышает 25-27°, а высота снежного покрова может достигать 50 см. Основная зона лавинной опасности находится в диапазоне высот от 1400 до 2900 м. Как правило, сход

лавин отмечается в зоне ниже 2000-2300 м - с января по март, в зоне 2300-3000 м - в марте-апреле, выше 3000 м - в апреле-мае. Регулярный мониторинг опасных гидрометеорологических явлений необходим для снижения риска ущербов от наблюдаемых изменений климата, способствует разработке более достоверных методов прогноза, применению полученных знаний для проведения инженерных мероприятий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Закона Республики Узбекистан от 20.08.1999 г. № 824-I «О защите населения и территорий от чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера».

2 Закон Республики Узбекистан от 28 сентября 2006 г. № ЗРУ-57 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

3 Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан № 242 от 24 августа 2011 г. «О дальнейшем совершенствовании государственной системы предупреждения и действий в чрезвычайных ситуациях Республики Узбекистан».

4 Постановление Кабинета Министров Республики Узбекистан № 455 от 27 октября 1998 г. «О классификации чрезвычайных ситуаций техногенного, природного и экологического характера».

5 Абрамов В.В. Безопасность жизнедеятельности. Учебное пособие для вузов. – Санкт-Петербург: СПбГУП, 2013.

УДК 504.54

У. Б. Бердиев, доц., канд. физ.-мат. наук  
(ТерГУ, г.Термез, Узбекистан)

#### **ПЕСТИЦИДЫ И ГЕНЕРАЦИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ**

Известно, что пестициды могут приводить к снижению количества эритроцитов и лейкоцитов, уменьшают содержание гемоглобина и общего белка плазмы крови и увеличивают активность переаминирования в сыворотке крови. Однако до сих пор остается не изученным механизм воздействия пестицидов на транспортные белки крови, ферменты и на гемоглобин. Остаются также не ясными механизмы образования ряда радикалов и парамагнитных центров.

Изучали влияние внутрибрюшинного введения диквата, гидрела, безаграна, прометрина, которана, атразина, тенорана, зенкора и девринола на изменение содержания свободных радикалов, а также парамагнит-



ных центров церулоплазмينا и трансферрина в крови крыс. Показано, что пестициды атразин, зенкор, девринол, теноран, существенно не влияют на содержание и состав парамагнитных центров крови. В то же время внутрибрюшинное введение диквата, прометрина, гидрела и которана в дозах  $LD_{50}$  приводило через 30-60 мин к увеличению содержания свободных радикалов в крови в 2-6 раз. Наибольшее изменение в содержании свободных радикалов было отмечено при внутрибрюшном введении прометрина (в 3-5 раз) и диквате (в 4-6 раз). Меньшее изменение в содержании свободных радикалов отмечали при внутрибрюшном введении гидрела (в 2-4 раза) и которана (в 2-3 раза). В опытах *in vitro* было отмечено, что в первые минуты взаимодействия (1-3 мин.) крови с базаграном наблюдается увеличение содержания свободных радикалов в крови в 5-10 раз. Однако спустя 5-10 мин после начала реакции взаимодействия базагран с кровью *in vitro* наблюдали постепенное уменьшение сигнала ЭПР с  $g=2.00$ . Причем, спустя 15-30 мин содержание свободных радикалов стабилизировалось и оставалось на уровне контрольных животных.

При внутривенном введении базагран ( $LD_{50} = 110 \text{ мг/100 г}$ ), а также при инкубации этого вещества *in vitro* (5-50 мг/мл) было отмечено появление нового сигнала с шириной линии 56 э и  $g = 2.285$ . Природа этого сигнала была не ясна. Для того, чтобы понять характер влияния базагран на парамагнитные центры крови и выяснить природу нового сигнала были предприняты опыты по изучению влияния этого вещества на парамагнитные  $Nb-NO$  комплексы. Спектры ЭПР  $Nb-NO$  комплексов хорошо изучены. Данные литературы свидетельствовали о том, что пестициды могут взаимодействовать с белками и липидами мембран клеток животных, а так же с белками растительных клеток [1-3].

Было показано, что добавление базагран в дозе 5-100 мг/мл к раствору гемоглобина (концентрация  $10^{-3} \text{ м}$ ) содержащего  $Nb-NO$  комплексы, модифицирует сигнал ЭПР этих комплексов. В результате действия базагран было отмечено уменьшение интенсивности сигнала ЭПР  $Nb-NO$  комплексов. Кроме того, в ряде случаев наблюдалось появление триплетной СТС, характерной для Т-конформеров  $Nb-NO$  комплексов. Такое изменение спектров ЭПР  $Nb-NO$  комплексов ранее наблюдали при подкислении рН среды инкубации, при воздействии веществ, вызывающих денатурацию белка (додецилсульфата натрия), при внутривенном введении различных доз  $NaNO_2$  [4,5]. Для того, чтобы выяснить причину изменения спектров ЭПР  $Nb-NO$  комплексов при дей-

ствии базаграна было проведено изучение влияния базаграна на  $pH$  среды инкубации. Вариация доз базаграна от 5 мг/мл до 100 мг/мл не оказывала влияния на  $pH$  среды инкубации гемоглобина.

Результаты этих экспериментов показали, причиной изменения формы спектров ЭПР  $Nb-NO$  комплексов могло быть изменение концентрации окиси азота под влиянием действия базаграна. Ранее было показано, что вещества, денатурирующие белок, способны вызывать  $R \rightarrow T$  переходы  $Nb-NO$  комплексов, сопровождающиеся появлением в спектре ЭПР триплетной СТС. Поэтому можно было предполагать, что одной из причин появления триплетной СТС под влиянием базаграна является денатурирующее действие базаграна.

### ЛИТЕРАТУРА

1 Реутов В. П. Исследование механизмов регуляторного и токсического действия нитритов и NO-генерирующих веществ в биологических системах: Автореф. дис. докт. биол. наук. – М.: Институт высшей нервной деятельности и нейрофизиологии РАН, 2004. – 79 с.

2 Бердиев У. Б., Реутов В. П., Вишневский Е. И., Каюшин Л. П., Шекшеев Э. М. Применение автоматизированного метода ЭПР спектроскопии для изучения влияния пестицидов и нитритов на парамагнитные свойства крови млекопитающих // Биофизика. 1990. – Т.35. №2. С.382–383.

3 Бердиев У. Б. Разработка методов автоматизированной ЭПР-спектроскопии для оценки состояния организма по парамагнетизму крови : Автореф. дис. канд. физ.-мат. наук. М.: МНО «Форум» Агентство биоинформатики и экологии человека. 1991. – 28 с.

4 Ажипа Я. И., Реутов В. П., Каюшин Л. П., Никишкин Е. И. Конформационные изомеры комплексов гемоглобина с окисью азота, возникающие в крови при действии нитрита натрия // Изв. Ан СССР. Сер. биол. 1983. – №2. С.240–250.

5.Реутов В. П., Сорокина Е. Г., Самосудова Н. В. Оксид азота и цикл оксида азота в системе нейронов, глии и кровеносных сосудов мозга в норме и при инсультах // Евразийское Научное Объединение. 2017. Т.1. №4 (26). С.73 – 81.

## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ НАГРУЗКА ПЛОДОКОНСЕРВНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ**

Фруктоконсервное производство – пищевая отрасль, которая использует продукты растениеводства в качестве сырья. Рост объемов производства сопровождается ростом экологической нагрузки на окружающую среду посредством действия антропогенных и техногенных факторов.

В то же время, именно продовольственный комплекс является наиболее чувствительным к состоянию окружающей среды, а эффективность его функционирования и качественные характеристики продукции зависят от качественных характеристик сырья.

Каждое пищевое предприятие имеет целью производство экологически чистой продукции, поэтому нуждается в соответствующем сырье. Также, уменьшение воздействия на окружающую среду и ее сохранение является важной задачей для любого предприятия. Следовательно, достижение состояния экологической безопасности и уменьшения экологической нагрузки для консервного завода имеет высокое значение сразу с двух сторон.

На окружающую среду производство влияет путем выбросов в атмосферу, накопления отходов, которые имеют тенденцию к загниванию, большого количества сточных вод, а также шумом и вибрацией.

Загрязнение атмосферы в большей степени происходит от выбросов двигателей внутреннего сгорания автотранспорта, перевозящего сырье и готовую продукцию. Кроме этого, поскольку производство является энергозатратным, в воздух попадают выбросы от котельной, работающей на твердотопливных печах. Поскольку опасные вещества практически не принимают участия в производстве, трубы главных производственных цехов несут в большей степени тепловое загрязнение, особенно во время стерилизационных процессов, когда температура стерилизационного пара составляет около 120° С.

Сточные воды, образующиеся на производстве образуют значительное количество. Они загрязнены частицами и соками плодов и овощей, продуктами их разложения, остатками почвы. Преимущественно состоят из бытовых, из вод образовавшихся в результате непосредственного использования в технологических операциях и воды от вспомога-

тельных операций и процессов. В основном, их сочетают с санитарно-бытовыми стоками после предварительного отстаивания и сбрасывают в пруды-накопители или в канализационную сеть. Сточные воды образуются после мытья овощей, оборудования, тары и пастеризации.

ХПК стоков плодоовощных предприятий может достигать 1500-3000  $O_2$  /дм<sup>3</sup> а в некоторых случаях и больше. Для очистки сточных вод применяют механические, химические, физико-химические и биологические способы. Обычно механические и химические способы обработки стоков имеют вспомогательный характер.

Особое внимание при рассмотрении экологической нагрузки консервного предприятия, следует уделить вопросу образования и размещения отходов.

Отходы производства отрасли можно разделить на две группы:

- Те, которые не могут быть повторно использованы или переработаны на этом самом заводе - отработанные лампы, отходы от очистки оборудования, горюче-смазочные отходы, отработанные шины, бытовые отходы административных зданий, отходы упаковки;

- Вторичные материальные ресурсы (ВМР) - а такими являются части овощей, плодов и фруктов, жмых из них, косточки ягод, ботвы и выжимки, некондиционное сырье, бракованная продукция, и т. п.

Накопление ВМР на полигонах и свалках ведет к их брожению и загниванию. Летучие соединения, образующиеся при этом (формальдегид, сероводород, сероуглерод, аммиак, метан, меркаптан) могут быть токсичными и имеют неприятный запах, также загрязняют атмосферный воздух. Твердые и жидкие продукты загнивания просачиваются в почвенный покров, и могут попасть в водную сеть.

Основными источниками вибрации и шума являются машины, механизмы и вентиляционные системы, которые при одновременной работе могут создавать уровни, значительно превышают значения допустимых, предусмотренных санитарными и гигиеническими нормами. Неблагоприятное влияние шума на работающего человека приводит к снижению производительности труда, создаются предпосылки для возникновения несчастных случаев и аварий.

Уменьшение вибрации можно достичь изменением технологического процесса с изготовлением деталей из капрона, резины, текстолита, своевременным проведением профилактических мероприятий и смазочных операций; центрированием и балансировкой деталей, уменьшением зазоров в соединениях и другими средствами и мерами.

Т. Л. Сулейко, Е. И. Семёнова, доц. канд. техн. наук;  
Н. А. Бублиенко, доц., канд. техн. наук (НУПТ, Украина, г. Киев)

## **ПРИРОДООХРАННАЯ БИОТЕХНОЛОГИЯ: РЕШЕНИЕ ПРОБЛЕМЫ УТИЛИЗАЦИИ СТОКОВ МАСЛОСЫРЗАВОДА**

Вода – это основа жизни на Земле, без живительной влаги ни одно живое существо в природе не способно долго прожить. Свойства воды очень разнообразны, благодаря чему она смогла найти самое широкое применение на нашей планете. Несмотря на это, человек в процессе своей деятельности нещадно загрязняет ее. Таким образом, очень большой объем пресных вод сейчас стал совершенно непригодным. Резкое ухудшение качества пресной воды произошло в результате загрязнения ее химическими и радиоактивными веществами, ядохимикатами, синтетическими удобрениями и бытовыми и промышленными канализационными стоками и это уже глобальная экологическая проблема современности [1].

На решение этой проблемы призваны современные способы очистки сточных вод, наиболее традиционным из которых называют биотехнологический способ посредством анаэробной и аэробной ферментации стоков.

В зависимости от концентрации загрязняющих веществ в сточных водах в качестве основного этапа очистки рекомендуются анаэробная стадия (метановое брожение), аэробная ферментация или комплексное сочетание этих двух стадий. Если ХПК не превышает 2000 мг О/дм<sup>3</sup>, необходимо использование аэробной ферментации [2], если же превышает, то целесообразно в качестве основной стадии применять метановое брожение, а для доочистки - аэробный способ.

Анаэробная технология имеет целый ряд существенных преимуществ в сравнении с общепринятой аэробной [3].

Метановая ферментация значительно расширяет диапазон сточных вод, пригодных для биологической очистки. Анаэробный процесс предусматривает использование меньшего количества биогенных элементов, что является особенно важным при обработке сточных вод. Так, сточные воды с соотношением БПК<sub>5</sub>: N : P = (300÷500) : 7 : 1 пригодны для анаэробной очистки. При аэробной технологии необходимо добавление биогенных элементов; указанное соотношение будет составлять 100 : 5 : 1.

Цель данной работы – определение параметров процессов анаэробной и аэробной ферментации, при которых основные показатели очистки сточных вод достигали бы своих максимальных значений.

Проведены исследования по утилизации сточных вод молокозавода (в частности, маслосырзавода) с ХПК 4000 мг О<sub>2</sub>/дм<sup>3</sup>. Метановую ферментацию этих сточных вод проводили при 50 °С, что соответствует термофильному режиму брожения. Для исследования основных показателей процесса метанового брожения сначала было проведено сбраживание сточных вод в периодическом режиме.

Наиболее интенсивно процессы трансформации загрязняющих веществ и газогенерации происходят в экспоненциальной и стационарной фазах роста микроорганизмов активного ила, что и подтверждается опытными данными. Прослеживается чёткая взаимосвязь между очисткой и синтезом биогаза; наибольшее выделение биогаза наблюдается при максимальном потреблении питательных веществ сточных вод. При увеличении дозы загрузки интенсивность процессов очистки и газогенерации уменьшается, что подтверждает классические представления о жизнедеятельности микроорганизмов в условиях повышенного содержания загрязняющих веществ (таблица 1).

**Таблица 1 - Основные показатели очистки и газогенерации при периодическом брожении сточных вод маслосырзавода в зависимости от доз загрузки**

Сточная вода	Доза загрузки, %	ХПК <sub>кон</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Выход биогаза, дм <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup>	Содержание СН <sub>4</sub> , %	Степень очистки, %
Масло-сырзавод	30	190	3,80	73	95,3
	50	240	3,50	67	94,0

Проведение непрерывного брожения показало, что при выбранных скоростях разведения можно достичь значительной степени очистки (таблица 2).

**Таблица 2 - Основные показатели очистки и газогенерации при непрерывном сбраживании сточных вод маслосырзавода в зависимости от скорости разбавления**

Сточная вода	D×10 <sup>-2</sup> , ч <sup>-1</sup>	ХПК <sub>кон</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Выход биогаза, дм <sup>3</sup> /дм <sup>3</sup>	Содержание СН <sub>4</sub> , %	Степень очистки, %
Масло-сырзавод	1,39	550	4,1	75	86,3
	2,08	670	3,6	73	83,3

Полученные данные свидетельствуют, что непрерывный режим брожения исследованных сточных вод позволяет достичь значительного

извлечения загрязняющих веществ и получить дополнительный источник энергии - биогаз.

Аэробную доочистку проводили в периодическом режиме в аэротенке-смесителе. Основное его преимущество по сравнению с другими типами аэротенков – возможность достижения одинаковой концентрации загрязняющих веществ, активного ила и кислорода воздуха по всему объему сооружения, что обеспечивает высокую эффективность очистки [4].

Нагрузка на ил непосредственно влияет на конечные показатели процесса очистки сточных вод. При ее увеличении происходит снижение эффективности очистки.

**Таблица 3 - Основные показатели аэробной доочистки сточных вод  
маслозавода**

Сточная вода	ХПК <sub>нач</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	ХПК <sub>кон</sub> , мг О <sub>2</sub> /дм <sup>3</sup>	Продолжи- тельность аэрации, ч	Нагрузка на ил, гХПК/г	Степень очистки, %	Прирост ила, мг/дм <sup>3</sup>
Масло- завод	550	20	8	0,215	96,4	205
	670	45	12	0,295	93,3	215

Проведенные опыты показали, что использование анаэробно-аэробной технологии очистки сточных вод обеспечивает практически полное извлечение загрязняющих веществ по ХПК. Таким образом, степень очистки сточных вод маслозавода составляет 99,5 %, что вполне удовлетворяет требованиям сброса сточной воды в водоем открытого типа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Загрязнение воды, важной составляющей всего живого на Земле – проблема мирового масштаба [Электронный ресурс]. – М., 2020. – Режим доступа: <https://greenologia.ru/eko-problemy/gidrosfera/problemy-zagryazneniya-vody.html>.

2 Ткаченко Т. П., Семенова О. И., Бубличенко Н. О., Левандовський Л. В. И Матеріали III Всеукр. з'їзду екологів з міжнарод. участю (Бкологія/Ecology - 2011) (Вінниця, 21– 24 вересня 2011 р.). – Вінниця: ВНТУ, 2011. – Т. 1. – С .31–34.

3 Лукашевич Є. А. Розробка біотехнології очистки стічних вод і виробництва біогазу на відходах молочних заводів: Автореф. дис... канд. техн. наук. – К., 2003. – 20 с.

4 Олійник О. Я., Зябликов С. В. // Пробл. водопостачання, водовідведення та гідраліки. –2005. –Вип.4. – С. 46 – 53.

## ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Добыча нефти сопровождается неизбежным попаданием углеводородов в окружающую среду. Наибольшие потери нефти и нефтепродуктов связаны с их морской транспортировкой из районов добычи. Несмотря на то, что более дешевым и экологически безопасным способом доставки нефти являются нефтепроводы, основной объем перевозок осуществляют танкеры. Возникновение аварийных ситуаций на борту танкеров, слив промывочных и балластных вод ухудшают экологическую обстановку, наносят существенный ущерб окружающей среде. Разливы нефти происходят и при авариях на морских платформах, с которых производится бурение скважин и добыча нефти на морском шельфе. Поэтому разработка композитных сорбентов, обладающие магнитными свойствами, которые могут быть применены для удаления тонких нефтяных пленок с поверхности воды является актуальной проблемой.[1]

Возможность сочетания двух (или более) разных свойств в одном соединении (например, ферро- или ферримагнитные свойства со способностью сорбировать вещества разной природы) открывает возможности для создания функциональных материалов нового типа,

Известно большое число сорбционных материалов, среди которых сверхштитые полистиролы занимают особое место, отличаясь своими уникальными физическими и сорбционными свойствами, благодаря которым эти сорбенты нашли широкое практическое применение для выделения и разделения огромного числа органических и неорганических соединений как в научных исследованиях, так и в производственных процессах.[2]

Введение в сверхштитые полистиролы магнитных оксидов железа позволит использовать такие композитные сорбенты для извлечения целевых или опасных токсичных соединений в особых условиях, применяя технологию магнитной сепарации сорбционных материалов, например, из суспензий или с твердой поверхности.

Оксиды железа образуют собой обширный класс очень эффективных неорганических сорбентов, которые используются в виде свежесозданных оксидов, высушенном, гранулированном, а также модифицированном виде. Сорбционная способность оксидов железа определяется



наличием поверхностных гидроксильных групп, которые в зависимости от кислотности среды вступают в реакции протонирования-депротонирования.

Большинство работ по исследованиям сорбции железосодержащими сорбентами, будь то сорбция анионов, катионов, газов или органических соединений, посвящены ферригидриту. Также часто встречаются гетит и гематит в качестве классических модельных адсорбентов, поскольку они имеют строго определенную кристаллическую структуру, широко распространены в природе и могут быть легко синтезированы в лабораторных условиях. Наиболее подходящими сорбентами для процессов водоподготовки являются оксиды трехвалентного железа благодаря их амфотерным свойствам. В зависимости от условий они проявляют либо основные, либо кислотные свойства, сорбируя как анионы, так и катионы. Адсорбция оксидами железа катионов, как и анионов, может быть специфической или неспецифической. Специфическая адсорбция характеризуется внедрением катионов в слой Гельмгольца двойного электрического слоя поверхности и отсутствием гидратной воды. При неспецифической адсорбции катионы остаются на внешней границе двойного электрического слоя и сохраняют свои гидратные оболочки

Таким образом, оксиды железа являются эффективными, перспективными и экономически выгодными сорбентами для глубокой очистки водных систем от неорганических и органических соединений. Тем не менее, использование наноразмерных оксидов железа, обладающих большой площадью поверхности, достаточно затруднено из-за склонности частиц к агломерации. В этом случае происходит снижение высокой производительности наночастиц. Еще один недостаток неорганических сорбентов – низкая гидромеханическая устойчивость, которая не позволяет использовать их многократно в циклах сорбции-десорбции. Для применения в реальных сорбционных процессах оксиды железа используются как наполнители в композиционных материалах.

Как известно композиты – многокомпонентные материалы, состоящие из двух или более фаз (компонентов) с четкой межфазной границей между ними, при этом свойства композитов можно определить не по свойствам каждой из фаз в отдельности, а только с учетом их взаимодействия. Такие материалы, фактически представляющие собой матрицу с включенными в нее наполнителями, отличаются типами матриц (органическая, неорганическая, полимерная, металлическая) и наполнителей (органический, неорганический).

Их свойства зависят, во-первых, от свойств, структуры и дисперсности частиц наполнителя, способа и условия их диспергирования; повышенные прочностные характеристики наблюдаются у материалов с более тонким диспергированием частиц. Во-вторых, от свойств и дисперсности связующего компонента (матрицы), его содержания в композите, реологии и характера связи между частицами наполнителя и матрицы; наиболее прочны связи кристаллизационно-конденсационного типа, образующиеся в результате реакций полимеризации, поликонденсации, спекания, кристаллизации. В-третьих, от условий получения композитов и термической обработки изделий.

Подходящими матрицами для данных гибридных материалов оказались высоко сшитые пористые полистирольные сорбенты, а также ионообменные смолы, которые благодаря наличию в них иммобилизованных заряженных групп улучшают проникновение неорганической составляющей внутрь полимера. Полимерные композитные сорбенты с неорганическим наполнителем эффективно регенерируются и могут многократно использоваться в сорбционных процессах для селективного удаления широкого спектра соединений из загрязненных сред.

В композитах, содержащих ионы и оксиды железа, сочетаются высокая прочность и осмотическая устойчивость пористых полимерных гранул с превосходными селективными сорбционными свойствами неорганических частиц, вдобавок к этому композиты с магнетитом  $Fe_3O_4$  обладают превосходными магнитными свойствами.

При диспергировании кристаллов магнетита  $Fe_3O_4$  и маггемита  $\gamma-Fe_2O_3$  в пористых полимерных сферических гранулах немагнитные сорбенты становятся магнитно-активными и реагируют на магнитное поле. Применение таких материалов в сорбционных процессах позволяет заменить сложную процедуру отделения отработанного сорбента от раствора простым методом магнитной сепарации.

Магнитные полимерные гранулы могут быть получены путем осаждения оксидов железа

непосредственно в полимерной матрице, ограничивающей рост магнитных частиц, в результате их размер становится меньше, чем в отсутствие полимера, и магнитные свойства улучшаются. Условия получения магнитных гибридных материалов зависят от pH и окислительно-восстановительного потенциала среды. Например, для магнетита они должны быть подобраны таким образом, чтобы формирование  $Fe_3O_4$  было предпочтительнее образования немагнитных гидроксидов железа

$\text{Fe}(\text{OH})_2$  и  $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Вместе с этим гибридные материалы должны удовлетворять двум следующим условиям, во-первых, чтобы придаваемая магнитная активность не ухудшала сорбционные свойства полимерных материалов, а во-вторых, чтобы композиты оставались намагниченными в течение многих циклов сорбции-десорбции.

К тому же использование магнитных оксидов железа в качестве наполнителя добавляет композитам еще одно важное неоспоримое преимущество – легкость извлечения отработанных гранул, обладающих ферромагнитными свойствами, при помощи метода магнитной сепарации, что особенно важно для поглощения поллютантов из сред с высоким содержанием взвешенных твердых частиц, высокой концентрацией биомассы, вязкого или радиоактивного раствора. Композиционные материалы были получены методом химического осаждения в порах полистирольных сорбентов оксидов и оксигидроксидов железа из концентрированных водных или водно-спиртовых растворов солей железа (II) и (III) (соотношение  $\text{Fe}^{2+} : \text{Fe}^{3+} = 1:2$ ), раствора соли железа (III) соответственно. При изучении срезов гранул композитов в набухшем состоянии под микроскопом было установлено, что оксиды железа распределены по объему гранул в целом равномерно, хотя и с небольшим повышением содержания оксидов по направлению от центральной области к поверхности.

Для очистки поверхности вод от нефтяных пленок было предложено использовать магнитные композитные сорбенты на основе полимерных матриц, обладающие повышенной плавучестью, механической прочностью и высокой поглощающей способностью по отношению к нефтепродуктам и нефти.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Владимиров В. А., Разливы нефти: причины, масштабы, последствия, Стратегия гражданской защиты: проблемы и исследования, 2014, 1(4), С. 217–229.

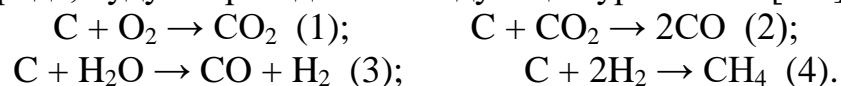
2 Пастухов А. В., Даванков В. А., Лубенцова К. И., Косандрович Е. Г., Солдатов В. С., Структура и свойства магнитных композитных сорбентов на основе сверхсшитых полистиролов, Журн. Физ. Химии, 2013, 87(10), С.1721–1727.

УДК 573.6.086.83.001.26

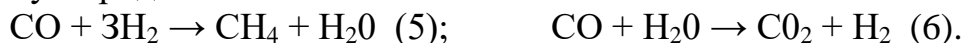
Г. А. Мирзатиллаев, студ.; К. К. Назаров, канд. биол. наук;  
А. М. Кудратов, д-р хим. наук (ТГТУ, г. Ташкент)

## **НЕТРАДИЦИОННОЕ УГЛЕВОДОРОДНОЕ СЫРЬЁ, ПОЛУЧЕННОЕ ТЕХНОЛОГИЕЙ ОБОГАЩЕНИЯ МЕСТНОГО УГЛЯ**

Газификация твердых топлив может быть охарактеризована как совокупность гетерогенных и гомогенных реакции; из них в конечном счете желательны те, которые приводят (в зависимости от цели процесса) к образованию CO, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> в качестве составных частей газа. Для некоторых реакций можно не учитывать наличие в топливе и газифицирующем агенте небольших количеств неосновных составляющих (азот, сера, инертные газы). Если допустить, что твердое топливо состоит только из углерода, будут справедливы следующие уравнения [1-2]:



Этими уравнениями с достаточной полнотой описываются гетерогенные реакции образования желаемых газообразных соединений. Одновременно учитывается, что первичные продукты газификации, например CO<sub>2</sub>, могут в дальнейшем взаимодействовать с углеродом, еще находящимся в реакционном объеме. Однако при этом не принимается во внимание, что из твердого топлива также получают продукты его термического разложения: диоксид углерода, вода, водород и продукты полукоксования (углеводороды), которые могут взаимодействовать с раскаленным углеродом:



Совместно с гомогенными превращениями первоначально образовавшихся газов процессы в газогенераторе описываются уравнениями (1) - (6) с достаточной полнотой. Приведенные уравнения не учитывают образования углеводородов C<sub>2</sub> и выше. Однако это ограничение обоснованно, тем что реакции газификации протекают со скоростью, достаточной для технических целей, только при таких высоких температурах, когда образование высших углеводородов практически исключается [3].

В Узбекистане особое значение приобретают изучение возможности комплексного использования сырьевых ресурсов и получение на их основе синтетических топливных средств, которые с успехом могут быть применены в различных отраслях народного хозяйства.

Для получения синтетического топлива исходным сырьем являются ископаемые бурые, каменные угли и отходы нефтепереработки. Разведенные запасы углей в нашей республике составляет около 1 млрд. 900 млн. т; бурого угля 1 млрд. 853 млн. т и каменного 47 млн. т. В настоящее время добыча угля ведется на месторождениях Ангрэн, Шаргунь и Бойсун, в частности, Шаргунская и Бойсунская шахты производят по 100 тыс. т каменного угля в год. В Ангрэне бурый уголь добывается открытым способом. Годовой объем добычи угля на всех трех месторождениях около 3 млн. т.

Бурые угли во всем мире отличаются высокой влажностью в рабочем состоянии, достигающей до 55%, и большим выходом летучих веществ. Большинство бурых углей многозольные и содержат значительное количество серы. Вследствие наличия в бурых углях Ангрэна, значительного балласта в виде минеральных примесей и воды, теплота сгорания их относительно невелика. Горючая масса бурых углей отличается большим содержанием кислорода. Минеральные примеси снижают качество угля и осложняют условия его использования при получении синтетического газа. Для этого нами разработана новая технология обогащения высокозольного Ангрэнского угля с целью получения активированного угля.

Применение газификации углей и отходов нефтепереработки позволяет расширить сферу их использования. Серьезного внимания требует газификация резервного источника газоснабжения на основе твердого топлива в связи с ограниченностью геологических запасов природного газа по сравнению с запасами твердого топлива.

При газификации твердого топлива с получением активированного угля могут быть получены газы разнообразного заданного состава и различной теплоты сгорания, пригодные для широкого использования в качестве топлива в промышленности и быту, а также в качестве сырья для химической промышленности.

При парогазовой активации чаще других реагентов используют двуокись углерода и водяной пар. Процесс в присутствии двуокиси углерода ведут при температуре около 900°C. При этом часть угля выгорает.

Долю угля, выгоревшего в процессе газификации, называют «степенью обгара». Наиболее микропористые угли образуются при степени обгара 50%. В качестве окислителя иногда применяют водяной пар. Окисление паром проводят до 1000°C [4-5]. Параллельно протекает побочная экзотермическая реакция.

Реакция угля с паром катализируется окислами и карбонатами щелочных металлов. Поэтому, при производстве синтетических газов их в небольшом количестве иногда добавляют к исходному сырью. Катализаторами процесса являются также соединения железа и меди.

Весьма важной характеристикой бурого угля является его поведение при нагревании без доступа воздуха. В это время происходит разложение органической части угля и образование летучих веществ (газов, паров воды и смол) и твердого остатка кокса. Такой процесс носит название сухой перегонки. Наиболее простой и распространенный метод определения выхода летучих веществ состоит в прокаливании навески угля в тигле с притертой крышкой при определенной температуре; при этом удаляются образовавшиеся продукты разложения угля, т.е. летучие вещества, а также влага угля.

Нами получен [6] осветляющий активированный уголь сухой щелочной марки ААУО-1, гранулированный активированный уголь марки ААУ-2 с высокой механической прочностью при транспортировке, влагостойкостью, с упрощением процесса, с меньшими временными и материальными затратами. Впервые разработан способ производства активных углей, обладающих повышенной прочностью и сорбционной активностью, предназначенных для сорбции вредных веществ из газа и жидкостей способных заменить импортные аналоги.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Кудратов А. М. Разработка технологии получения новых видов сорбентов на основе бурого угля Ангренского месторождения // Горный вестник. – Навои: 2006. – №2. – С. 133–137.

2 А. М. Кудратов и др. Технология обогащения высокозольного угля. Тр. Республ. науч.- практич. конф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Фергана: 2012.

3 А. М. Кудратов, О. Мамаев, Ж. Р. Норов. Новая технология получения синтетического газа на основе ангренового угля. Тр. Республ. науч.- практич. конф. «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов». – Фергана: 2012.

4 Салимов З.С., Кудратов А.М. Адсорбционная очистка сточных вод. Ташкент: Фан, 2010. –153 с.

УДК 661.7

Е. А. Макаревич, ст. преп., А. В. Папин, доц., канд. техн. наук;  
Е. В. Черкасова, доц., канд. техн. наук;  
Т. Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук (КузГТУ, г. Кемерово)

## **ИЗУЧЕНИЕ СОСТАВА ФРАКЦИЙ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ ЖИДКОГО ПРОДУКТА ПИРОЛИЗА АВТОШИН**

Ликвидация отработанных шин является серьезной экологической проблемой. С повышением интереса к переработке отходов, пиролиз рассматривается как альтернативный процесс извлечения коммерческой выгоды из отходов шин. Преимуществом пиролиза является переработка отработанных шин в товарные продукты, такие как олефины, химические вещества и поверхностно-активированный уголь.

Элементный анализ показывает, что резина шин содержит около 80 мас.% С, 7 мас. % Н, 0,4 мас.% N, 1,5 мас.% S, 3 мас.% О и 8 мас.% неорганических веществ. При пиролизе изношенных шин получают три фракции: твердый остаток (30-40 мас.%), жидкая фракция (40-60 мас.%) и газовая фракция (5–20 мас.%). Выход каждой фракции зависит от условий процесса, таких как температура, давление, скорость нагрева, размеры частиц, система теплообмена, катализ. При повышении температуры процесса пиролиза происходит увеличение выхода жидких и газовых фракций [1].

Жидкая фракция является наиболее важным продуктом процесса пиролиза шин. Полученные жидкости представляют собой сложную смесь органических соединений, содержащих большое количество ароматических веществ, азотсодержащих и кислородсодержащих соединений. Их теплотворная способность выше, чем у промышленных топочных масел, но содержание серы превышает предельное значение. Из жидкой фракции может быть получено значительное количество ценных легких углеводородов, таких как бензол, толуол, лимонен и т.д. Также присутствует значительная доля полициклических ароматических углеводородов, таких как нафталин, фенантрен, дифенил и др.; их концентрация, а также общее содержание значительно возрастает с ростом температуры.

В качестве объекта исследования была взята жидкая фракция пиролиза автошин компании ООО «КЭК+» (г. Калтан, Кемеровская область, Россия). Жидкая фракция имеет темно-коричневую окраску, резкий токсичный запах.

Был определен фракционный состав жидкого продукта пиролиза автошин. Установлено, что в составе жидкого продукта содержатся бензиновая фракция в количестве 21 %, керосиновая фракция в количестве 18 %, дизельная фракция в количестве 47 %, мазут в количестве 10 % [2, 3].

Исследовано строение молекул каждой полученной фракции методом инфракрасной спектроскопии. Установлено, что в составе всех фракций присутствуют нециклические предельные и непредельные углеводороды, ароматические соединения. Широкая полоса в интервале  $915\text{--}690\text{ см}^{-1}$  характеризует серосодержащие соединения. Количество серосодержащих соединений увеличивается при увеличении температуры отгонки. Наибольшее значение зафиксировано в мазуте.

В результате сравнительного анализа полученных спектров фракций, выделенных из пиролизной жидкости, со спектрами аналогичных фракций нефти установлено, что состав бензиновой, керосиновой, дизельной фракций и мазута, выделенных из пиролизной жидкости, отличается от состава аналогичных фракций нефти содержанием органических соединений серы. Следовательно, для использования полученных продуктов в качестве моторных топлив, требуется предварительное обессеривание.

Существуют ряд методов обессеривания нефтяного сырья, используемых для удаления органических соединений серы из жидких топлив: демеркаптанизация, биодесульфуризация, гидроочистка, экстракционные и адсорбционные методы, окислительное обессеривание.

Целью удаления серы является снижение выбросов оксидов серы в атмосферу, которые образуются при сжигании сернистых соединений. Серу также необходимо удалять, так как она является ядом для катализаторов процессов нефтепереработки. Удаление серы ведет к улучшению качества товарных топлив.

Главным промышленным процессом, направленным на удаление серы, является каталитическое гидрообессеривание, в котором сернистые соединения разрушаются, образуя сероводород, а углеводородная часть молекул сырья восстанавливается и сохраняется в составе целевых жидких продуктов.

Наиболее надежными и доступными способами выделения сераорганических соединений являются окисление различными окислителями, адсорбция на силикагеле и оксиде алюминия, сернокислотная и щелочная экстракция, а также каталитические методы: гидроочистка и биоде-



сульфуризация [4].

## ЛИТЕРАТУРА

1 Бурахта, В.А. Переработка продуктов пиролиза резинотехнических изделий в моторные топлива / В. А. Бурахта, И. И. Гаврилина, Л. И. Байтлесова // Технические науки – от теории к практике: сб. ст. по матер. LXIII междунар. науч.-практ. конф. № 10(58). – Новосибирск: СибАК, 2016. – С. 146–150.

2 ГОСТ Р 57036–2016. Нефтепродукты. Определение фракционного состава при атмосферном давлении. М. : ФГУП «Стандартинформ», 2016. 52 с.

3 Васильева, Е. В. Анализ жидкого продукта пиролиза автошин / Е. В. Васильева и др. // Кокс и химия. – 2019. – № 9. – С. 36–38.

4 Кужаева, А. А. Способы окислительного обессеривания нефтепродуктов / А. А. Кужаева, И. В. Берлинский // Проблемы Науки. 2016. №9 (51).

УДК 504.064.3:574(076):530.1

A. Dychko, Prof., Dr.Sci., Eng.  
(National Technical University of Ukraine  
"Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute", Kyiv, Ukraine)

## ENVIRONMENTAL PROTECTION MANAGEMENT

The most difficult and responsible stage of environmental protection management systems and the major factor of any direction is decision making. In process of looking for the best decision it is necessary to use maximum relevant information (data and knowledge bases). But decision making person often doesn't have much time, enough information and knowledge about object and situation in which it functions. The most important moments in decision making are goals determination, forming decision making problems and choice of adequate alternative. The choice is made on base of advantages of decision making person.

The task of decision making may be formulated in next way: there is a lot of decisions; realization of each alternative results in certain consequences; analysis and estimation of results by effectiveness (criteria) characterizes alternatives. Having considered advantages of decision making person, it is necessary to build model of choice the best alternative.

The logical choice of criteria at decision-making means selection of

such base variable value in which function of belonging achieves maximal value. Thus there is a problem of determination of belonging of those or other objects to the noted unclear sets.

For example:

1. Certain value of BOD is normal for water dumping into pond, but at the same time it does not allow to use such water for drinking.

2. Radiation level which is normal for the district of location AES is exceeded for other locality.

3. Air temperature in summer in Ukraine for Ukrainians is high, and for habitants of the African countries is temperate.

4. Full garbage bucket in apartment – is too much garbage. The same amount of garbage on dump – is little.

However, a base variable can achieve the maximal value of belonging in a few points of the top, this criterion does not guarantee the only decision. To show the problem of transformation of unclear set in scalar, it is important to consider a few graphs of functions of belonging. A function of belonging – is the dependence of degree of element belonging to unclear set from a base variable and from used rules.

Heuristic and traditional algorithmic methods of decision-making are used at presence of unclear, incomplete information about the environment state. Heuristic methods are based on empiric rules or simplifications that limit search of decisions effectively.

For successful realization of decision making tasks it is necessary lots of procedures connected with preparation of information, important for reasonable decision making. All routine operations should be given to computer for more intellectual decision making. Specialists won't be distracted from looking for, sorting, data and models estimation, but use worked out information adapted to automatically search with key words and assessed and renewed information.

To make search easier and except with possibility of not getting important facts, that often are difficult to be characterized, automated databanks are used. They have developed memory, central processor with some outside devices, programmer support for searching, renewing or correcting of data, their representation, reliability and fullness checking, estimating, and treatment in order to get new data, or determination of connection between any data sets.

The base of forming of automated databanks is choice of proper data format, i.e. choice of ranking of data representation, key words that help to

search facts.

From conception of knowledge the intellectual system may be formulated as system based on knowledge in problem field. It allows system to choose (activate) these or those programs, saved in memory, or even synthesize new necessary programs from some microblocks saved in knowledge base of system. Intellectual system always provides for person presence to cooperate with it.

This system must be opened principally to support and increase intellectual capabilities of decision making person by logical mathematical thinking apparatus and by reverse influence of person on computer system. This means specifying of goal of system function, correcting results and strategies, accumulation of new knowledge, changing structure of data in automated data-banks. Intellectual system is used not for exception of person from decision making, but for transition of all routine, not creative, functions from person to automated system.

Organized in a proper way data and knowledge, and also programs for search, changing, treatment and representation of information about the environment state, according to tasks and aims of intellectual environmental protection system, essentially simplify work of decision making person and allow person to concentrate on those aspects of decision making that are more inherent him and that even a powerful computer is not able to decide, or needs for this purpose too much time, that does not allow to solve problem of decision making in reality.

УДК 550.47

Г. Г. Бускунова, канд. биол. наук; Р. Ф. Хасанова, д-р биол. наук;  
Г. Р. Ильбулова, канд. биол. наук; И. Н. Семенова, д-р биол. наук  
(Сибайский филиал ГАНУ «Институт стратегических исследований РБ»,  
Сибайский институт (филиал) ФГБОУ ВО  
«Башкирский государственный университет»)

### **АККУМУЛЯЦИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ POTENTILLA ANSERINA L. В ЗОНЕ ТЕХНОГЕННОГО ВЛИЯНИЯ**

Город Сибай находится на юго-востоке Республики Башкортостан, является одним из крупных промышленных центров горнорудного региона. Источником загрязнения городской среды является градообразующее предприятие по добыче и обогащению медных руд - Сибайский филиал Учалинского горно-обогатительного комбината, в состав которого

входят рудные карьеры, подземные рудники, отвалы, хвостохранилища, обогатительная фабрика.

На территории города Сибай протекает река Карагайлы, которая используется для рыбохозяйственных целей, рекреации и хозяйственно-бытовых нужд населения. Она относится к Уральскому бассейновому округу и входит в водохозяйственный участок реки Урал. Длина - 28 км, ширина реки в черте города - 1-2 м, глубина - 0,5 м. Река протекает в зоне промышленных и коммунально-складских предприятий города и по всей ее длине расположены отвалы вскрышных (горных) пород Сибайского и Камаганского месторождений, граничащие с жилыми поселками. В реку сливаются ливневые стоки и городские стоки чистных сооружений с промышленных площадок обогатительной фабрики. Река проходит вдоль старого и нового хвостохранилищ и городской свалки бытовых отходов. Все это обуславливает опасность загрязнения почв прибрежной зоны токсичными химическими элементами, в частности тяжелыми металлами (ТМ), с последующим накоплением их в растениях и поступлением в пищевые цепи живых организмов. В связи с этим актуальным является исследовать растения в зоне техногенного влияния на содержание токсичных элементов.

Целью исследования являлось изучение аккумуляции ТМ в лапчатке гусиной *Potentilla anserina* L., произрастающей в прибрежной зоне реки Карагайлы.

Исследования проводились в июне 2019 года. Образцы проб почв и растительных образцов *Potentilla anserina* L. были отобраны вдоль берега, вниз по течению реки согласно общепринятой методике отбора проб [1] на следующих пробных площадках (ПП): ПП1 – на южной и юго-восточной части отвалов Сибайского карьера; ПП2 – ниже моста в районе Башкирского шахтопроходческого управления (БШПУ); ПП3 – ниже моста в микрорайоне Южный; ПП4 – в районе хвостохранилищ; ПП5 – ниже хвостохранилища у пос. Калинино.

ТМ определяли атомно-абсорбционным на аппарате Contr AA 300, подвижные формы извлекали ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8 (ААБ). Для оценки интенсивности поглощения ТМ растениями использовали индекс аккумуляции ( $I_A$ ), представляющий собой отношение концентрации ТМ в воздушно-сухой массе растений к концентрации подвижных форм в почве и отражающий актуальную интенсивность поглощения. Химические элементы, для которых  $I_A > 1$ , относятся к элементам сильного накопления, при  $I_A < 1$  – к элементам слабого накопления.

Для количественного выражения общей способности вида к концентрации ТМ рассчитывали показатель биогеохимической активности вида (БХА), представляющий собой суммарную величину, получающуюся при сложении  $I_A$  отдельных ТМ. Для выявления особенностей распределения ТМ по органам растений был рассчитан акропетальный коэффициент (АК) как отношение содержания ТМ в корневой системе к содержанию его в надземной фитомассе [2].

Результаты исследований показали, что содержание меди в лапчатке гусиной (*Potentilla anserina* L.) варьировало от 52,0 мг/кг до 256,0 мг/кг; цинка - от 50,0 мг/кг до 788,0 мг/кг; железа - от 804,0 мг/кг до 6995,0 мг/кг; марганца - от 42,0 мг/кг до 357,0 мг/кг; никеля - от 76,0 мг/кг до 290,0 мг/кг; кадмия - от 0,9 мг/кг до 3,4 мг/кг; свинца - от 0,02 мг/кг до 7,5 мг/кг; кобальта - от 1,2 мг/кг до 2,8 мг/кг

Расчеты индекса аккумуляции показали, что  $I_A$  меди, кадмия и кобальта варьируют от 1,0 до 7,9, что говорит об их способности накапливаться в растении (рис.1А).

Поскольку в пищевой цепи ТМ в организмы животных поступают преимущественно из надземной части растений, представляется важным исследовать соотношение ТМ в разных частях растений.

В лапчатке гусиной все металлы накапливались по акропетальному типу (больше в подземных частях). Выявлено, что корневая система *Potentilla anserina* L. обладает более высокой аккумуляционной способностью по сравнению с надземной частью по отношению к железу (АК от 1,9 до 7,7), к меди (АК от 2,2 до 5,0) и к марганцу (АК от 1,4 до 9,1). Биогеохимическая активность вида изменяется от 4,9 до 13,6. Отмечается ее максимальные значения в ПП2, где наиболее активно поглощаются химические элементы из почвы (рис.1Б).

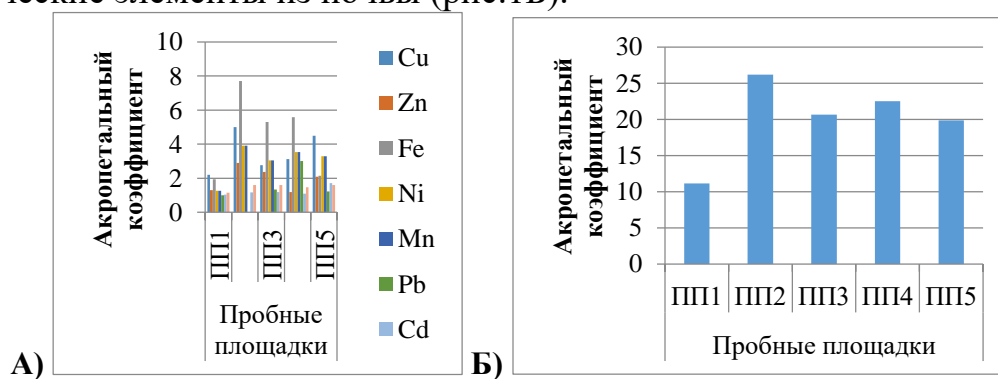


Рисунок 1. Акропетальный коэффициент (А) и биогеохимическая активность (Б) *Potentilla anserina* L.

Таким образом, проведенные исследования показали, что *Potentilla anserina* L. обладает повышенной способностью аккумулировать медь, никель, кадмий и кобальт. Для лапчатки гусиной характерен акропетальный тип накопления металлов. Корневая система по сравнению с надземной частью обладает способностью накапливать в большей степени такие элементы как железо, медь и марганец. Способность лапчатки гусиной аккумулировать ТМ в высоких концентрациях, обуславливает возможность ее применения в качестве фитосорбента для очистки почв от ТМ.

*Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Республики Башкортостан в рамках научного проекта № 19-413-020003.*

## ЛИТЕРАТУРА

1 Опекунова М. Г. Биоиндикация загрязнений: учеб. Пособие. СПб: Изд-во С.-Петерб.ун-та, 2004. – 209 с.

2 Сибгатуллина М. Ш., Александрова А. Б., Иванов Д. В., Валиев В.С. Оценка биогеохимического состояния травянистых растений и почв Волжско-камского заповедника // Ученые записки Казанского университета. Том 156, кн. 2. Естественные науки, 2014. – С. 87 – 102.

УДК 504.064

М. М. Рипная, асп.  
(ГОУ ВПО «Донбасская академия строительства  
и архитектуры», г. Макеевка)

## **ОЦЕНКА ВЕЛИЧИНЫ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО РИСКА УТИЛИЗАЦИИ АККУМУЛЯТОРНЫХ БАТАРЕЙ**

Анализ и прогнозирование отрицательных изменений качества окружающей среды в следствии естественных и антропогенных влияний становится все более актуальным вопросом.

В последнее время все большее распространение получает подход к определению риска негативного события, который предусматривает не только вероятность данного события, но и его возможные последствия [1].

Величина экологического риска производства утилизации аккумуляторных батарей в период его эксплуатации определяется исходя из видов и количества возможных отказов (аварий), имеющих место на предприятии [2].

Возможными экологическими отказами (аварийными ситуациями) на аккумуляторном заводе могут быть выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух, разлив серной кислоты, сброс неочищенных стоков, пожар [3].

Значения вероятности реализации конкретных аварийных событий, а также значение минимально возможной вероятности возникновения той или иной аварии определены расчетом и приведены в табл. 1.

Величина экологического риска определяется по формуле (теория надежности):

$$R(\lambda) = 1 - \exp(-\lambda T),$$

где  $\lambda$  - суммарная интенсивность экологических отказов;  $T$  - срок эксплуатации предприятия, 20 лет.

**Таблица 1 - Значения вероятности реализации конкретных аварийных событий на проектируемом комплексе**

Наименование событий (аварийной ситуации)	Вероятность реализации опасного события (год <sup>-1</sup> )
<i>1. Выброс загрязняющих веществ в атмосферный воздух</i>	
1.1 Нарушение целостности технологического оборудования	$5,0 \cdot 10^{-4}$
1.2 Отказ (отключение) пылегазоочистного оборудования	$5,7 \cdot 10^{-6}$
1.3 Нарушение требований эксплуатации	$1,5 \cdot 10^{-3}$
<i>2. Разлив серной кислоты</i>	
2.1 Вероятность утечек при нарушении технологии, нарушение целостности поддонов	$1,52 \cdot 10^{-3}$
<i>3. Сброс неочищенных стоков</i>	
3.1 Нарушение целостности подземных емкостей, трубопроводов	$5,0 \cdot 10^{-4}$
3.2 Нарушение требований технологии и эксплуатации	$1,5 \cdot 10^{-3}$
<i>4. Пожар</i>	
4.1 Вероятность попадания молнии	$1,0 \cdot 10^{-2}$
4.2 Вероятность отказа молниезащиты при исправности молниеотвода	$5,0 \cdot 10^{-2}$
4.3 Вероятность попадания молнии в сооружение завода	$5,0 \cdot 10^{-4}$

Масштаб последствий оценивается суммарным количеством людей (241 чел.), пребывающих в зоне влияния предприятия во время экологического отказа, рискующих получить вредное воздействие. Расчет экологического риска приведен в табл. 2.

Величину экологического риска  $R(\lambda)=0,210$ , исходя из частоты экологических отказов за 20 лет эксплуатации предприятия можно считать допустимой, что подтверждает правильность технологических, конструктивных, санитарно-технических, противопожарных и прочих решений.

**Таблица 2- Расчет экологического риска**

Наименований события	Экологический риск, R( $\lambda$ )	Частота события 1/сут	Основание
1.Нарушение целостности оборудования, трубопроводов, влекущее выброс загрязняющего вещества в атмосферу	0,070	$1 \cdot 10^{-5}$	Исходя из обеспечения безаварийности эксплуатации (задается)
2.Нарушение целостности резервуаров хранения серной кислоты, а также целостности поддонов	0,070	$1 \cdot 10^{-5}$	-"-
3.Нарушение правил эксплуатации	0,035	$0,5 \cdot 10^{-5}$	-"-
4.Пожар	0,035	$0,5 \cdot 10^{-5}$	-"-
<b>ИТОГО</b>	<b>0,210</b>	<b><math>3,0 \cdot 10^{-5}</math></b>	-"-

Таким образом, анализ существующей экологической ситуации в районе деятельности производства по переработке автомобильных аккумуляторов позволяет заключить, что реализация деятельности комплекса по утилизации АКБ не приведет к негативным экологическим последствиям при условии выполнения рекомендуемых мер по охране окружающей среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Букс И. И., Фомин С. А. Экологическая экспертиза и оценка воздействия на окружающую среду (ОВОС): Учебное пособие. – Кн.1. – М.: Изд-во МНЭПУ, 1999. – 128 с.

2 Касьянова Н. А. Экологические риски и геодинамика; Научный мир, 2003. – 332 с.

3 Башкин В.Н. Управление экологическим риском. М.: Научный мир, 2005. – 368 с.



## **ВОЗМОЖНОСТИ БГТУ КАК ЧЛЕНА МЕЖДУНАРОДНОЙ ВОДНОЙ АССОЦИАЦИИ**

С 2011 года БГТУ вместе с университетами Украины, Казахстана, Молдовы, Таджикистана, Кыргызстана при координации Норвежского университета естественных наук (проф. Х. Ратнавира) принимает активное участие в проектах «Водная гармония» и «Водная гармония – II». За годы участия в проекте сделано много для повышения уровня подготовки специалистов в области управления водными ресурсами, очистки воды. Интернациональным коллективом авторов создан учебник по управлению водными ресурсами и физико-химической очистке воды. Студенты и магистранты на базе Норвежского университета естественных наук изучают спецкурс по водоочистке и очистке сточных вод, знакомятся с новейшим оборудованием и практикой управления очисткой сточных вод на действующих объектах. Благодаря усилиям лидера команды проекта – профессора Х. Ратнавира, университеты- участники проекта, приняты в члены Международной водной ассоциации (IWA) в декабре 2018 года.

Членство в IWA открывает новые возможности для профессионального роста специалистов. Так, 4 преподавателя получили полное членство в IWA. БГТУ получает скидки на предоплату журналов, книг и статей издательства IWA, на участие в событиях и выставках IWA, получает бесплатную подписку на один из журналов IWA и др.

Группы специалистов IWA, к которым по желанию могут присоединяться члены IWA, охватывают широкий круг вопросов и являются одним из основных механизмов для единомышленников, членов IWA, для общения и обмена знаниями. Всего в IWA насчитывается 50 групп специалистов. У групп специалистов существует своя программа конференций и встреч, а также регулярные информационные бюллетени. Взаимодействие в группах поддерживается современными онлайн инструментами.

Сеть IWA включает работу экспертных групп IWA Network; социальную сеть IWA Connect; издательство IWA Publishing; учебную платформу IWA Learn, а также проведение конференций, конгрессов, выставок. IWA поддерживает молодых водных профессионалов, ответственных за будущее водного хозяйства, которые должны быть в аван-

гарде деятельности по решению проблем водного сектора.

Специалисты, которые вносят значительный вклад в решение водных проблем в качестве инженеров, преподавателей, руководителей коммунальных служб и регулирующих органов, имеют возможность претендовать на стипендию IWA. Быть стипендиатом IWA - это признание выдающегося вклада в профессию.

В учебном центре IWA Learn размещены объявления о бесплатных и платных, краткосрочных и постоянных курсах, вебинарах и магистерских программах. Члены IWA могут предлагать собственные темы и материалы, которые могут представлять интерес для специалистов.

Перед членами IWA от БГТУ стоит задача разумно воспользоваться новыми возможностями для профессионального роста специалистов. Это особенно актуально в связи с тем, что в БГТУ в 2020г. открыт набор набор абитуриентов по специальности «Промышленная водоподготовка и водоочистка».

Подготовка по этой специальности восполнит потребность в специалистах, способных управлять физико-химическими процессами, лежащими в основе большинства технологий водоподготовки и очистки сточных вод, знающих и умеющих эксплуатировать водоочистное оборудование и сооружения, владеющих методиками контроля за работой очистных сооружений.

УДК 661.183.129

А. В. Дубина ассист.; В. Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, Минск)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УФ-ОБЛУЧЕНИЯ В ПРОЦЕССАХ ОЧИСТКИ И ДООЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД**

Источники водоснабжения подвергаются интенсивному загрязнению и их качество во многих регионах нельзя признать удовлетворительным. Существенную роль в загрязнении водоемов играют органические вещества в составе отводимых сточных вод, содержание которых характеризуется концентрациями, зачастую превышающими предельно допустимые нормы.

В связи с этим большой практический интерес представляет разработка эффективных надежных методов их разрушения. Этим требованиям наиболее полно соответствуют методы гетерогенного и

гомогенного катализа с использованием высокой окислительной способности гидроксильных радикалов. Образование  $\cdot\text{OH}$ -радикалов происходит при озонировании и УФ облучении (УФО) с применением кислородсодержащих катализаторов и реагентов. В условиях гетерогенного фотокатализа высокую активность в процессах окисления растворенных органических веществ проявляют фотокатализаторы на основе диоксида титана.

В условиях гомогенного фотокатализа главная роль принадлежит системе Раффа-Фентона ( $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{УФ}$ ) – циклической реакции, которая обладает высокой эффективностью, как возобновляемый источник гидроксил-радикалов. Для успешного функционирования данной системы необходимо УФ излучение в области 200-280 нм.

В ряде работ проведено сравнение эффективности деградации органических веществ (фенольных соединений, формальдегида) в процессах гомогенного и гетерогенного катализа.

При этом сравнивали эффективность нескольких процессов: реагент Фентона/УФ; озон/УФ и  $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{УФ}$ . В большинстве случаев с помощью фотоФентон-реакции деструкция исходных загрязнителей происходит в несколько раз быстрее, чем с использованием  $\text{TiO}_2/\text{УФ}$ , а минерализация – несколько больше в гетерогенной системе. Совмещение процессов гомогенного и гетерогенного окисления при фотокаталитической очистке сточных вод пока используется довольно редко.

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Мечай А. А., Линкевич А. А., Барановская Е. И.</i> Перспективы решения проблемы водоотделения бетонных смесей в производстве железобетона.....	3
<i>Панасюгин А.С., Цыганов А.Р., Машерова Н.П.</i> Ферроцианид кобальта, модифицированный гидрокомплексами железа (III).....	4
<i>Терещенко И.М., Жих Б.П., Кравчук А.П., Гаргун А.В.</i> Технологические, экономические и организационные аспекты производства нанодисперсного диоксида кремния в РБ.....	7
<i>Левицкий И.А., Рындевич К.В., Собачевский А.С.</i> Прозрачное покрытие для клинкерных плиток.....	9
<i>Павлюкевич Ю.Г., Ларионов П.С., Трусова Е.Е., Кравчук А.П., Магасова А.С., Савонов Е.С.</i> Пропанты для нефте- и газодобычи.....	12
<i>Колесников Е.А., Дяденко М.В., Позняк А.И., Лянге М.В., Поспелов А.В., Петух Н.М.</i> Окислительная стабильность и электрическая проводимость двумерных карбидов титана.....	14
<i>Комаров М.А., Кузьменков М.И., Гиль А.П.</i> Получение ангидрида сернокислотным разложением мела.....	17
<i>Жих Б.П., Терещенко И.М., Эргашев А.А., Солонович А.В.</i> Гранулированное пеностекло на основе отсевов сортировки стеклобоя.....	20
<i>Костик Е.А., Левицкий И.А.</i> Особенности структуры и свойств глазурей кракле.....	21
<i>Левицкий И.А., Ярмольчик В.А., Лихота Е.Ф.</i> Повышение характеристик нефритованных глазурей для фарфоровых изделий.....	24
<i>Жукова И.И., Моложавцев С.Е., Левицкий И.А.</i> Ангобы для защиты керамических роликов в производстве плиток.....	27
<i>Довсанова Г.М., Левицкий И.А.</i> Физико-химические свойства вермикулитов Табинбулакского месторождения.....	30
<i>Губская А.Г., Воловик Т.В.</i> Декоративные покрытия для силикатных материалов на основе кремнеземсодержащих отходов.....	33
<i>Минаковский А.Ф., Зильберглейт М.А., Темрук В.И.</i> Методы синтеза наночастиц меди.....	34
<i>Левицкий И.А., Кичкайло О.В., Тригубович А.И.</i> Регулирование процессов спекания литийалюмосиликатной керамики.....	37
<i>Левицкий И.А., Жукова И.И.</i> Влияние истираемости на биоцидные свойства глазурных покрытий для керамогранита.....	40
<i>Левицкий И.А., Хоружик О.Н., Тригубович А.И.</i> Особенности структуры и фазового состава клинкерного кирпича.....	43
<i>Трусова Е.Е.</i> Up- и down конверсионно люминесцентные материалы для различных оптических применений.....	46
<i>Ещенко Л.С., Понятовский О.В., Мельников Н.А., Коробко Е.В., Новикова З. А.</i> Влияние условий термообработки на электроактивность безводного алюмофосфата.....	48
<i>Павлюкевич Ю.Г., Гундилович Н.Н., Ларионов П.С.</i> Влияние структурных факторов на механические свойства кварцевой керамики.....	50

<i>Ещенко Л.С., Воронцов Р.А., Рахманов И.У.</i> Получение на основе железного купороса ферроферриоксидов как магнитных порошков.....	52
<i>Павлюкевич Ю.Г.</i> Особенности технологического процесса формования листовых стекол тонких номиналов.....	53
<i>Кравчук А.П., Папко Л.Ф., Наркевич А.Л., Чайкина А.О., Пупышев И.Е.</i> Технологические и механические свойства стекол для высокопрочного волокна.....	54
<i>Шиманская А.Н., Подсосонная А.Д., Байгазин Д.А.</i> Получение керамических материалов на основе гидроксипатита способом гелевого литья.....	56
<i>Губская А.Г., Вашкевич Т.А., Ушакова Н.И.</i> Решение проблем обеспечения защиты от радона в зданиях.....	60
<i>Губская А.Г., Воловик Т.В., Гапотченко А.П., Ярошук С.А.</i> Новое решение удаления высолов с поверхности натурального камня.....	61
<i>Гарнашевич Г.С., Губская А.Г.</i> Отделочно-защитные покрытия и их эксплуатационные свойства.....	62
<i>Жаврид А.С., Сенатова К.С., Олецкая Л.П.</i> Использование минераловатных отходов в технологии производства автоклавного ячеистого бетона и силикатного кирпича.....	63
<i>Абдиева Ф.И., Бабаханова З.А.</i> Изучение воздействия ультразвука на процессы приготовления керамических масс.....	64
<i>Тохтахунова Г.А., Нурмухамедов А.М.</i> Изучение структуры гидратированного белитового вяжущего.....	67
<i>Алимджанова Д.И., Кодирова У.А.</i> Цветные массы для получения высокохудожественных изделий тонкой керамики.....	70
<i>Бобоев А.Х., Каримов О.Х., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И.</i> Исследование процесса получения глазерита конверсией хлорида калия сульфатом натрия.....	73
<i>Михлиев О.А., Тожиев Р.Р., Бобокулова О.С., Мирзакулов Х.Ч.</i> Исследования процесса переработки доломита на гидроксид магния и аммиачно-кальциевую селитру.....	75
<i>Бобокулова О.С., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И.</i> Исследование процесса получения чистых растворов сульфата натрия.....	77
<i>Кенжаев М.Э., Мирзакулов Х.Ч.</i> Исследование влияния процесса термообработки на изменение структуры каолиновых глин.....	79
<i>Фарманов Б.И., Дадаходжаев А.Т., Мирзакулов Х.Ч., Мингбаева Д.М.</i> Технология катализаторов первичного реформинга природного газа.....	81
<i>Шаймарданова М.А., Меликулова Г.Э., Мирзакулов Х.Ч., Усманов И.И.</i> Исследование процесса получения обесфторенного монокальцийфосфата.....	83
<i>Хужамбердиев Ш.М., Арифджанова К.С., Мирзакулов Х.Ч.</i> Исследование процессов, протекающих при термической дегидратации ортофосфатов натрия из фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	85

<i>Ёрбобоев Р. Ч., Мирзакулов Х. Ч., Меликулова Г. Э.</i> Кинетика разложения фосфоритов Центральных Кызылкумов азотной кислотой.....	87
<i>Тавашов Ш. Х., Мирзакулов Х. Ч., Дадаходжаев А. Т.</i> Поглотители сернистых соединений из отработанных катализаторов.....	89
<i>Мухамедбаева З. А., Чориева И. А.</i> Разработка эффективных составов портландцементов на основе вторичных отходов обогащения металлургических производств.....	91
<i>Мухамедбаева З. А., Курбанов Э. И., Мухамедбаев А. А.</i> Получение портландцементного клинкера и повышения эффективности его измельчения. ....	94
<i>Нурманова М. Л., Бабаханова З. А.</i> Свойства стекол в системе $K_2O-ZnO-SiO_2$ .....	97
<i>Бабаханова З. А., Рузимова Ш. У., Азаматов У. Р.</i> Получение магнезиальных огнеупорных графитсодержащих керамических материалов.....	100
<i>Джандуллаева М. С., Хаитова Д. У., Эшонхуджаев С. Р., Киличев С. Ш.</i> Определение оптимального условия термообработки туффита.....	103
<i>Бабаханова З. А.</i> Получение огнеупорных композиций на основе каолина и талько-магнезита Узбекистана.....	106
<i>Турдиалиева Ш. И.</i> Изучение физико-химических свойств обессульфаченной фосфорной кислоты из фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	109
<i>Маткаримов З. Т.</i> Получение качественных керамических изделий из шлака металлургического комбината.....	112
<i>Ровенская О. П.</i> Качество бетона при добавлении химических добавок.....	114
<i>Ходжамкулов С. З., Намазов А. К., Мирзакулов Х. Ч., Меликулова Г. Э.</i> Исследование процесса разделения кремнефторида натрия и обесфторенной экстракционной кислоты.....	116
<i>Улугбердиева З. Х., Хужамбердиев Ш. М., Мирзакулов Х. Ч.</i> Влияние технологических параметров на химический состав полифосфатов кальция из фосфоритов Центральных Кызылкумов.....	119
<i>Кобринец В. П., Коровкина Н. П., Пустовалова Н. Н.</i> Некоторые инновационные методы энергосбережения на промышленных предприятиях.....	121
<i>Володин В. И., Здитовецкая С. В.</i> Влияние особенностей теплообмена на эффективность емкостных теплонасосных водоподогревателей.....	122
<i>Кузьмин В. В., Францкевич В. С., Мытько Д. Ю., Хусаинов Б. С.</i> Снижение гидравлического сопротивления циклонных сепараторов с помощью раскручивающего устройства радиального типа.....	126
<i>Хаджибаев А. Ш., Ковалева А. А., Федарович Е. Г., Левданский А. Э.</i> Исследование процессов измельчения нефтяного кокса ОАО «НАФТАН».....	128
<i>Ковалева А. А., Федарович Е. Г., Остапук О. Н., Хаджибаев А. Ш., Левданский А. Э.</i> Направления переработки твердых продуктов пиролиза изношенных автомобильных шин, получаемых на установке ООО «РТС ГРУПП».....	131

<i>Сухоцкий А.Б., Данильчик Е.С., Фарафонов В.Н.</i> Интенсификация свободно-конвективной теплоотдачи однорядного пучка из круглоребристых труб с различной высотой оребрения в потоке воздуха.....	134
<i>Кунтыш В.Б., Сухоцкий А.Б., Маршалова Г.С., Фарафонов В.Н.</i> Исследование влияния температурного фактора на теплоотдачу шахматного пучка из ребристых труб АВО в потоке воздуха.....	136
<i>Мытько Д.И., Гребенчук П.С.</i> Математическое моделирование движения газового потока в циклоне с рециркуляционным контуром.....	137
<i>Левданский А.Э., Калишук Д.Г., Саевич Н.П., Опимах Е.В.</i> Анализ работы системы охлаждения полимерного гранулята.....	140
<i>Газиев Р., Бегматов Ш., Калишук Д.Г., Саевич Н.П.</i> Современные конструкции массообменных тарелок со стационарными клапанами.....	142
<i>Гарабажиу А.А., Боровский Д.Н., Грецкий А.О., Клоков Д.В.</i> Опыт применения современных сапр при проектировании и конструировании технологического оборудования.....	144
<i>Высоцкая Н.А., Францкевич В.С.</i> Способы гранулирования удобрений.....	147
<i>Петров О.А., Павлечко В.Н., Францкевич В.С.</i> Особенности перемешивания жидкостей с малой концентрацией одного из компонентов в высоких емкостях.....	151
<i>Ревяшко А.А., Францкевич В.С.</i> Прогнозирование сроков службы лакокрасочных покрытий.....	153
<i>Ахрамович В.И., Францкевич В.С.</i> Исследование влияния угла наклона отбортовки размольного стола среднеходной валковой мельницы на характер движения материала.....	156
<i>Козловский В.И., Петров О.А., Потоцкий Я.А.</i> Изучение влияния ультразвука и кавитации в комплексе с бисерной мельницей на диспергируемый материал.....	159
<i>Хасанов Р.М., Левданский А.Э., Опимах Е.В.</i> Моделирование двухфазного процесса аэрации жидкости одиночным затопленным отверстием.....	162
<i>Дударев В.В., Фарафонов В.Н.</i> Влияние конструктивных размеров круглого ребра на его теплопроводность.....	164
<i>Вайтехович П.Е., Мытько Д.Ю.</i> Регулярные насадки для массообменных аппаратов.....	167
<i>Ашуйко В.А., Новикова Л.Н., Урбанович Н.И., Барановский К.Э.</i> Использование отходов горячего цинкования стали для получения цинксодержащих коррозионностойких красок.....	170
<i>Новикова Л.Н., Матыс В.Г., Гвоздева Н.А., Ашуйко В.А.</i> Использование промышленных отходов для получения неорганических материалов, используемых при создании красок с повышенной коррозионной стойкостью.....	175
<i>Малашонок И.Е.</i> Особенности обучения химическим дисциплинам на современном этапе.....	179
<i>Делаков М.Н., Черник А.А., Курило И.И.</i> Влияние ультразвуковой обработки на физико-механические свойства гальванических никелевых покрытий.....	182

<i>Черкасова Е. В.</i> Физико-химический анализ двойных комплексных солей с термочувствительными свойствами.....	184
<i>Хандамов Д.А., Бекмирзаев А.Ш., Дониёров С.А, Хакимова Г.Р., Жураев А.Ш.</i> Адсорбции паров бензола и н-гексана на полигидроксиалюминиевых адсорбентов.....	187
<i>Попов М. В., Юсин С. И.</i> Исследование углерода, полученного путем переработки биомассы и применяемого в качестве электродного материала в суперконденсаторах.....	190
<i>Баранцев Д.А.</i> Исследование комплексных соединений полученных взаимодействием никотинамида с солями кобальта(II), никеля(II) и меди(II) в присутствии тетрароданомеркурат – иона.....	192
<i>Гвоздева Н.А.</i> Изучение влияния минерализаторов на процесс фазообразования при синтезе керамических пигментов муллитоподобной структуры.....	195
<i>Гвоздева Н.А.</i> Синтез фосфатных керамических пигментов и их применение.....	199
<i>Романовская Е.В., Романовский В.И.</i> Коррозионные аспекты использования растворов гипохлоритов и озона для дезинфекции сооружений водоснабжения.....	202
<i>Салычиц О.И.</i> Комплексное исследование процессов фазообразования в системе $(2 - x) \text{MgO} \cdot x \text{CuO} \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$ ( $x = 0-1,5$ ).....	203
<i>Дудчик Г. П., Курило И. И. Поляченко О. Г.</i> Термическая устойчивость трихлорида фосфора $\text{PCl}_3$ .....	206
<i>Шичкова Т. А., Савчук Г. К., Летко А. К.</i> Перспективы использования керамик на основе перовскитов вида $A(B'_n B''_m)O_3$ ( $A: \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, B: \text{Sm}^{3+}, \text{Nd}^{3+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Ta}^{5+}$ ).....	208
<i>Чиждова Е.А., Латыпов Р.С., Шевченко С.В., Клындюк А.И.</i> Улучшение термоэлектрических характеристик $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ путем модификации его оксидами переходных и тяжелых металлов.....	211
<i>Обидова Н. Ж., Хашимова З. С., Ашууров Ж. М., Ибрагимов Б. Т., Ходжаниязов Х. У.</i> Синтез и исследование цитотоксической активности металлокомплексов диклофенака.....	214
<i>Шарипов М.С., Ганиев Б.Ш., Икромов У.Г., Салимов Ф.Г.</i> Оптические свойства полимерных композитных пленок, наполненных Навбахорском бентонитом.....	215
<i>Турсунов М.А., Умаров Б.Б., Амонов М.М</i> Синтез и исследование пара-замещенных бензоилгидразонов этилового эфира 2,4-диоксопентановой кислоты.....	218
<i>Kokhanovskiy V. A.</i> Improved metal-ceramic composition for switching devices contacts.....	221
<i>Абдурахмонов С.Ф., Ганиев Б.Ш., Умаров Б.Б.</i> Комплексы никеля(II) и меди(II) с новыми N, O, S содержащими лигандами.....	222



<i>Джандуллаева М.С., Хаитова Д. У., Эшонхужаев С. Р., Киличев С. Ш.</i>	
Определение оптимальных условий термообработки туффита.....	225
<i>Матыс В.Г., Тарасевич А. В., Полещук Е. Ю., Поплавский В. В., Мисюкевич С. С., Аиуйко В.А.</i>	
Титан- и цирконийсодержащие конверсионные покрытия на гальванически оцинкованной стали.....	227
<i>Оробей И.О., Гринюк Д.А., Анкуда М.А., Олиферович Н.М.</i>	
Оптимизация вычислительных ресурсов при адаптивной фильтрации по критерию серий в измерительной технике.....	229
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М.</i>	
Разработка алгоритма работы системы управления шаговым двигателем при аддитивном производстве.....	231
<i>Оробей И.О., Гринюк Д.А., Анкуда М.А., Олиферович Н.М.</i>	
Адаптивная фильтрация по критерию серий для обработки сигналов в режиме реального времени при нестационарном исследуемом процессе.....	234
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М., Карнович Д.С., Бирюкова Н.Н.</i>	
Имитационное моделирование системы управления на базе шагового двигателя.....	237
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М., Карнович Д.С., Бирюкова Н.Н.</i>	
Синтез робастной системы управления положением шагового двигателя.....	240
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М.</i>	
Повышение устойчивости работы системы управления исполнительными механизмами в аддитивном производстве.....	243
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Алексеев В.Л.</i>	
Поддержание скорости вращения вала ДПТ с широким изменением момента.....	246
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Олиферович Н.М., Кузьмицкий Д.В.</i>	
Получение настроек цифрового регулятора высоких порядков.....	249
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Оробей И.О., Липский П.Л.</i>	
Нелинейные регуляторы в каскадных системах регулирования.....	251
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Олиферович Н.М., Швейкус В.А.</i>	
Настройка ПИД-регулятора через цифровой.....	254
<i>Алешкевич В. Ч., Жарский С.Е.</i>	
Использования машинного зрения для контроля качества продукции в промышленной автоматизации.....	257
<i>Алешкевич В. Ч., Барашко О.Г.</i>	
Использование средств для повышения качества для листогибочных станков.....	259
<i>Козловский В.Ю., Сарока В.В.</i>	
Использование fuzzy-регуляторов при управлении беспилотных автомобилей.....	260
<i>Стаблецкий В.А., Карнович Д.С.</i>	
Исследование частного случая интервальной сходимости.....	265
<i>Бирюкова Н.Н., Михайлов В.Б.</i>	
Исследование силовых элементов автоматики как распределенных тепловых объектов.....	269
<i>Сарока В.В., Барашко О.Г., Козловский В.Ю., Карнович Д.С.</i>	
Многофункциональный лабораторный стенд на основе микроЭВМ ARDUINO MEGA для обучения студентов.....	271
<i>Оробей И.О., Сарока В.В., Анкуда М. А.</i>	
Прецизионный измеритель магнитного поля на эффекте Холла.....	272

<i>Овцов С.А., Сарока В.В., Карпович Д.С., Оробей И.О.</i> Синтез САУ позиционирования для гиросtabilизированных опорно-поворотных устройств.....	274
<i>Шумский А.Н., Карпович Д.С.</i> Методика оценивания и снижения влияния белого шума на данные гироскопа.....	277
<i>Овцов С.А., Рассылкин А.С.</i> Создание лабораторного стенда для оптимального управления моделью гальванического робота-манипулятора.....	278
<i>Овсянников А.В., Барашко, О.Г.</i> Моделирование траекторий динамических объектов на основе стохастических дифференциальных уравнений.....	280
<i>Якубовская Е.С. Полищук, Е.И.</i> Пути энергосбережения при эксплуатации автоматизированных котельных установок.....	282
<i>Барашко О.Г., Бакаленко В.И.</i> Модификация функциональных возможностей лабораторно-информационных систем.....	283
<i>Барашко О.Г., Овсянников А.В.</i> Экологический мониторинг в составе ERP-систем.....	285
<i>Бакаленко В.И., Барашко О.Г.</i> «Умные» измерения температуры.....	286
<i>Бакаленко В.И., Карпович Д.С.</i> Улучшение динамических характеристик термометров.....	287
<i>Котенко А.П., Котенко А.А.</i> Математическое моделирование производства при противоречивых критериях.....	289
<i>Тухташева М.Н., Гулямов Г., Авед Н.С, Негматов С.С.</i> Антифрикционные композитные материалы на основе полиолефинов и технология их получения.....	292
<i>Анваров А.А.</i> Улучшение качества изображений систем видеонаблюдения.....	295
<i>Никитин И.Б., Ивлиев М.Н.</i> Построение агрегатированных рейтингов на основе правил коллективного выбора.....	297
<i>Белый О.А., Марицун В.Н.</i> Подходы к инвентаризации выбросов очистных сооружений канализации.....	299
<i>Василевский А.С., Войтов И.В.</i> Сорбционные материалы из природного сырья Республики Беларусь для очистки сточных вод от фосфатов.....	302
<i>Марицун В.Н., Сапон Е.Г., Дубовик О.С., Иванович В.В.</i> Испытания режимов анаэробного сбразивания осадков сточных вод Минской очистной станции.....	303
<i>Залыгина О.С., Чепрасова В.И., Ковалёва А.А.</i> Получение пигментов на основе отработанных электролитов химического никелирования.....	306
<i>Янута Ю.Г.</i> Выбор марки SEPHADEX'A и параметров проведения опыта при изучении молекулярно-массового распределения водорастворимых гуминовых веществ.....	308
<i>Шибика Л.А., Протас М.В.</i> Сравнительный анализ направлений использования древесных отходов.....	309
<i>Лихачева А.В., Елец И.Н.</i> Переработка отходов ЗАО «Витэкс».....	311

<i>Лихачева А.В., Санкевич Н.Л.</i> Получение оксида цинка из отработанных электролитов гальванического цинкования.....	313
<i>Андржишевский А.А., Трифонов А.Г., Михайлюк М.Л.</i> Оценка динамики технологических выбросов из градирни АЭС с учетом влагосодержания окружающей среды.....	315
<i>Климош Ю.А., Баранцева С.Е., Азаренко И.М.</i> Экологические аспекты и перспективы утилизации отходов производства дорожного щебня Микашевичского РУПП «Гранит».....	318
<i>Дернович А.В.</i> Перспективы переработки отходов сельхозпредприятий Республики Беларусь и отходов потребления для производства фурфурола и продуктов биосинтеза методом гидролиза. Современный подход.....	321
<i>Абдазимов Ш.Х., Туропов С.Ш., Иргашев Н.Н.</i> Гидрометеорологические явления, возникающие в Республике Узбекистан, и представляющие опасность для железнодорожного транспорта.....	324
<i>Бердиев У.Б.</i> Пестициды и генерация свободных радикалов.....	328
<i>Супей Г.С.</i> Экологическая нагрузка плодоконсервной промышленности на окружающую среду.....	331
<i>Сулейко Т.Л., Семёнова Е.И., Бублиенко Н.А.</i> Природоохранная биотехнология: решение проблемы утилизации стоков маслозавода.....	333
<i>Мустафаева Р.Э.</i> Технологические аспекты получения полимерных сорбционных материалов.....	336
<i>Мирзатиллаев Г.А., Назаров К.К., Кудратов А.М.</i> Нетрадиционное углеводородное сырьё, полученное технологией обогащения местного угля.....	340
<i>Макаревич Е.А., Папин А.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г.</i> Изучение состава фракций, выделенных из жидкого продукта пиролиза автошин.....	343
<i>Dushko A.</i> Environmental protection management.....	345
<i>Бускунова Г.Г., Хасанова Р.Ф., Ильбулова Г.Р., Семенова И.Н.</i> Аккумуляция тяжелых металлов <i>Potentilla anserina</i> L. в зоне техногенного влияния.....	347
<i>Рипная М.М.</i> Оценка величины экологического риска утилизации аккумуляторных батарей.....	350
<i>Марцуль В. Н.</i> Возможности БГТУ как члена Международной водной ассоциации.....	353
<i>Дубина А.В., Марцуль В.Н.</i> Использование УФ-облучения в процессах очистки и доочистки сточных вод.....	354

Научное издание

## **ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКА**

Материалы докладов 84-й научно-технической конференции  
посвященной 90-летию юбилею БГТУ  
и Дню белорусской науки  
(с международным участием)

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

Н.А. Гвоздева, Л.Ф. Папко, Е.В. Опимах,

О.А. Алисиенок, Е.О. Черник

Усл. печ. л. 21,27. Уч.-изд. л. 21,96.

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.