

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»



ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКА

**Материалы докладов
87-й научно-технической
конференции профессорско-преподавательского
состава, научных сотрудников и аспирантов**

31 января – 17 февраля 2023 года

Минск 2023

УДК 66:005.745(06)

Химическая технология и техника : материалы 87-й науч.-техн. конф. профес.-преподават. состава, науч. сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), Минск, 31 янв. – 17 фев. 2023 г. [Электронный ресурс] / Белорус. гос. технол. ун-т; отв. за издание И. В. Войтов. – Минск, 2023. – 401 с.

ISBN 978-985-897-128-1.

Сборник составлен по материалам докладов научно-технической конференции сотрудников Белорусского государственного технологического университета, в которых отражены новые успехи и достижения в таких областях исследований, как охрана окружающей среды, разработка способов утилизации различных отходов, использование осадков сточных вод гальванических производств ведущих предприятий Беларуси, получение новых керамических материалов и создание высокоэкономичных источников общего освещения на основе светодиодов, нетрадиционные методы получения некоторых твердых растворов и изучение их физико-химических свойств, принципы синтеза роботизированного комплекса для процессов термической обработки металла и многое другое. Сборник предназначен для работников различных отраслей народного хозяйства, научных сотрудников, специализирующихся в соответствующих областях знаний, аспирантов и студентов учреждений высшего образования.

Рецензенты:

Климош Ю.А., декан факультета ХТиТ, канд. техн. наук;
Ещенко Л.С., проф. кафедры ТНВиОХТ, д-р техн. наук;
Левданский А.Э., зав. кафедрой ПиАХП, д-р техн. наук;
Черник А.А., зав. кафедрой ХТЭХПиМЭТ, канд. хим. наук;
Карпович Д.С., зав. кафедрой АППиЭ, канд. техн. наук;
Шибека Л.А, доц. кафедры ПЭ, канд. хим. наук;
Гвоздева Н.А., доц. кафедры ХТЭХПиМЭТ, канд. техн. наук

Главный редактор Войтов И.В., ректор, д-р техн. наук, профессор

ISBN 978-985-897-128-1

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Левицкий И.А., Дяденко М.В., Кучерова Д.В., Кичкайло О.В.</i> Бактерицидные железо– и марганецсодержащие глазури.....	9
<i>Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Мохорт М.С., Бышик А.А., Русак И.А.</i> Физико-химические и технологические особенности кислотной переработки новых видов фосфатного сырья.....	13
<i>Левицкий И.А., Дяденко М.В., Кучерова Д.В.</i> Влияние WO_3 на структуру и свойства полуфриттованных глазурей.....	16
<i>Дяденко М.В., Левицкий И.А., Лугин В.Г., Левитан А.Г.</i> Сравнительное влияние NiO и Fe_2O_3 на протекание физико-химических процессов в шихте при стекловарении.....	19
<i>Дяденко М. В., Левицкий И. А., Левитан А. Г.</i> Стекла для защитной оболочки оптического волокна.....	23
<i>Уразкелдиева Д. А., Кадирбаева А. А., Минаковский А. Ф.</i> Получение сульфата натрия из минерального сырья месторождения каменной соли «Тасты туз».....	26
<i>Ещенко Л. С., Понятовский О. В., Коробко Е. В., Журавский Н. А.</i> Исследование температурного режима получения электрореологически активного безводного алюмофосфата.....	29
<i>Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Шатило В.И., Мохорт М.С., Бышик А.А.</i> Разработка технологии очистки экстракционной фосфорной кислоты для производства кормовых фосфатов.....	31
<i>Ещенко Л.С., Воронцов Р.А.</i> О способах комплексной переработки железного купороса на технические материалы.....	34
<i>Мечай А. А., Барановская Е. И., Линкевич А. А., Попова М. В., Минаковский А. Ф.</i> Получение искусственного гипсового камня с модифицирующими примесями.....	36
<i>Кузьменков М.И., Сакович А.А., Лукаш Е.В., Шалухо Н.М., Кузьменков Д.М.</i> Перспективы использования фосфогипса для производства цемента на его основе.....	39
<i>Павлюкевич Ю.Г., Гречуха С.П., Папко Л.Ф., Трусова Е.Е., Кравчук А. П., Корнелюк Л. Н.</i> Исследование технологических свойств кварцевых песков Республики Беларусь.....	42
<i>Булай Т.В., Кузьменков М.И., Шалухо Н.М.</i> Исследование физико-механических свойств серного бетона.....	46
<i>Кузьменков М.И., Лукаш Е.В., Шалухо Н.М., Кузьменков Д.М.</i> Пути переработки синтетического гипса на гипсовые вяжущие.....	50
<i>Зими́на А. С., Хакимуллин Ю. Н.</i> Модифицированные алифатическими каучуками силоксановые резины.....	54
<i>Нигматуллина А.И., Вольфсон С.И.</i> Термопластичный вулканизат на основе бутадиен-стирольного каучука и полипропилена, содержащий модифицированный монтмориллонит.....	57
<i>Алейникова В. Н., Янута Ю. Г., Климош Ю. А.</i> Влияние ботанического и группового состава торфа на разжижающую способность торфощелочных реагентов, полученных на его основе.....	60
<i>Зиятдинова Р. М., Лецёва А.А., Князев А. А., Галяметдинов Ю.Г.</i> Термочувствительная люминесцентная плёнка на основе анизометричного В-дикетонатного комплекса $Eu(III)$ с терпиридином.....	64

<i>Шамилов Р.Р., Музипов З.М. Галяметдинов Ю.Г.</i> Получение и исследование фотокаталитических свойств $g-C_3N_4$ структур диспергированных неонолом АФ 9-12.....	67
<i>Вайцяховіч П.Я., Казлоўскі В.І.</i> Спецыфіка метадычных прыёмаў пры падрыхтоўцы да выдання дапаможніка для курсавога праектавання.....	70
<i>Володин В.И.</i> Методика расчета отделителя жидкости холодильных машин.....	73
<i>Дударев В.В., Фарафонов В.Н., Здитовецкая С.В.</i> Несущая способность магнитожидкостной цилиндрической опоры.....	77
<i>Павлечко В.Н.</i> Границы первого участка лопастей в каналах осевой турбины.....	81
<i>Ланкин Р.И., Францкевич В.С.</i> Влияние конструкции опорной решетки на гидродинамику в массообменном аппарате.....	85
<i>Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е.</i> Комплексное исследование регулярно-структурированных насадок.....	88
<i>Жепицкий Ю.Я., Гребенчук П.С.</i> Механизмы износа элементов химического оборудования и способы его оценки.....	92
<i>Сипливеня А.А., Павлечко В.Н.</i> Способы снижения потерь водорода в сальнике поршневого компрессора.....	96
<i>Дубок А.Е., Сипливеня А.А., Жепицкий Ю.Я., Петров О.А., Павлечко В.Н.</i> Аналитический обзор материалов уплотнений штоков поршневых компрессоров.....	100
<i>Кляхин Г.А., Францкевич В.С.</i> Конструкционное совершенствование пароструйных эжекторных вакуум-насосов в производстве капролактама.....	104
<i>Кляхин Г.А., Францкевич В.С.</i> Методика расчета многоступенчатых парозежекторных установок.....	108
<i>Дубок А.Е., Петров О.А.</i> Анализ конструкций маслоъемных элементов поршневых компрессоров.....	112
<i>Левданский И.А., Ковалева А.А., Глеумуратов А.А., Левданский А.Э.</i> Определение скорости газового потока для механического удаления поверхностной влаги.....	116
<i>Ковалева А.А., Кулевец П.С., Левданский А.Э.</i> Флотационное разделение смеси измельченных ПБТФ и АБС.....	120
<i>Францкевич В.С., Гребенчук П.С., Поспелов А.В., Агейчик А.С.</i> Исследование материала вкладышей подшипников скольжения химических насосов.....	123
<i>Данильчик Е.С., Сухоцкий А.Б., Фарафонов В.Н.</i> Влияние высоты ребра труб на интенсивность теплоотдачи однорядного пучка в режимах свободной конвекции и при ее интенсификации с помощью вытяжной шахты.....	127
<i>Калишук Д.Г., Левданский А.Э., Саевич Н.П., Ковалева А.А., Федарович Е.Г.</i> Предложения по модернизации установки регенерации в производстве полисульфонового волокна.....	130
<i>Высокая Н.А., Францкевич В.С.</i> Расчет процесса гранулирования комплексных удобрений в барабанном грануляторе, изготовленном в ЗАО «Солигорский институт проблем ресурсосбережения с опытным производством».....	134
<i>Волчек О.М.</i> Совершенствование технологии и аппаратов процесса получения гранулированного хлористого калия в условиях обогатительных фабрик ОАО «Беларуськалий».....	138
<i>Ерушонков А.Н., Лапонов С.В.</i> Классификация роторно-дисковых смесителей.....	141
<i>Лапонов С.В., Ерушонков А.Н.</i> Роторно-дисковые смесители на химических и нефтехимических предприятиях.....	144
<i>Василенко В.Н., Фролова Л.Н., Драган И.В., Кочкин И.Ю., Еремин И.Д., Пальчикова Ю.А.</i> Оценка энергетической эффективности процесса получения экструдированных комбикормов.....	147

<i>Поспелов А.В., Касач А.А., Осипенко М.А., Курило И.И., Цыганов А.Р.</i> Получение и свойства композиционных покрытий полилактид-галлуазитовые нанотрубки на сплавах магния.....	151
<i>Поспелов А.В., Дяденко М.В., Касач А.А., Курило И.И., Цыганов А.Р.</i> Формирование биосовместимых композиционных покрытий полилактид-биостекло на сплавах магния.....	154
<i>Касач А.А., Ширвель А.А., Богдан Е.О., Поспелов А.В., Дорощук Д.С.</i> Влияние параметров ПЭО титана на защитные свойства формируемых композиционных покрытий.....	158
<i>Красуцкая Н.С., Тарайковский М.А., Клындюк А.И.</i> Термоэлектрические характеристики производных $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$	162
<i>Yukhno E.K., Petrov G.S.</i> Photoluminescent properties of the solid solutions based on lanthanum indate doped with praseodymium, samarium, terbium ions	167
<i>Сергеевич О.А., Попов Р.Ю., Дятлова Е.М., Богдан Е.О.</i> Химическое обогащение первичного каолина месторождения Республики Беларусь «Дедовка».....	170
<i>Ковганко В.Н., Дорощук Д.С.</i> Получение новых мезогенных 1,3- и 3,5-дизамещенных пиразолов на основе 3-кетоефиров.....	173
<i>Касач А.А., Курило И.И., Шичкова Т.А.</i> Влияние ультразвукового воздействия на процесс электроосаждения композитного покрытия $\text{Cu} - \text{Sn} - \text{TiO}_2$ и его свойства.....	176
<i>Курило И.И., Дудчик Г.П., Куницкая В.И.</i> Применение растворимого ингибитора коррозии – смеси фосфата натрия и этиленгликоля для защиты углеродистой стали марки Сталь 3.....	180
<i>Черник И.А., Черник А.А., Курило И.И.</i> Получение и свойства покрытий никель-железо.....	184
<i>Черник Е.О., Черник А.А., Курило И.И.</i> Формирование композиционных никель-алмазных покрытий в условиях импульсного электролиза.....	187
<i>Липпинг Я.А., Касач А.А., Радченко С.Л., Черник А.А.</i> Влияние ингибирующих композиции коррозии на углеродистые стали в среде карбамидно-аммиачной смеси.....	190
<i>Сущик З.С., Кешин А.В., Гвоздева Н.А., Черник А.А.</i> Исследование процесса выщелачивания цинка из пыли фильтров металлургического завода.....	192
<i>Осипенко М.А., Касач А.А., Богдан Е.О., Курило И.И.</i> Изучение коррозионного поведения магниевых сплавов AZ31-XLi в 0,05 М растворе NaCl.....	194
<i>Чиждова Е.А., Шевченко С.В., Морозов М.В., Журавлева Я.Ю., Филютчик А.Н., Клындюк А.И.</i> Катиондефицитные производные $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$: синтез, структура и свойства.....	198
<i>Glinskaya A.A., Petrov G.S., Lubinskii N.N., Vialikanava I.A.</i> On the nonmonotous change of sensor properties of solid solutions $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ based on bismuth ferrite BiFeO_3	202
<i>Печенова Г.Г., Черник А.А.</i> Электрохимическое извлечение порошков цинка из активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока.....	205
<i>Спицкий С.И., Богомазова Н.В., Денисюк С.В.</i> Особенности двухстадийной методики получения пленок оксидов Mo на пористых подложках анодного Al_2O_3	207
<i>Тарасевич А. В., Коцур Н.Л., Матыс В. Г., Жарский И. М.</i> Пассивация цинковых покрытий в растворах на основе ванадата аммония и тетраэтоксисилана.....	210

<i>Сидоров И.</i> Синтез и электрохимические свойства крупноразмерного катодного материала на основе $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ для натрий-ионных аккумуляторов...	214
<i>Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г.</i> Квантово-химическое моделирование мезогенных комплексов европия (III) и их композитов с жидкокристаллическими полимерами.....	216
<i>Сагдеев Д.О., Крупин, А.С., Князев А.А., Галяметдинов Ю.Г., Фёрстеровский</i> перенос энергии между парамагнитными квантовыми точками и мезогенным комплексом тербия.....	219
<i>Ливонович К.С., Шутова Т.Г., Тимоненкова А.С.</i> Сорбция креатинина в водных растворах металл-органическими координационными полимерами на основе циркония.....	222
<i>Шуба А.А., Кучменко Т.А., Умарханов Р.У.</i> Оценка аддитивности расчетных параметров сенсоров с поликомпозиционными покрытиями для количественного анализа газовых смесей	225
<i>Тарасевич А.В., Скобиола А.Д., Матыс В.Г., Жарский И.М.</i> Защитные свойства конверсионных покрытий, полученных из растворов на основе молибдата натрия и тетраэтоксисилана, на гальванически оцинкованной стали....	229
<i>Маляревич О.А., Яскельчик В.В., Черник А.А., Жук А.В.</i> Электрохимическое осаждение порошков меди.....	233
<i>Боуфал В.П., Патенко М.А., Пянко А.В., Черник А.А.</i> Свойства электрохимического сплава никель-железо.....	236
<i>Завидов О.В., Иванов И.Д., Ежов Д.В., Климов В.В., Гайдадин А.Н.</i> Изучение совместимости поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для применения в качестве полимерной матрицы для твердых полимерных электролитов.....	238
<i>Ашуйко В.А., Радченко С.Л., Гвоздева Н.А.</i> Пигменты на основе d-элементов, полученные из отходов технологических производств.....	241
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Дубиковская Е.В., Журавкова С.А.</i> Практика построения систем управления биоферментататорами.....	246
<i>Бакаленко В.И., Барашко О.Г., Дейнека Т.А.</i> Динамические характеристики цифровых термометров.....	249
<i>Бакаленко В.И., Дейнека Т.А.</i> Малоинерционный термометр.....	252
<i>Сарока В.В., Оробей И.О., Олиферович Н.М., Анкуда М.А.</i> Эффективные методы повышения точности ЯМР-расходомеров.....	254
<i>Стоцкий В.А., Подобед М.Ю.</i> Особенности автоматического управления системами кондиционирования воздуха.....	258
<i>Карпович Д.С., Оробей И.О., Сарока В.В., Жарский С.Е.</i> Использование МЕМС гироскопа MPU-9250 для исследования динамических характеристик опорно-поворотного устройства.....	259
<i>Карпович Д.С., Оробей И.О., Сарока В.В., Дейнека Т.А.</i> Постановка задачи синтеза САУ промывки деталей.....	261
<i>Карпович Д.С., Оробей И.О., Сарока В.В.</i> Модель системы управления автооператора для гальванических линий.....	263
<i>Лялько А.А.</i> Встроенные функции системы MATLAB для расчета регуляторов состояния.....	267
<i>Лялько А.А.</i> Синтез стохастических систем управления при неполной информации о состоянии в среде MATLAB.....	270
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М., Карпович Д.С.</i> Измерительные схемы пленочных сенсоров.....	273
<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М., Карпович Д.С.</i> Измерение удельного сопротивления поверхностного слоя полупроводникового газоанализатора.....	276

<i>Анкуда М.А., Олиферович Н.М., Оробей И.О., Гринюк Д.А.</i> Адаптивная обработка сигналов при измерении параметров пленочных сенсоров.....	279
<i>Оробей И.О., Сарока В.В., Анкуда М.А.</i> Проточный ЯМР-анализатор.....	282
<i>Оробей И.О., Сарока В.В., Анкуда М.А.</i> Анализ намагниченностей движущихся сред для ЯМР-анализаторов проточного типа.....	286
<i>Подобед М.Ю., Сидорчик Д.Е., Стоцкий В.А.</i> Самотормозящиеся асинхронные электродвигатели с коническим ротором.....	289
<i>Подобед М.Ю., Сидорчик Д.Е., Стоцкий В.А.</i> Реализация многоскоростного управления электродвигателем тельфера с коническим ротором.....	291
<i>Подобед М.Ю., Сидорчик Д.Е., Стоцкий В.А.</i> Устройства плавного пуска. Online soft starter.....	293
<i>Подобед М.Ю., Сидорчик Д.Е., Клютко М.В.</i> Применение термистора в качестве теплового расцепителя автоматического выключателя.....	294
<i>Мороз Р.Р.</i> О размагничивании ферромагнитных тел.....	295
<i>Мороз Р.Р.</i> Актуальность компенсации реактивной мощности.....	297
<i>Клютко М.В., Кобринец В.П., Карпович Д.С.</i> Разработка математической модели системы управления манипулятором.....	299
<i>Клютко М.В., Подобед М.Ю.</i> Настройка HD-камеры JHSM300f для работы в комплексе с роботизированным манипулятором Dobot Magician.....	301
<i>Клютко М.В.</i> Идентификация объектов по цвету.....	303
<i>Кобринец В.П., Карпович Д.С.</i> Алгоритм статической оптимизации процесса сушки в барабанной сушилке.....	304
<i>Кобринец В.П., Коровкина Н.П., Пустовалова Н.Н.</i> Оценка эффективности применения электроприводов промышленных механизмов.....	305
<i>Барашко О.Г., Бакаленко В.И.</i> Специализированные модули в составе ERP-систем.....	308
<i>Барашко О.Г., Овсянников, А.В.</i> Использование мультиагентного подхода обработки информации в составе логистических ERP-систем.....	309
<i>Овсянников, А.В., Барашко О.Г.</i> Гистограммная фильтрация данных.....	310
<i>Фокин Т.П., Карпович Д.С.</i> Использование нейросетевых алгоритмов в автоматике.....	312
<i>Александров О.И., Горячко Д.Г., Коровкина Н.П.</i> Рациональная методика взаимодействия электроэнергетической системы с энергоемкими промышленными потребителями.....	313
<i>Александров О.И., Горячко Д.Г.</i> Метод оптимального управления электропотреблением при совместной работе крупных производств с электростанциями белорусской энергосистемы.....	317
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Ивашико Е.В., Шетько И.С.</i> Влияние времени моделирования на оптимальные настройки ПИД-регулятора при использовании интегральных критериев в условиях наличия высокого уровня шумов в измерительном канале.....	321
<i>Базарбаев К.А., Гринюк Д.А., Олиферович Н.М.</i> Идентификация параметров динамических каналов воздушного теплообменника.....	324
<i>Кобринец В.П., Карпович Д.С.</i> Математическое моделирование процесса измельчения калийных руд как объекта управления.....	327
<i>Гринюк Д.А., Оробей И.О., Бирюков С.Н., Сандихаев Ю.Д.</i> Методы настройки систем управления.....	328
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Чепурко М.В., Карпук П.О.</i> Оценка влияния уровня шума на результаты настройки пид-регулятора при использовании интегральных критериев в условиях наличия шумов в измерительном канале.....	331

<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Михновец А.С., Гедерт К.Д.</i> Результаты накопленного опыта использования интегральных критериев для настройки регуляторов.....	334
<i>Попов А.П., Тихомиров С.Г., Карпович Д.С., Карманов А.В.</i> СППР в структуре АСУТП производства бутилрегенерата.....	337
<i>Гринюк Д.А., Дайнеко Т.А., Олиферович Н.М., Сухорукова И.Г., Силаков С.А., Пономарев Л.Ю.</i> Подавление помех в контуре с ПИДокторегулятором	339
<i>Дайнеко Т.А., Казак П.С. Новицкая Д.Ю., Алешкевич А.С.</i> Тенденции усовершенствованного управления.....	342
<i>Марцель В.Н.</i> Совершенствование нормативного правового регулирования обращения с осадками сточных вод в Республике Беларусь.....	345
<i>Казимирская Е.Н., Лихачева А. В.</i> Исследование физико-химических свойств магнитных сорбентов.....	349
<i>Дашкевич А.Н., Лихачёва А.В., Жилинская О.Д.</i> Определение ферментативной активности компостов, полученных из отходов	352
<i>Лихачёва А.В., Меметкулыев З.М.</i> Способы обращения с отходами лесозаготовки.....	355
<i>Залыгина О.С., Старовойтова Т.Л., Антоник У.Д.</i> Очистка сточных вод с использованием коагулянтов, полученных из отходов литейного производства.....	358
<i>Залыгина О.С., Чепрасова В.И., Вангул Г.А.</i> Характеристика отходов гальванического производства и перспективы их использования.....	361
<i>Шибека Л.А., Мытько Д.В.</i> Модификация поверхности сорбентов на основе растительного сырья.....	364
<i>Шибека Л.А., Доминиковская И.В.</i> Особенности обращения с отходами производства сахара.....	367
<i>Козловская И.Ю., Апанасевич Д.А.</i> Оценка фитотоксичности почв методом биотестирования.....	370
<i>Янута Ю.Г., Алейникова В.Н., Дорожко Е.Ю.</i> Динамика извлечения гуминовых веществ из переходного торфа.....	373
<i>Фанакова Н.Н., Быковский Н.А.</i> Интенсификация процесса очистки сточных вод от алкилфенолов.....	376
<i>Фанакова Н.Н., Быковский Н.А.</i> Использование роторно-пульсационного аппарата при очистке сточных вод.....	380
<i>Ишанова М.Н., Кадирбаева А.А., Минаковский А.Ф.</i> Очистка природных вод с использованием сорбентов на основе бентонита.....	382
<i>Квириг М.Д., Пучкова Л.Н.</i> Очистка сточных вод производства винилхлорида электрохимическим методом.....	385
<i>Горбачев А.В., Файзуллин И.З., Вольфсон С.И.</i> Влияние механобиохимической модификации древесной муки на дисперсный состав частиц.....	388
<i>Кулагина Е. М., Громова Е. Ю., Юсупова Р. И.</i> Сравнительный анализ нанопористости природного цеолита – клиноптилита месторождений Bigadic/Balikesir (Турция) и Татарско-Шатрашанского (Россия) для получения органоминеральных удобрений	391
<i>Ананьева И. Н., Алещенкова З. М., Картыжова Л. Е., Клишевич Н.Г., Яковлев А.П.</i> Эффективность применения микробных препаратов для ускорения процесса трансформации растительных отходов	394
<i>Гладких С.Н.</i> Состояние источников водоснабжения и влияние качества питьевой воды на здоровье населения Новгородской области	397

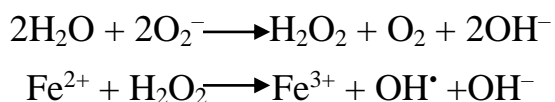
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
Д.В. Кучерова, соискатель; О.В. Кичкайло, канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

БАКТЕРИЦИДНЫЕ ЖЕЛЕЗО- И МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ

Оксид железа (III) и оксид марганца (IV) дешевые и экономически доступные материалы. В свободном виде они имеют температуры плавления, составляющие соответственно 1565 и 535 °С, и применяются для получения окрашенных глазурных покрытий, сообщая им преимущественно коричневые тона различной интенсивности.

Степень окисления данных оксидов в глазурном расплаве зависит от наличия окислителей и восстановителей в шихте, от газовой атмосферы печи, от режима термообработки и состава глазури [1].

Известно [2], что гематит ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) и магнетит ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) обладают антибактериальными свойствами, что обусловлено образованием свободных от кислорода радикалов при превращении пероксида водорода в высокореактивные гидроксильные радикалы. Последние действуют множеством способов, в основном деполимеризацией сахаридов, приводящим к гибели бактерий по реакции [3]:



Что касается оксидов марганца, то о его биоцидных свойствах в литературе сведения не обнаружены.

Целью исследований явилось изучение влияния добавок Fe_2O_3 и MnO_2 на свойства полуфриттованных глазурей для керамогранита, включая их антибактериальные свойства.

Для исследований принята система сырьевых компонентов, разработанная нами при проведении комплексных исследований по синтезу биоцидных покрытий и включала компоненты, обеспечивающие формирование качественных покрытий при температуре обжига 1200 ± 5 °С.

В качестве фриттованной составляющей использовалась многокальциевая фритта системы $\text{Na}_2\text{O}\text{--}\text{CaO}\text{--}\text{MgO}\text{--}\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}\text{B}_2\text{O}_3\text{--}\text{SiO}_2$, количество которой составляло 20,0–32,5 мас. %. Применялись также доломитовая мука в интервале содержания 17,5–22,5 мас. % и в качестве

добавок индивидуально использовались Fe_2O_3 и MnO_2 , количество которых варьировалось от 5,0 до 15,0 мас. %. Интервал содержания компонентов изменялся с шагом 2,5 мас. %.

Постоянными компонентами в составе глазурных шихт являлись полевой шпат, глинозем, кварцевый песок и глинистые компоненты – глина огнеупорная и каолин. Общее количество постоянных компонентов в составе глазурной шихты составляло 45,0 мас. %, а соотношение составляющих определялось требованием качественных характеристик покрытий и устанавливалось экспериментально.

Приготовление глазурных составов производилось мокрым совместным помолом до остатка на сите №0056 (10085 отв./см²) в количестве 0,3–0,5 мас. % сырья.

Суспензии методом полива наносились на поверхность высушенных образцов керамогранита и они обжигались в промышленной роликовой конвейерной печи типа FSM–2950 при температуре 1200 ± 5 °С в течение 60 ± 2 мин в условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

После обжига все составы обеспечивали качественные глазурные покрытия матовой фактуры различной окраски.

Согласно атласу цветов RAL, для железосодержащих составов, окраска изменялась от охры коричневой (5 мас. % Fe_2O_3) до шоколадно-коричневой (7,5–10,0 мас. % Fe_2O_3). MnO_2 обеспечивал окраску от каштаново-коричневой (5,0–7,5 мас. % MnO_2) до махагона коричневого (10,0 мас. % MnO_2) и шоколадно-коричневой (15 мас. % MnO_2).

Блеск глазурных покрытий снижался с повышением содержания красящих оксидов и находился для железосодержащих глазурей в интервале 11–15 %, марганецсодержащих – 4–7 %.

Значения температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) с ростом содержания Fe_2O_3 и MnO_2 также снижались, причем более существенно для Fe_2O_3 . Его показатели при содержании 15 мас. % добавок для железосодержащих покрытий составляли $(85,1–88,0) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$, а для марганецсодержащих – $(83,2–86,2) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. При 5 мас. % добавок эти значения соответственно были $(94,2–96,3) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ и $(82,7–84,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Значения микротвердости возрастали с повышением содержания красящих добавок и находились в интервале 5312–6221 МПа для железосодержащих покрытий и 5816–6370 МПа – для марганецсодержащих. Это, очевидно, обусловлено степенью кристаллизации сформированных покрытий.

Истираемость глазурей оптимальных составов, содержащих 10 мас. % добавок, составила 2.

Полученные покрытия обладали химической устойчивостью к раствору №1 (гипохлорид натрия при содержании активного хлора 13 %) и №2 (хлористый аммоний 100 г/дм³) в течение 24 ч, что отвечало требованиям ГОСТ 27180 и позволяло отнести покрытия к классу ГА.

Глазури обеспечивали термическую устойчивость в соответствии с требованиями ГОСТ 27180.

Основными кристаллическими фазами, формирующимися в глазурных покрытиях, содержащих Fe₂O₃, являются гематит (α -Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃) и анортит (Ca[Al₂Si₂O₈]). Марганецсодержащие покрытия содержали кристаллические образования анортита (Ca[Al₂Si₂O₈]), гаусманита (MnO·Mn₂O₃), а также небольших количеств рамделлита (MnO₂).

Электронно-микроскопическими исследованиями структуры покрытий, проведенных на их сколе, установлена высокая степень кристаллизации обоих типов глазурей, которые представлены на рисунке.

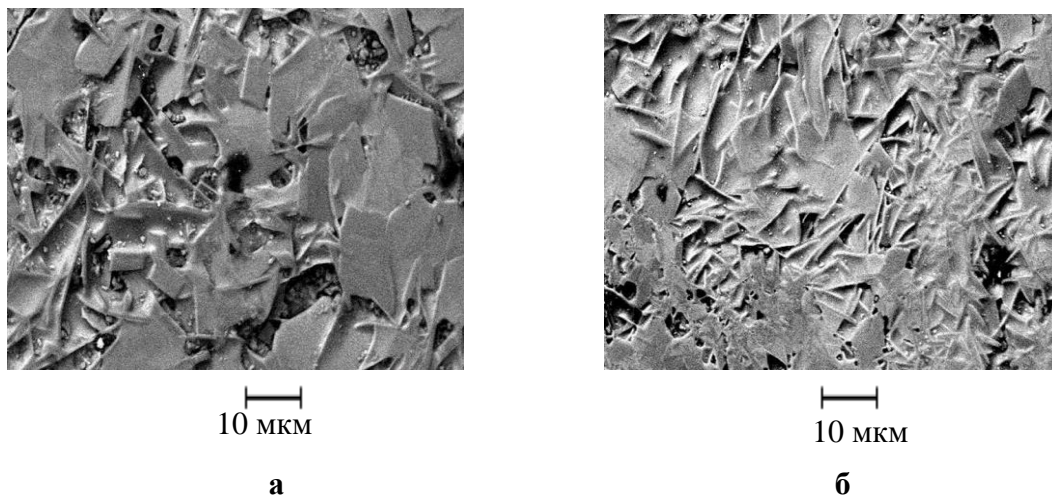


Рисунок – Электронно-микроскопические снимки глазурных покрытий, содержащих 10,0 мас. % добавок: а – Fe₂O₃; б – MnO₂

Для железосодержащего покрытия оптимального состава характерно преимущественное преобладание пластинчатых кристаллов, по-разному ориентированных на его поверхности. Размеры кристаллов составляют от 10 до 50 мкм по наибольшему измерению. Данные кристаллические образования по габитусу близки к анортиту.

Второй тип кристаллов – изометричные, которые редко рассеяны по поверхности глазури и располагаются преимущественно на участках между пластинчатыми образованиями, которые заполнены стеклофазой. Их размер не превышает 0,2 мкм.

Для марганецсодержащего покрытия характерна также высокое содержание пластинчатых, более вытянутых в одном направлении кристаллов. Размер их по наибольшему измерению составляют от 3 до 40 мкм.

Присутствуют также кристаллы игольчатого типа с размером от 0,5 до 40 мкм, расположенные неравномерно по поверхности скола.

Участки стекловидной составляющей занимают не более 10 % поверхности покрытия. Присутствуют единичные изометричные кристаллы с размером не более 0,1 мкм.

Антибактериальная активность покрытий оптимальных составов (10 мас. % добавок), согласно заключению РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск), составляет по отношению к тест-штамму *Escherichia coli* ATCC 8739 для железосодержащего покрытия 1,09, а марганецсодержащее покрытие не обладает антибактериальной активностью к данному грамотрицательному штамму.

Что касается биоцидной активности к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (грамположительный), то антибактериальная активность составляет для железосодержащего покрытия 1,42; для марганецсодержащего – 1,15.

Это позволяет судить о разном механизме воздействия данных оксидов на штаммы грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Проведенные исследования позволили установить возможность применения оксидов Fe (III) и марганца Mn (IV) для получения глазурных покрытий, обладающих антибактериальными свойствами, в составах полуфриттованных глазурей для керамогранита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22УЗБ-023

ЛИТЕРАТУРА

1. Аппен, А.А. Химия стекла/ А.А. Аппен. – Л.: Химия. – 1970. – 352 с.
2. Antibacterial applications of α -Fe₂O₃/Co₃O₄ nanocomposites and study of their structural, optical, magnetic and cytotoxic characteristics/ Applied Nanoscience. – 2018. – Vol. 8. – P. 137–153.
3. Touati D. Iron and oxidative stress in bacteria/ Arch Biochem Biophys. – 2000. – Vol. 373. – P. 1–6.

О.Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;
А.Н. Гаврилюк, доц., канд. техн. наук;
М.С. Мохорт, магистрант; А.А. Бышик, инж. (БГТУ, г. Минск);
И.А. Русак, вед. инж. (ГХЗ, г. Гомель)

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИСЛОТНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ НОВЫХ ВИДОВ ФОСФАТНОГО СЫРЬЯ

Апатитовый концентрат является наиболее изученным и предпочтительным источником сырья при производстве экстракционной фосфорной кислоты. При проектировании цеха по производству фосфорной кислоты на Гомельском химическом заводе был заложен метод сернокислотного разложения апатитовых концентратов в дигидратном режиме. Поставки апатита осуществляются из России (компании «ФосАгро» и «ЕвроХим»). В связи с ограниченным объемом поставок апатита внешним потребителям, для поддержания существующей загрузки Гомельскому химическому заводу необходимо переходить на альтернативные источники фосфатного сырья. В качестве альтернативных источников сырья могут рассматриваться сирийские, алжирские и марокканские фосфориты марок К9, К10, К20.

По химическому и минералогическому составу фосфориты значительно отличаются от апатитовых концентратов (например, снижение содержания P_2O_5 из-за увеличения содержания примесей, наличие карбонатсодержащих минералов и другие отличия). Выявленные отличия приводят к необходимости изменения режима их переработки и требуют дополнительного изучения. Химический состав фосфатного сырья помимо существенного отличия по содержанию основного компонента имеет большие отличия по содержанию таких примесных компонентов, как оксид алюминия, оксид железа, оксид магния, CO_2 , SiO_2 , и других. Выполненный рентгенофазовый и химический анализ, а также расчет возможного вещественного состава исследуемых природных фосфатов, позволили установить, что основными фазами Кировского апатитового концентрата являются фторапатит и гидроксоapatит, также выявлены примеси нефелина, кварца, силикатов натрия и железа. В исследуемых фосфоритах основными фазами являются фторапатит и карбонатфторапатит, а в качестве примесей определены нефелин, кварц, доломит, кальцит, флюорит, анорцит и силикаты кальция. Существенные отличия природных фосфатов как по основным фазам, так и по примесям, а также наличие карбонатсодержащих минералов в фосфоритах оказывают значительное влияние на технологический режим их кислотного разложения. На основании данных о хими-

ческом и минеральном составе сырья можно сделать вывод, что переработка фосфоритов в значительной степени отличается от переработки апатитовых концентратов.

В открытом доступе имеются литературные источники, в которых приводятся результаты изучения переработки фосфоритов бассейна Каратау в смеси с апатитовыми концентратами, имеются работы по изучению физико-химических особенностей разложения сирийских фосфоритов, фосфатного сырья Кингисеппского месторождения и другие. Наименее изученными из предложенных альтернативных видов фосфатного сырья являются алжирские и марокканские фосфориты. По данным химического анализа, сравнивая содержание P_2O_5 у алжирских и марокканских фосфоритов можно предположить, что более предпочтительными для переработки являются марокканские фосфориты, поэтому в данной работе проводилось изучение физико-химических особенностей переработки марокканских фосфоритов марок K9, K10, K20. Исследование влияния технологических параметров на процесс разложения марокканских фосфоритов в лабораторных условиях позволило установить оптимальные значения температуры, продолжительности процесса разложения и сульфатного режима на коэффициент разложения фосфатного сырья. Наибольший коэффициент разложения достигается при температуре 84 °С для всех марок марокканских фосфоритов и продолжительности данной стадии не менее четырех часов. На базе Гомельского химического завода проводились опытно-промышленные испытания производства экстракционной фосфорной кислоты с использованием различных источников фосфатного сырья и их смесей. Данные, полученные в результате опытно-промышленных испытаний по переработке альтернативных источников фосфатного сырья показали существенное снижение коэффициентов разложения и отмывки, а также снижение количества получаемой фосфорной кислоты и ее концентрации. По результатам опытно-промышленных испытаний с использованием алжирских, сирийских, марокканских фосфоритов и их смесей, и данных о химическом составе фосфатного сырья, изучено распределение фтора в системе $CaSO_4 - H_3PO_4 - H_2O$. Исходя из составов экстракционной фосфорной кислоты, упаренной фосфорной кислоты, гипса, а также параметров технологического режима, рассчитано соотношения F / P_2O_5 для каждого вида фосфатного сырья и определено, каким образом F распределяется по фазам.

Для определения количественных показателей производства фосфорной кислоты был выполнен расчет технологических балансов по всем видам фосфатного сырья. Отмечается снижение массы, получаемой продукционной фосфорной кислоты. Снижение концентрации кислоты приводит к возрастанию энергозатрат при ее концентрирова-

нии. При переходе на фосфориты увеличивается количество образовавшейся твердой фазы (фосфогипса). Расчетное снижение мощности по фосфорной кислоте в зависимости от марки фосфорита составляет от 12 до 25 %, также наблюдается увеличение расхода фосфатного сырья для получения единицы продукции при переходе на фосфориты. При переработке фосфоритов наблюдается интенсивное пенообразование из-за наличия карбонатсодержащих минералов, существенное снижение коэффициента разложения и отмывки, сокращение срока эксплуатации фильтровальных тканей, увеличение влажности фосфогипса, снижение образования КФВК на 1 т фосфорной кислоты и так далее. Для решения проблем снижения производительности и минимизации негативного влияния состава фосфоритов разработаны технологические и режимные мероприятия. Технологические мероприятия включают в себя: дополнительный узел подготовки и дозирования в реактор разложения пеногасителя; дополнительный узел подготовки и дозирования в реактор дозревания раствора флокулянта; установка дополнительного погружного насоса в реакторе разложения, которым подается суспензия в первый отсек реактора дозревания. Разработанные режимные мероприятия, применение которых необходимо при переработке фосфоритов:

- оптимальный температурный режим разложения 82–84 °С;
- продолжительности процесса разложения не менее 4 часов;
- поддержание массового отношения жидкой и твердой фаз в суспензии $J:T=2,5-3,5$;
- поддержание мольное соотношение $SO_3:CaO$ в жидкой фазе в пределах 1,5–4;
- снижение температуры фосфорной кислоты в контуре выпарной установки с 90 до 88 °С;
- проведение промывки выпарных установок с периодичностью один раз в 7–10 дней раствором кремнефтористоводородной кислоты, с концентрацией 7–9%.

Таким образом переход на альтернативные апатитовым концентратам источники фосфатного сырья не является чисто техническим мероприятием, а связан с необходимостью существенного изменения технологического режима. Результаты исследований, полученные при выполнении работы в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», позволили установить оптимальные условия кислотного разложения фосфоритов. На основании исследований разработан комплекс технологических и режимных мероприятий, позволяющих реализовать гибкую технологическую схему производства экстракционной фосфорной кислоты из различных видов фосфатного сырья.

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
Д.В. Кучерова, соискатель (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ WO_3 НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛУФРИТТОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ

Оксид вольфрама WO_3 в стеклах и стекловидных покрытиях выполняет функцию плавня и глушителя-кристаллизатора. Показатель преломления оксида вольфрама (VI) составляет 2,5; температура плавления – 1200 ± 5 °С [1]. Кроме того, уже при небольших концентрациях WO_3 способен сильно снижать поверхностное натяжение силикатных расплавов, что обеспечивает повышение кроющей способности глазурей [2].

В работе исследовалась возможность получения глушеных полуфриттованных глазурей для керамогранита, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками, включая антибактериальную активность.

В данной работе исследована многокомпонентная система исходных сырьевых компонентов, обеспечивающая формирование полуфриттованных покрытий, включающая в качестве переменной составляющей следующие сырьевые материалы и их количество, мас. %: доломит 17,5–22,5; фритта прозрачной многокальциевой глазури. Постоянными составляющими шихты являлись полевой шпат, глинозем технический, кварцевый песок, а также глина огнеупорная и каолин мокрого обогащения, общее количество которых составляло 42,5 мас. %. Интервал содержания компонентов исследовался с шагом в 2,5 мас. %. Соотношение постоянных составляющих глазурной шихты выбиралось экспериментально для обеспечения требуемых характеристик покрытия. Количественно преобладал полевой шпат, а остальные постоянные составляющие вводились примерно в равных количествах.

Использовалась фритта прозрачной глазури, синтезированная в системе $CaO-MgO-Al_2O_3-SiO_2$. Температура варки составляла 1450 ± 10 °С, температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) в интервале 20–300 °С – $65,7 \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Фритта рентгеноаморфна.

В качестве электролитов и связующих в глазурные суспензии сверх 100 % составляющих вводился триполифосфат натрия в количестве 0,2 мас. %, а также карбоксиметилцеллюлоза – 0,05 %.

Мокрый совместный помол суспензий производился до остатка на сите №0056 (10085 отв./см²) в количестве 0,5–0,6 мас. % сырья. Повышенная степень помола обеспечивала качественные характеристики разлива глазури и ее укывистости.

Глазурование высушенного до влагосодержания 2,1–2,3 % полуфабриката керамогранита производилось методом полива при рабочей плотности суспензии 1800–1820 кг/м³ при температуре 1200±5 °С, в течение 58±2 мин в промышленных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Синтезированные покрытия характеризовались матовой фактурой, достаточным разливом и растекаемостью. Составы, содержащие 5 мас. % WO₃, имели недостаточную укывистость и глушение. Дефекты поверхности глазурного слоя на всех составах отсутствовали.

Блеск и белизна покрытий определялись с помощью блеско-белизомера ФБ–2 с использованием в качестве эталона пластинок из черного увиолевого стекла и барита соответственно.

Значения блеска глазурей находились в интервале 12–18 % для составов, содержащих 5 % MoO₃, снижаясь до 11–12 % при введении 15 % MoO₃.

Белизна покрытий повышалась с количественным содержанием MoO₃. Для составов, содержащих 5 мас. % WO₃ она составляла 58–60 %, повышаясь до 71–73 % при добавке 10 мас. % WO₃ и до 74–75 % – при содержании 15 мас. % WO₃.

Значения температурного коэффициента линейного расширения изучено с помощью электронного дилатометра DIL 402 PC фирмы «Netzsh» (Германия) и они снижались с повышением содержания WO₃ и составляли соответственно от (67,9–69,1)·10⁻⁷ К⁻¹ при 5,0 мас. % до (62,0–63,7)·10⁻⁷ К⁻¹ – при 15,0 %-ом массовом количестве MoO₃.

Микротвердость вольфрамсодержащих покрытий исследовалась с помощью микротвердомера Wolpen Wilson (Германия). Ее значения возрастали с ростом количества введенного WO₃ и при 5,0 %-ом массовом содержании WO₃ она составляла 5818–5849 МПа, при 15 %-ом – 5910–6149 МПа.

Степень истираемости покрытий по ГОСТ 27180, определенная с помощью абразиметра JSO–8 «Cantec» (Италия), возрастала с ростом содержания WO₃ от 2 до 3 при 5 и 15 %-ом массовом содержании MoO₃ соответственно.

Покрытия обеспечивали химическую устойчивость в течение 24 ч согласно ГОСТ 27180 к растворам №1 (гипохлорит натрия при содержании активного хлора 13 %) и №2 (хлористый аммоний концентрацией 100 г/дм³) и отвечали классу GA.

Глазури отвечали требуемой термостойкости в соответствии с ГОСТ 27180. Дифференциально-сканирующей калориметрией, выполненной с помощью установки DSK 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsh» (Германия), установлены термические эффекты, присутствующие при формировании покрытия. При 337–339 °С пологий, растянутый в температурном интервале от 264 до 489 °С экзотермический эффект может обуславливаться окислением части присутствующего в составе WO₂ до WO₃ или W₂O₅ [1] при нагревании шихты.

Выделение конституционной воды из глинистых минералов сырьевой смеси вызывало эндотермический эффект при 497–481 °С.

Неглубокий эндотермический эффект при 573–575 °С обусловлен полиморфным переходом низкотемпературного кварца в его высокотемпературную модификацию.

Наиболее глубокий эндотермический эффект характерен при 765–768 °С и связан с распадом доломита и диссоциацией MgCO₃.

Экзотермический эффект значительной интенсивности наблюдается при 918–921 °С, обусловленный формированием кристаллов низкотемпературного анортита. Этот эффект может быть невеликован процессом диссоциации (эндотермический эффект) кальциевой составляющей доломита со снижением его интенсивности.

Плавлением составляющих глазурной шихты обусловлен эндотермический эффект при 1148–1152 °С. Рентгенофазовым анализом на установке D8 ADVANCE Brucker (Германия) установлено наличие кристаллических фаз анортита, WO₃ и WO₂. Антибактериальная активность покрытий оптимального состава, содержащего 10,0 мас. % MoO₃ исследовалась в РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск). В отношении тест-штамма *Escherichia coli* ATCC 8739 она составила 0,33±0,3 (бактерицидная активность отсутствует), а к *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 – 0,99±0,3 согласно ISO 22196–2011.

В результате проведенных исследований установлена возможность применения WO₃ для получения глушеных бактерицидных покрытий для керамогранита.

Исследования выполнены при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований по договору № X22УЗБ–023.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зеликман, А.Н. Вольфрам / А.Н. Зеликман. – М.: Металлургия. – 1978. – 272 с.
2. Аппен, А.А. Химия стекла / А.А. Аппен. – Л.: Химия. – 1970. – 352 с.

М.В. Дяденко, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
В.Г. Лугин, вед. науч. сотр., канд. техн. наук;
А.Г. Левитан, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ВЛИЯНИЕ NiO И Fe₂O₃ НА ПРОТЕКАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ШИХТЕ ПРИ СТЕКЛОВАРЕНИИ

Зачастую для интерпретации причин формирования структуры стекол недостаточно знаний одних химических предпосылок, необходима дополнительная информация о последовательности протекания физико-химических процессов в шихте, что обуславливает образование расплава определенного химического состава и структуры.

Целью данной работы явилось изучение сравнительного влияния оксидов железа и никеля на протекание физико-химических процессов в шихте при стекловарении.

В связи с этим синтезированы 2 серии шихтовых композиций (боросиликатная и алюмосиликатная), в которые отдельно вводились NiO и Fe₂O₃ взамен SiO₂ в количестве от 2,5 до 15 мол. % с шагом 2,5 мол. %.

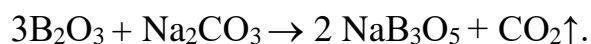
В качестве вводимых в шихту компонентов использовались сырьевые материалы квалификаций «хч» и «осч». Методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) проведено изучение влияния оксидов NiO и Fe₂O₃ на последовательность протекания физико-химических процессов в шихте. На рисунке 1 представлены кривые ДСК для базовых боро- и алюмосиликатных шихтовых композиций, не содержащих в своем составе оксиды железа и никеля.

Как видно из рисунка 1, на кривой ДСК исследуемой базовой боросиликатной шихтовой композиции в интервале 100–210 °С отмечается двухступенчатый эндотермический эффект с минимумами при 166 и 189 °С, вызванный разложением H₃BO₃ по реакциям:



В указанном интервале температур происходит разложение ортоборной кислоты до метаборной с выделением воды и последующим обезвоживанием HBO₂ до B₂O₃.

Слабо выраженный эндоэффект с минимумом при 238 °С, очевидно, связан с образованием бората натрия NaB₃O₅ по реакции



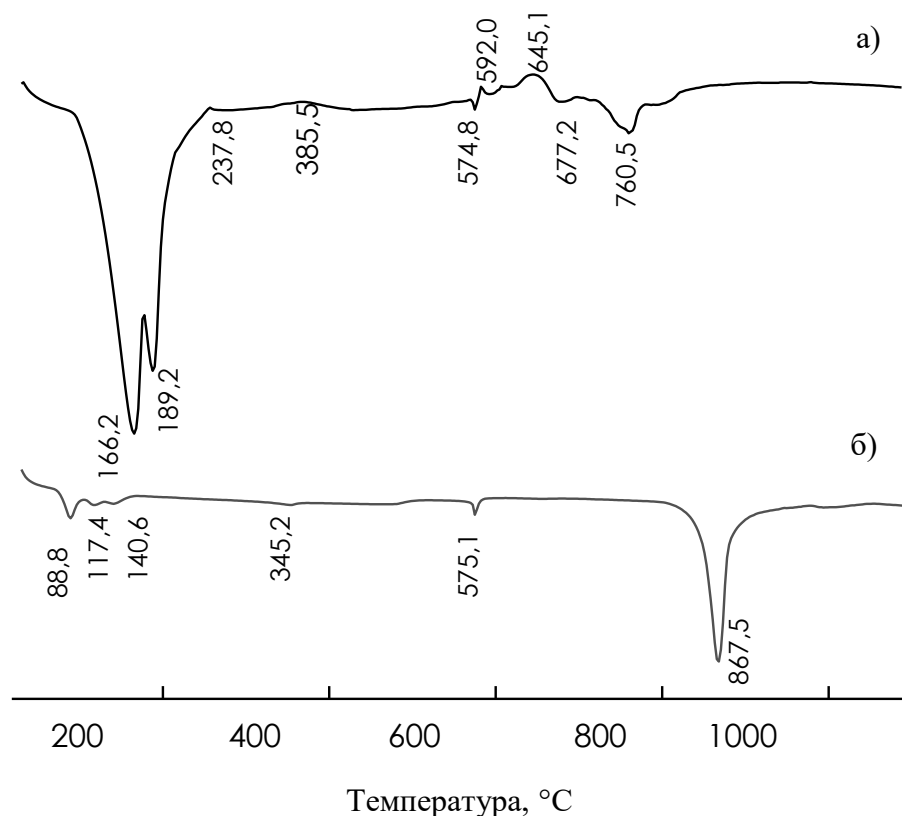


Рисунок 1 – Кривые ДСК образцов базовой боросиликатной (а) и алюмосиликатной (б) шихтовых композиций

При 574–575 °С отмечается незначительный эндоэффект, обусловленный модификационным переходом низкотемпературного кварца в высокотемпературную форму (α -кварц).

Экзотермический эффект, отмеченный при 645 °С, обусловлен, очевидно, процессом полимеризации NaB_3O_5 до полибората $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$. Этот процесс, называемый «боратной группировкой», характерен для ряда полиборатов и протекает в интервале температур 500–800 °С [1, 2].

В диапазоне 673–681 °С эндоэффект незначительной интенсивности может быть обусловлен плавлением указанных полиборатов.

В температурном интервале 760–800 °С наблюдаются эндотермические эффекты обусловленные, на наш взгляд, плавлением соды и взаимодействием боратов и SiO_2 с образованием расплава, количество которого определяется содержанием соды и боратов в составе шихты.

Для базовой алюмосиликатной шихтовой композиции в интервале температур 80–150 °С наблюдается удаление физически и химически связанной влаги.

Незначительный эндоэффект при 345 °С, по-видимому, связан с началом термической диссоциации карбонатов и протеканием твердофазовых реакций между содой и кварцевым песком.

В интервале температур 550–590 °С вероятно происходит модификационный переход β-кварца в высокотемпературный α-кварц.

Выраженный эндотермический эффект при 867 °С очевидно вызван интенсивным образованием жидкой фазы за счет плавления соды и образованных химических соединений.

С ростом содержания оксидов Fe₂O₃ и NiO, вводимых взамен SiO₂ в состав боросиликатных шихтовых композиций в количестве от 5 до 15 мол. %, наблюдается снижение интенсивности пика, соответствующего разложению борной кислоты.

При введении оксида железа в шихтовые алюмосиликатные композиции плавление соды и соответствующих силикатов с образованием первичного расплава происходит при более высоких температурах, чем в случае боросиликатных шихтовых композиций, составляющих 837–840 °С.

Экспериментально подтверждено, что оксид железа более существенно снижает температуру плавления соды в боросиликатных шихтовых композициях, чем оксид никеля. Плавление соответствующих боратов и силикатов у железосодержащих шихтовых композициях заканчивается позже, чем у соответствующих никельсодержащих.

Появление жидкой фазы в боросиликатных шихтовых композициях протекает при значительно более низких температурах, чем в случае алюмосиликатных шихтовых композиций.

По результатам изучения процессов, протекающих в шихтах, проведена многопозиционная термическая обработка шихтовых композиций в электрической печи при температурах 500, 725, 770 и 900 °С и выдержке при максимальной температуре 1 ч.

Выявлено, что появление жидкой фазы у термообработанных боросиликатных шихтовых композиций наблюдается при 500 °С, в то время как у алюмосиликатных лишь при 900 °С.

Основные потери массы при термообработке наблюдались в боросиликатных шихтовых композициях, так как в качестве борсодержащего компонента использовалась борная кислота.

Образцы термообработанных при 500, 725 и 770 °С шихт изучались с помощью рентгенофазового анализа.

Основными кристаллическими фазами термообработанных при температуре 500 °С шихтовых железо- и никельсодержащих боросиликатных композиций являются кварц SiO₂; гематит Fe₂O₃; бунзенит Ni_{0,995}O и сода Na₂CO₃, а термообработанных при температуре 725 °С

сырьевых железо- и никельсодержащих алюмосиликатных композиций – кварц SiO_2 ; магнетит Fe_3O_4 ; бунзенин $\text{Ni}_{0,995}\text{O}$; сода Na_2CO_3 и корунд Al_2O_3 .

Отмечено, что с ростом температуры термообработки до 770°C качественный фазовый состав продуктов кристаллизации не изменяется.

В шихтовых алюмосиликатных композициях преимущественно образуется магнетит, а в боросиликатных – гематит, что, видимо, связано с различным окислительно-восстановительным состоянием в шихте при ее термообработке (рисунок 2).

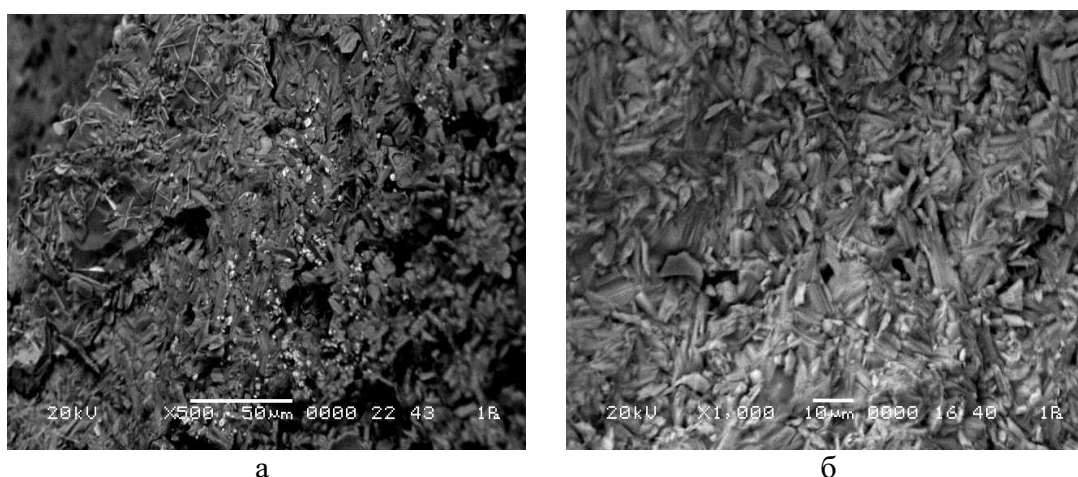


Рисунок 2 – Электронно-микроскопические снимки термообработанных при 770°C шихтовых боросиликатной (а) и алюмосиликатной (б) композиций, включающих 15 мол. % Fe_2O_3

По результатам изучения особенностей протекания процессов в шихтовых боро- и алюмосиликатных композициях выявлено, что в алюмосиликатных шихтовых композициях, включающих оксид никеля, процессы силикатообразования протекают при более высоких температурах, чем это происходит в соответствующих боросиликатных композициях и композициях, содержащих оксид железа. Методом рентгенофазового анализа изучены структурные превращения, происходящие в шихте в процессе синтеза боро- и алюмосиликатных стекол, в том числе модифицированных оксидами железа и никеля.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнова Р.С., Фундаменский В.С., Филатов С.К., Полякова И.Г. Кристаллическая структура и термическое поведение KB_3O_5 // Доклады РАН. – 2004. – Т. 398. – № 5. С. 249–253.
2. Бубнова Р.С., Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия боратов и боросиликатов. – СПб: Наука. – 2008. – 760 с.

М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;
А.Г. Левитан, мл. науч. сотр. (БГТУ, г. Минск)

СТЕКЛА ДЛЯ ЗАЩИТНОЙ ОБОЛОЧКИ ОПТИЧЕСКОГО ВОЛОКНА

Защитная (окрашенная) оболочка оптического волокна предназначена для исключения попадания светового луча в соседние волокна, тем самым предупреждая появление потерь при передаче информации по оптическому волокну.

Однако зачастую наблюдается диффузия красящих ионов в светозащитную оболочку и даже в световедущую жилу в процессе производства элементов из оптического волокна.

Окрашивание стекол для защитной оболочки обеспечивается введением красящих оксидов. Этот тип стекол не требует высокой чистоты сырьевых материалов и изготавливается из технического сырья.

Область стекол для защитной (окрашенной) оболочки должна обеспечивать отсутствие фазового разделения при длительной температурной обработке, а также соответствие температурных коэффициентов линейного расширения световедущей и светоотражающей оболочек. Стекла должны обладать вязкостью, которая в интервале температур прессования должна быть ниже вязкости световедущей жилы, для обеспечения равномерной толщины светоизолирующих прослоек между световедущей жилой, светоотражающей и защитной оболочками. В качестве основы для синтеза стекол защитной оболочки принята система $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, ограниченная следующим содержанием компонентов, мол. %: Na_2O 10–15; B_2O_3 13–15; SiO_2 62,5–70. Оксиды Al_2O_3 , K_2O , BaO , ZnO , CaO вводились в качестве постоянных добавок при их суммарном содержании 5 мол. %.

Синтез базовых стекол производился в фарфоровых тиглях в газопламенной печи при температуре 1450 ± 20 °С с выдержкой при ней в течение 3ч со скоростью подъема температуры 250 ± 5 °С/ч до достижения однородности стекломассы по пробе на нить.

Все синтезированные стекла характеризовались качественным проваром и достаточной степенью осветления.

Кристаллизационная способность базовых стекол при градиентной кристаллизации в интервале температур 650–1000 °С с выдержкой 6 ч позволила определить составы, устойчивые к фазовому разделению. В ряде исследованных стекол наблюдалась поверхностная пленка, не идентифицируемая рентгенографически.

Показатель преломления синтезированных стекол находился в интервале 1,4985–1,5150 и его значения возрастали с повышением содержания SiO_2 в составах.

Значения коэффициента дисперсии составляли 56,58–62,25; а средняя дисперсия находилась в интервале 0,00796–0,00907. Плотность исследованных стекол была в пределах 2367–2441 кг/м³.

Температурный коэффициент линейного расширения опытных стекол соответствовал значениям $(51,3\text{--}74,2)\cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура начала размягчения базовых стекол составляла от 520 до 615 °С и повышалась с ростом содержания SiO_2 , очевидно, за счет роста степени полимеризации структурного каркаса стекла, представленного тетраэдрами $[\text{SiO}_4]$, которая повышалась с температурным воздействием.

Микротвердость, как и температура начала размягчения, зависела от прочности связей в структуре стекла и оставляла 4607–5541 МПа. Водостойкость стекол по потерям их массы находилась в интервале 0,37–0,86 %.

Исследованием графической зависимости физико-химических свойств стекол от состава позволило установить наличие перегибов на линиях зависимостей свойств от химического состава, что иллюстрирует рисунок. Он наблюдался при содержании B_2O_3 , составляющим 15 мол. %, что свидетельствовало об изменении структуры стекол.

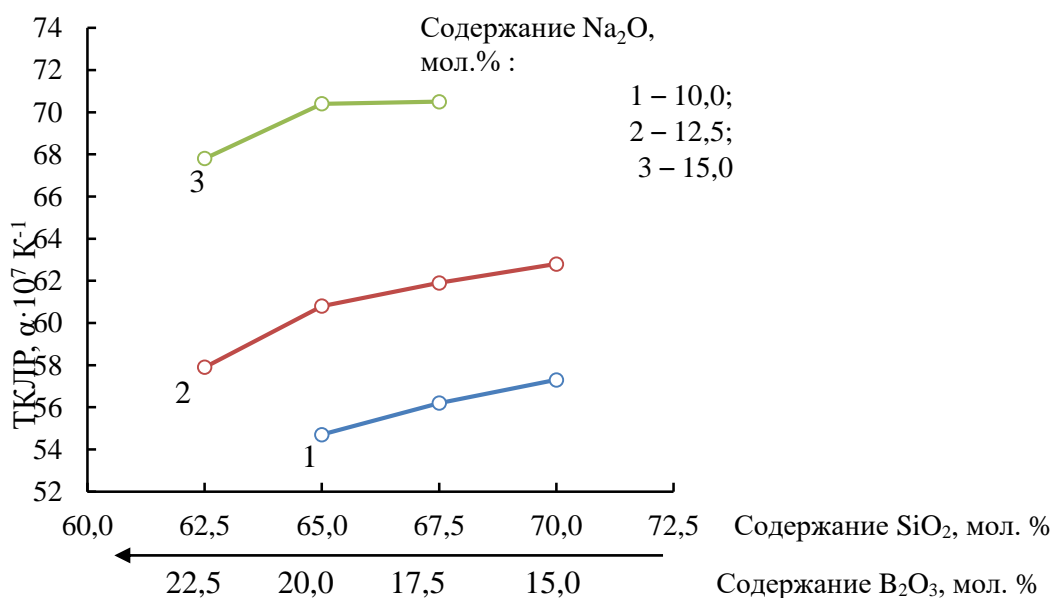


Рисунок 2 – Зависимость ТКЛР базовых стекол от содержания SiO_2 , введенного взамен B_2O_3

ИК-спектральный анализ базовых стекол для защитной оболочки позволил определить тип структурных группировок в исследованных стеклах.

Установлено наличие полос поглощения, характерных для колебаний группировок $[\text{SiO}_4]$ в области $432\text{--}741\text{ см}^{-1}$, деформационных колебаний в тетраэдрах $[\text{SiO}_4]$ – при $509\text{--}514$ и $585\text{--}589\text{ см}^{-1}$.

Глубокие максимумы в области длин волн $695\text{--}696\text{ см}^{-1}$ обусловлены, очевидно, колебанием атомов в связях $\text{V}^{\text{III}}\text{--O--V}^{\text{III}}$ а при $1051\text{--}1059\text{ см}^{-1}$ – мостиковых группировок $\text{V}^{\text{IV}}\text{--O--V}^{\text{IV}}$. Полосы поглощения при $1306\text{--}1322\text{ см}^{-1}$ обусловлены наличием изолированных группировок $[\text{VO}_4]$, которые наиболее характерны стеклам, содержащим V_2O_5 в количестве 15 мол. %. Именно в этом интервале содержания V_2O_5 для всех исследованных стекол отмечается перегиб на кривых зависимостей физико-химических свойств от состава.

При $1394\text{--}1412\text{ см}^{-1}$ присутствуют полосы поглощения, усиливающиеся с ростом содержания V_2O_5 , которые отражают валентные и деформационные колебания смешанного мостика $\text{V}^{\text{III}}\text{--O--V}^{\text{IV}}$. Это свидетельствует об увеличении доли тетраэдров $[\text{VO}_4]$, которые, соединяясь с группами треугольников $[\text{VO}_3]$, образуют более прочные структурные комплексы.

Таким образом, в исследованных базовых стеклах для защитной оболочки установлено наличие структурных группировок $[\text{SiO}_4]$, $[\text{VO}_3]$ и $[\text{VO}_4]$.

Изучением вязкости базовых стекол защитной оболочки в интервале температур прессования световодов, составляющем $670\pm 20\text{ }^\circ\text{C}$, определены стекла, отвечающие предъявляемым требованиям.

На его базе синтезированы ряд окрашенных стекол, содержащих от 0,3 до 0,5 мас. % красящих оксидов, в качестве которых использовались CoO , Mn_2O_3 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 ; вводимых сверх 100 % в различных сочетаниях.

Полученные цветные стекла не проявляли склонности к кристаллизации в процессе термической обработки в интервале температур $600\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$ с выдержкой в течение 6 ч. Наблюдалось лишь формирование поверхностной пленки в области $620\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$ на некоторых из них. Этот температурный интервал находился за пределами температур перетяжки и опрессовки волокон, составляющих $620\text{--}670\text{ }^\circ\text{C}$.

Синтезированные цветные стекла характеризовались различной окраской черного, зеленого, фиолетового, сине-зеленого, голубоватого, изумрудно-зеленого и других цветов, в зависимости от состава окрашивающей добавки.

Светопропускание цветных стекол для защитной оболочки позволило установить составы, которые обладают высоким поглощением в видимом диапазоне при $550\text{--}600$ и 670 нм , так как это позволяют не

только создать оптический буфер между волокнами в стекле, но и исключить вероятность диффузии красящих ионов из стекла защитной оболочки в световедущую жилу. Кроме того, такая комбинация красителей обеспечивает требуемое пропускание света в ближайшем ИК-диапазоне.

В результате проведенных исследований синтезировано стекло для защитной (окрашенной) оболочки, характеризующееся значением ТКЛР, составляющим $73,8 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; температура размягчения его составляет $450 \text{ }^\circ\text{C}$; водостойкость по потере массы – 0,51 %.

Содержание красящей добавки составляло 0,3 мас. % сверх 100 ($\text{Cr}_2\text{O}_3 : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 2$).

Стекло отвечает требованиям по показателю вязкости.

Данные исследования выполнены при финансировании в рамках НИР ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорезультаты и биооргхимия»

УДК 661.833.321.049.1

Д.А. Уразкелдиева, докторант;

А.А. Кадирбаева, доц., канд. тех. наук
(ЮКУ им.М. Ауезова, г. Шымкент);

А.Ф. Минаковский, доц., канд. тех. наук (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ СУЛЬФАТА НАТРИЯ ИЗ МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ МЕСТОРОЖДЕНИЯ КАМЕННОЙ СОЛИ «ТАСТЫ ТУЗ»

Сульфат натрия является одним из широко используемых химических реагентов в промышленности. Основными потребителями сульфата натрия являются химическая, текстильная, кожевенная, целлюлозно-бумажная и стекольная промышленность. Основные месторождения сульфата натрия расположены в Китае, Мексике, США, Канаде, Испании, Турции, России и Туркменистане. На сегодняшний день за год в мире производится около 4 миллионов тонн Na_2SO_4 из природных солей. С учетом синтетических продуктов мировое производство сульфата натрия составляет 7 млн тонн в год.

Казахстан является одной из самых богатых стран Центральной Азии по запасам природных солей натрия. В частности, одними из наиболее перспективных источников сырья являются месторождения природных солей (тенардит, мирабилит) и рапы озера Жаксыкылыш в Аральском районе Кызылординской области и месторождение каменной соли «Тасты туз» Сузакского района Туркестанской обл. По-

мимо основного компонента, хлорида натрия, который может быть переработан в поваренную соль, эти месторождения содержат ряд других солей натрия, магния, кальция, которые могут быть выделены при комплексной переработке. Поэтому целесообразно развивать производство отечественного сульфата натрия, которое в настоящее время отсутствует в Республике Казахстан [1, 2].

Сульфат натрия получают 3 основными способами: а) «плавление – выпаривание»; б) «плавление – осаждение соли»; в) комбинированный. Сульфат натрия в основном получают из мирабилита. Кроме того, сульфат натрия может быть получен из отходов различных производств, в частности, отходов таких производств, как производство хромовой кислоты, производство метионина, производство неорганических соединений (преимущественно хлорида натрия, соляной и серной кислот), утилизация свинцовых аккумуляторов [3, 4].

В работе предлагается использовать в качестве сырья для производства сульфата натрия минерал месторождения каменной соли «Тасты туз». В результате исследований был определен химический состав минерала с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM6490LV. Элементный состав соли приведен в таблице 1.

Таблица 1 – Элементный состав минерала месторождения Тасты туз

Элемент	O	Na	Mg	Al	S	Cl	Ca
Весовой %	30,77	28,98	3,41	6,55	3,81	27,73	4,62

Из элементного состава образца видно, что в минерале преобладает хлорид натрия, а сульфат натрия можно получить в качестве побочного продукта. Также в минерале в достаточном количестве присутствуют кальций и магний. Для предотвращения образования накипи и очистки раствора выпаривания, рассол необходимо очищать от ионов кальция и магния. Для очистки рассола был выбран карбонат натрия Na_2CO_3 , который реагирует с Ca^{2+} и Mg^{2+} с образованием осадков в виде карбонатов $\text{CaCO}_3\downarrow$ и $\text{MgCO}_3\downarrow$.

Фактически эксперимент проводился после нахождения количества испарившейся воды по изотерме растворимости при 50°C системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ (рисунок).

Основные расчеты проводились в зависимости от системы. Расчет производился исходя из системы при температуре 50°C . Так как при 25°C трудно испарить раствор, а по диаграмме растворимости при 75°C разница в осаждении соли невелика, поэтому была выбрана температура 50°C , чтобы не увеличивать энергозатраты.

По диаграмме растворимости приготовили ненасыщенный раствор (ml), содержащий 25% сульфата натрия. Для выделения из приготовленного раствора чистого сульфата натрия необходимо

сначала осадить мирабилит, а затем тенардит. Для этого проводим линию от 0 до m1. На границах полей кристаллизации разных твердых фаз ставим точки m2, m3 и m4.

По линии 0m1 с помощью правила рычага можно определить количество воды, которое превратится в пар. Теоретически установлено, что при изменении состава системы от m2 до m3 осаждается мирабилит, от m3 до m4 – тенардит, а далее двойная соль $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{NaCl}$.

По окончании эксперимента элементный состав полученного продукта – высушенный осадок после фильтрации суспензии т. m4, определяли с помощью РЭМ. Элементный анализ показан на таблице 2.

Таблица 2 – Элементный состав полученного продукта

Элемент	O	Na	S	Ca
Весовой, %	43,25	34,00	22,62	0,13
Атомный, %	45,01	30,42	14,51	0,07

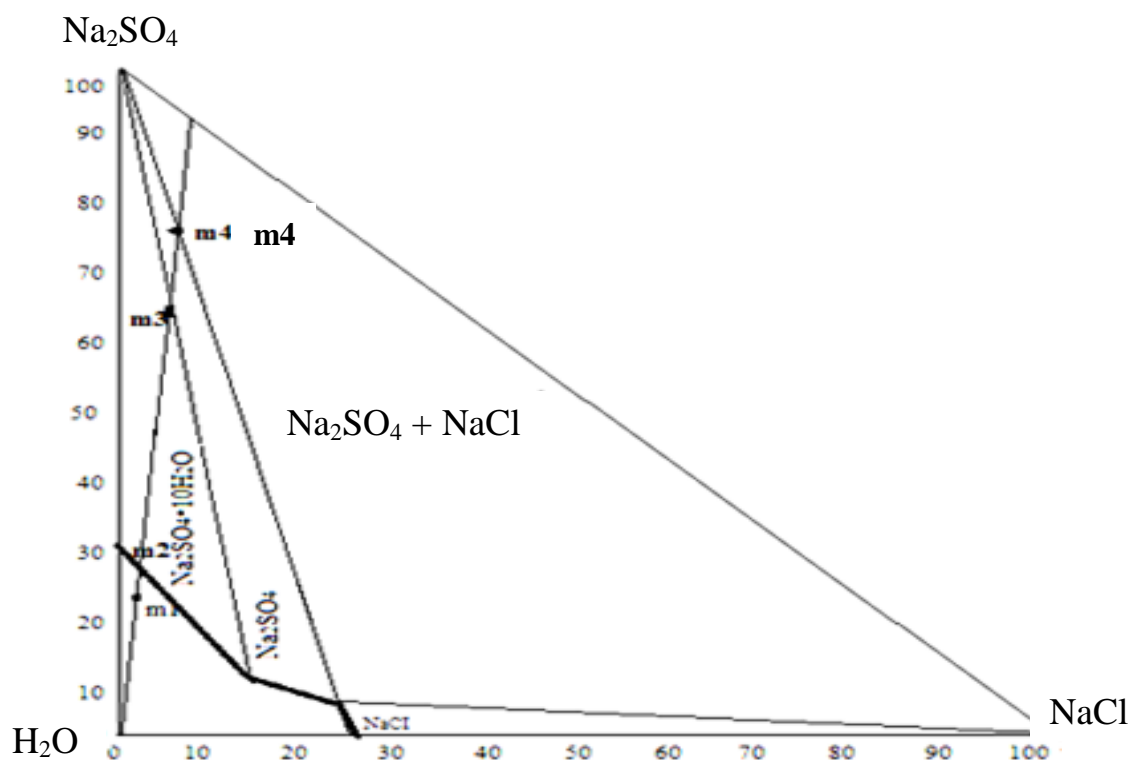


Рисунок Диаграмма растворимости в системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ при $50\text{ }^\circ\text{C}$

ИК и рентгеноструктурные анализы подтвердили принадлежность полученного продукта к тенардиту.

Таким образом, сульфат натрия можно извлечь из солевого минерала месторождения «Тасты туз» используя данные графического анализа диаграммы растворимости системы $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.К. Бишимбаев, Д.Д. Амреев, Б.А. Капсалямов, К.М. Гаппарова, А. Сарсенов. Анализ рынка сульфата натрия и исследование возможности его получения из сульфатников месторождения Жаксыкылыш// Вестник науки Южного Казахстана. – №1 – (5) 2019. – С. 58–65.
2. А.В. Десятов, Н.Е. Кручинина, С.В. Новиков. Глубокая переработка минерализованных шахтных вод с получением кристаллического сульфата натрия. Успехи в химии и химической технологии. Том XXX, № 9. – 2016. – С. 96–99.
3. X. Zhang, Y. Ren, L. Ping, H. Ma, C. Liu, Y. Wang, L. Kong, W. Shen, Solid-liquid equilibrium for the ternary systems ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) and ($\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$) at 313.15 K and atmospheric pressure // J. Chem. Eng. Data 59 (12) – 2014. – 3969–3974 pp.
4. F. Mohammadesmaeili, M. Badr, M. Abbaszadegan, F. Peter, Byproduct recovery from reclaimed water reverse osmosis concentrate using lime and soda-ash treatment, Water Environ.Res. – 84(4). – 2010. – P. 342–350.

УДК 661.635; 532.135

Л.С. Ещенко, проф., д-р техн. наук; О.В. Понятовский, асп.
(БГТУ, г. Минск);

Е.В. Коробко, проф., д-р техн. наук;

Н.А. Журавский, ст. науч. сотр., канд. техн. наук
(ИТМО НАН Беларуси, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО РЕЖИМА ПОЛУЧЕНИЯ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНОГО БЕЗВОДНОГО АЛЮМОФОСФАТА

Показано, что термическая обработка высокодисперсного $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, полученного согласно [1], приводит к образованию AlPO_4 , электрореологически активного (ЭР-активного) как наполнителя электрореологических суспензий (ЭРС) [2]. При этом отмечено, что его чувствительность в электрическом поле зависит от температуры и продолжительности термообработки. Данный факт может свидетельствовать о формировании отличающихся свойствами кристаллических структур при термообработке $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Целью данной работы явилось исследование фазового состава и ЭР-активности продуктов термообработки $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Получение AlPO_4 осуществляли термообработкой $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с преобладающим размером частиц 2–10 мкм, синтезированного согласно [1]. Температуру термообработки получаемых образцов варьировали в интервале 150–900 °С при продолжительности 40–120 мин.

На основе образцов AlPO_4 были приготовлены электрореологические суспензии, содержащие 20 мас. % наполнителя в минеральном масле. ЭР-чувствительность суспензий оценивали по изменению вязкости, которую характеризовали величиной напряжения сдвига (τ , Па) дисперсии при заданной скорости сдвиговой деформации ($\dot{\gamma}$, с^{-1}) в условиях воздействия внешнего электрического поля напряженностью (E) от 0 до 4,0 кВ/мм.

Результаты исследования показали, что в интервале температур 100–150 °С происходит полное удаление двух молекул кристаллизационной воды, входящей в состав $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Отмечено, что, в отличие от гидратированного алюмофосфата, AlPO_4 хорошо растворим в минеральных кислотах. На рентгенограммах AlPO_4 , полученного термообработкой в интервале 150–700 °С, обнаруживаются рефлексы, соответствующие кварцеподобной, тридимитоподобной модификациям AlPO_4 , а также фазе, идентификация которой затруднена. Показано, что продукты термообработки, полученные в интервале 300–400 °С, приобретают ярко выраженный серый цвет, который постепенно исчезает с повышением температуры. Исходя из этого следует, что при дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ образуется метастабильная фаза, переходящая с повышением температуры до 800 °С в более стабильные модификации AlPO_4 , изоструктурные SiO_2 .

Рентгенофазовый анализ AlPO_4 , полученного при 800–900 °С без предварительной дегидратации $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, показал наличие в образцах кварцеподобного и тридимитоподобного ортофосфата алюминия. Предварительная дегидратация $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и последующая термообработка приводит к образованию только тридимитоподобного AlPO_4 . Безводный алюмофосфат, независимо от его структуры, как и гидратированный, являются высокодисперсными соединениями с преобладающим размером частиц 2–10 мкм. Характерно, что при термообработке даже при высоких температурах процесс спекания частиц не наблюдается.

Согласно экспериментальным данным, более высокий ЭР-эффект проявляют суспензии с частицами тридимитоподобного AlPO_4 . Показано, что ЭР-чувствительность тридимитоподобного AlPO_4 растет с увеличением продолжительности термообработки. Максимальное значение напряжения сдвига ЭРС при $E = 4$ кВ/мм составило 620 Па с

использованием в качестве дисперсной фазы $AlPO_4$, термообработанного при температуре $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 120 минут.

Выполненный комплекс исследований показал, что электрореологически активный наполнитель ЭРС образуется при термообработке $AlPO_4$, предварительно обезвоженного, при $900\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2,5–3 ч. Высказано предположение, что ЭР-активность $AlPO_4$ обусловлена образованием дефектной тридимитоподобной структуры за счет термической разупорядоченности, которая особенно характерна для высокодисперсных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ещенко, Л.С. Особенности синтеза высокодисперсных алюмофосфатов состава $AlPO_4 \cdot nH_2O$ / Л.С. Ещенко, О.В. Понятовский // Вес. Нац. акад. Навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2021. – Т. 57, №3. – С. 310–319.
2. Разработка составов дисперсных наполнителей для ЭРС / Л.С. Ещенко, О.В. Понятовский, Е.В. Коробко, З.А. Новикова // «Фуллерены и наноструктуры в конденсированных средах»: материалы XI Международной научной конференции, Минск, 24–26 ноября 2020 г. – Минск: ИТМО НАН Беларуси, 2020. – С. 75–81.

УДК 54.058

О.Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;
А.Н. Гаврилюк, доц., канд. техн. наук;
В.И. Шатило, доц., канд. техн. наук;
М.С. Мохорт, магистрант; А.А. Бышик, инж. (БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КОРМОВЫХ ФОСФАТОВ

Ежегодное увеличение потребностей сельского хозяйства и развивающейся промышленности страны в соединениях фосфора, обуславливают необходимость расширения ассортимента выпускаемой продукции на базе экстракционной фосфорной кислоты, способствующие импортозамещению термической и очищенных фосфорных кислот и продуктов на их основе.

Несмотря на наличие промышленной базы по выпуску экстракционной фосфорной кислоты на ОАО «Гомельский химический завод» непосредственная организация производства кормовых фосфатов и

технических солей на ее базе невозможна по причине значительного содержания примесей.

Фосфорная кислота, получаемая сернокислотной экстракцией природных фосфатов, содержит суммарно от 5 до 15 мас. % примесей.

Основными из них являются:

- катионы: Ca^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , Na^{+} , K^{+} , Mg^{+2} , Ti^{+4} , Pb^{+2} , NH^{+4} и др.;
- анионы: SO_4^{-2} , HSO_4^{-} , F^{-} , SiF_6^{-2} , AsO_4^{-2} , Cl^{-} , CO_3^{-2} и др.

Согласно нормативной документации, при производстве кормовых фосфатов содержание в них фторид иона не должно превышать 0,2 мас. %. По отдельным способам очистки фосфорных кислот имеются довольно многочисленные публикации. Однако, ввиду различий химического и минералогического состава фосфатных руд, используемых для производства фосфорной кислоты, их существенные различия определяют необходимость проведения самостоятельных исследований с учетом особенностей состава конкретных видов фосфатного сырья, а также применяемой для их переработки технологией.

Целью данной работы является выбор наиболее рациональных методов очистки ЭФК, произведенной из фосфоритов Марокко, изучение физико-химических закономерностей процесса и определение оптимальных технологических параметров обесфторивания фосфорных кислот.

Среди известных методов очистки кислот можно выделить следующие: сорбционные, осаждение примесей в виде малорастворимых солей, удаление примесей в газовую фазу при концентрировании горячими газообразными теплоносителями, осаждение примесей при нейтрализации кислоты, обесцвечивание, экстракционные. Однако, не все перечисленные направления пригодны. Так, метод ионного обмена неприемлем из-за высокого содержания примесей в исходной кислоте, метод перекристаллизации – из-за низкой концентрации H_3PO_4 , а применение органических растворителей – из-за отсутствия производства необходимых реагентов в стране и необходимости их импорта при их достаточно высокой стоимости.

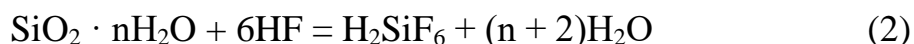
На основании вышесказанного при проведении исследований изучалась очистка фосфорной кислоты методом осаждения фтористых соединений с определением норм расхода осадительных компонентов и отработкой оптимальных технологических параметров процесса. Метод осаждения основан на связывании фтора в виде труднорастворимых кремнефторидов щелочных металлов с последующим отделением осадка с помощью фильтрации.

В качестве осадительного реагента использовалась осадительная суспензия, приготовленная путем смешивания жидкого стекла, соды и 20 % от массы очищаемой фосфорной кислоты.

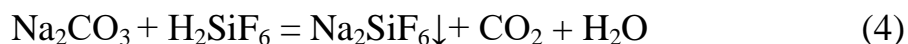
При смешении фосфорной кислоты с разбавленным жидким стеклом образуется фосфат натрия и активная кремнекислота:



Присутствие активной кремнекислоты позволяет переводить фториды в гексафторсиликат ионы за счет протекания реакции:



При добавлении соды образуется дигидрофосфат натрия и малорастворимый гексафторсиликат натрия по реакциям:

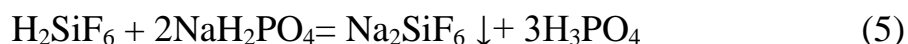


Продолжительность стадии приготовления осадительного реагента составляет 60 мин, при температуре 60–70 °С.

Соду и жидкое стекло дозировали, исходя из общего расхода ЭФК на обесфторивание. Предварительная подготовка осадительной смеси позволяет получить более крупные кристаллы гексафторсиликата натрия, увеличивая скорость и полноту выделения соединений фтора в осадок.

Осаждение фтористых соединений происходит при смешении осадительной суспензии с основным количеством фосфорной кислоты, суспензия перемешивается 60 мин, при температуре 80–90 °С. На данном этапе происходят реакции (2) и (4) в основном объеме ЭФК.

Основное количество фтора связывается в гексафторсиликат натрия, выделяющегося в виде кристаллов:



В процессе очистки от соединений фтора происходит частичное удаление примесей алюминия, железа, кальция, магния, а также сульфатов за счет их сокристаллизации с Na_2SiF_6 , в виде различных соединений. Что подтверждается рентгенофазовым анализом образца осадка получаемого на стадии осаждения, где основной фазой является гексафторсиликат натрия, в качестве дополнительных фаз выступают кварц, силикат железа, фторид кальция, гидратированные алюмосиликаты калия, а также алюмосиликат калия натрия.

При осуществлении обесфторивания ЭФК методом осаждения основными параметрами, влияющими на качество получаемой кислоты, является состав осадительной суспензии, а именно соотношение

жидкого стекла и соотношение соды к начальному содержанию фтора, а также продолжительность процесса обесфторивания.

На основании проведенных исследований установлены оптимальные технологические параметры процесса обесфторивания экстракционной фосфорной кислоты, произведенной из фосфоритов Марокко. Оптимальная норма расхода жидкого стекла для ЭФК составляет 120 мас. %, соды – 140 мас. %, для УЭФК норма расхода жидкого стекла – 120 мас. %, соды – 140 мас. %.

При оптимальных параметрах обесфторивания содержание фтора в очищенной ЭФК составляет 0,07 %, а для УЭФК 0,11 %.

Для достижения представленных результатов по обесфториванию, на основании кинетических зависимостей, продолжительность стадии отстаивания должна составлять для ЭФК не менее 12 часов, а для УЭФК не менее 3 суток, при температуре не выше 20–25 °С. Длительность процесса обесфторивания объясняется повышенной вязкостью фосфорных кислот, что затрудняет процесс диффузии ионов к поверхности кристаллов, соответственно снижается скорость роста кристаллов и способность разделения суспензии с помощью фильтрации.

УДК 667.622.1+546.723

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

О СПОСОБАХ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА НА ТЕХНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время существует проблема дефицита основных первичных источников сырья. Одним из решений данной проблемы является проработка путей использования вторичных источников, а именно побочных продуктов предприятий. Таким сырьем является железный купорос, получаемый на металлургических предприятиях страны. Исходя из потребности Республики Беларусь в пигментных материалах, бесхлорных минеральных удобрениях и наличия соответствующей сырьевой базы, целесообразным является разработка технологии комплексной переработки железного купороса на технические продукты.

В Республике Беларусь железный купорос является побочным продуктом таких предприятий как ОАО «БМЗ» и ОАО «Речицкий метизный завод». Существует также множество источников железного купороса (сульфата железа (II)) в виде технических растворов. Учитывая наличие железного купороса, а также растворов гидроксида калия

производства ОАО «Беларуськалий», целесообразным является получение на их основе железooksидных пигментов широкой цветовой гаммы и сульфата калия в качестве бесхлорного минерального удобрения.

Существует несколько основных способов переработки сульфата железа (II) на пигменты красного, коричневого и желтого цвета. Распространенные «мокрый» и термический способы переработки имеют ряд недостатков: многостадийность, энергоемкость, большой объем сточных вод. Разработанный гидротермальный способ [1] имеет ряд преимуществ, но при его осуществлении образуется большой объем сточных вод.

Следует отметить и разработанный способ низкотемпературного синтеза оксида железа (III) [2], который при всех преимуществах характеризуется достаточно низкой производительностью.

Современное производство железooksидных пигментов за рубежом основано на использовании как железного купороса, так и железной стружки, окисление которой осуществляют нитробензолом до магнетита с последующей термообработкой и получением $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Последний способ характеризуется многостадийностью, но при этом получают пигменты высокого качества.

Исходя из анализа и обобщения известных данных, следует, что на данном этапе поиск путей переработки железного купороса, особенно комплексной переработки, является важным и актуальным направлением химической технологии. Исходя из этого, в данной работе предложен способ переработки железного купороса на пигментные материалы и сульфат калия с использованием процессов механохимии, ультразвуковой обработки, направленных на интенсификацию конверсии сульфата железа (II). Способ включает следующие стадии:

- 1) осаждение гидроксида железа (II) при механохимической активации;
- 2) окисление гидроксида железа (II) микроволновой обработкой;
- 3) выделение сульфата калия из продуктов конверсии;
- 4) сушка и термообработка железосодержащей фазы;
- 5) кристаллизация сульфата калия из пересыщенного раствора.

Лимитирующей стадией технологического процесса конверсии сульфата железа (II) является стадия окисления, которая зависит от формы соединений Fe(II), находящихся в суспензии. Следует отметить сложный механизм окисления соединений Fe(II), протекающий с образованием промежуточных продуктов переменного состава, таких как

«зеленая ржавчина» и другие, при осуществлении его как в нейтральной, так и слабо кислой среде ($\text{pH} \leq 7$). Показано, что при осуществлении процесса окисления в щелочной среде, его механизм упрощается и продуктами являются оксигидроксиды железа (III).

В соответствии с предложенным подходом установлено, что при термообработке в интервале $650\text{--}700^\circ\text{C}$ продуктов окисления образуется гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ с цветовой палитрой от коричневого до темно-красного, характеристики которого соответствуют пигментным материалам. При этом, согласно расчетам, на 1 кг $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приходится приблизительно 1,72 кг K_2SO_4 , что говорит о целесообразности выделения сульфата калия из продуктов конверсии сульфата железа (II).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агафонов, Г.И. Универсальная гидротермальная технология синтеза красных железистых пигментов / Г.И. Агафонов [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1999. – № 7–8. – С. 41–46.

2. Салоников, В.А. Получение высокодисперсного оксида железа (III) низкотемпературным способом: автореф. дисс. канд. техн. наук: 05.17.01 / В.А. Салоников; БГТУ. – Минск, 2005. – 18 с.

УДК 666.91:661.25

А.А. Мечай, канд. техн. наук, зав. кафедрой ХТВМ;
Е.И. Барановская, доц., канд. техн. наук;
А.А. Линкевич, ассист.; М.В. Попова, ассист.;
А.Ф. Минаковский, доц., канд. тех. наук (БГТУ, г.Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ ИСКУССТВЕННОГО ГИПСОВОГО КАМНЯ С МОДИФИЦИРУЮЩИМИ ПРИМЕСЯМИ

Актуальными проблемами при производстве изделий из цемента (бетона, сухих строительных смесей и т. д.) являются: высолообразование, обусловленное наличием в цементах щелочей (до 1 %), которые в процессе карбонизации и диффузии на поверхности бетонных изделий и штукатурок образуют высолы; повышение морозостойкости бетонных изделий для наших климатических условий, в которых температура перехода через 0°C происходит с большой частотой.

Добавки в бетоны для решения проблемы высолообразования в Республике Беларусь не производятся, а импортные – дорогостоящие. Кольматирующие добавки для уменьшения водонепроницаемости и

как следствие повышения морозостойкости также у нас в стране не производятся и являются дефицитными.

В связи с этим для импортозамещения существующих добавок и, в том числе, для расширения номенклатуры модифицирующих добавок отечественного производства было предложено синтезировать такую добавку на основе серной кислоты и цемента.

Разработка данной добавки проводилась на базе двух кафедр Белорусского государственного технологического университета: кафедры технологии неорганических веществ и общей химической технологии и кафедры химической технологии вяжущих материалов.

В качестве исходных материалов использовалась концентрированная (30–60 %) серная кислота ОАО «Гродно Азот» и побочный продукт ЗАО «Парад» – крупнофракционная часть цемента после сепарации.

Синтез модифицированного гипса осуществлялся путем обработки цемента растворами серной кислоты различных концентраций. Ставилась цель экспериментальным путем установить последовательность введения компонентов и оценить влияние режима смешения на влажность конечного продукта. При добавлении серной кислоты в сухую смесь происходит залипание на стенках и очень резкое загущение смеси, что препятствует проведению реакций, поэтому выбран был режим введения сухого компонента в кислоту.

Важными параметрами проведения синтеза являются изменение рН и влажности готового продукта. Зависимость рН среды от концентрации H_2SO_4 и времени нейтрализации цемента представлена на рисунке 1.

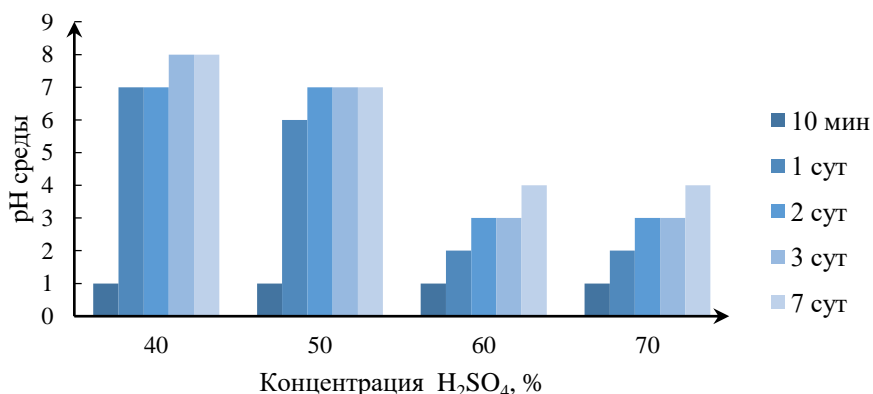
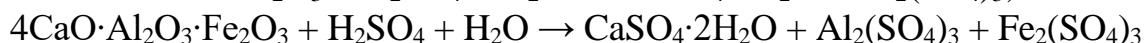
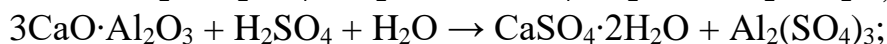
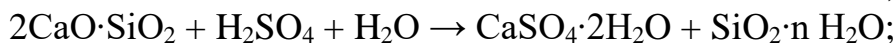
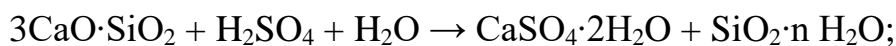


Рисунок 1 – Зависимость рН среды от концентрации H_2SO_4 и времени нейтрализации цемента

Как видно из рисунка скорость реакции выше при использовании менее концентрированных растворов кислоты. При одинаковом соот-

ношении кислоты и цемента при использовании растворов серной кислоты с 60 % – ной концентрацией и выше даже через 7 суток процесс не заканчивался.

При нейтрализации цемента серной кислотой в первую очередь проходят реакции нейтрализации клинкерных минералов.



В данной системе в продуктах реакции помимо дигидрата сульфата кальция, так же присутствует гидроксид кремния, который обладает пуццолановыми свойствами. По окончании нейтрализации серной кислотой продолжается дальнейшая гидратация клинкерных минералов с водой с образованием гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. Процесс нейтрализации гетерогенный, экзотермический, на который оказывает влияние не только размер цементной частицы до 80 мкм, но и размер самих кристаллических фаз клинкера.

Продукт нейтрализации был исследован на сканирующем электронном микроскопе (рисунок 2).

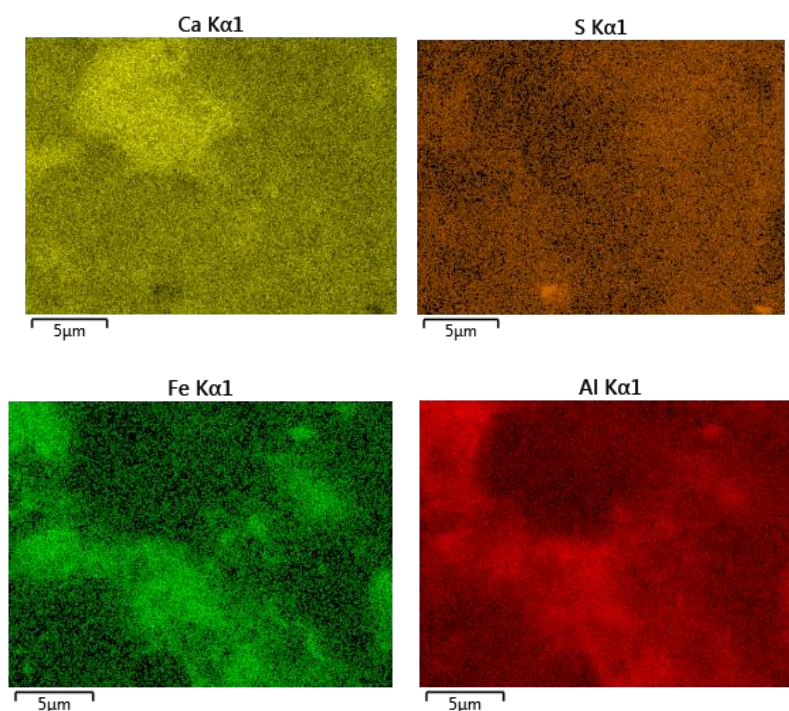


Рисунок 2 – Распределение элементов в синтезированном гипсе

Как видим, размер кристаллов составляет менее 5 нм, что свидетельствует об очень быстром процессе кристаллизации, $Al_2(SO_4)_3$ и $Fe_2(SO_4)_3$ кристаллизовались совместно.

Полученный модифицированный гипсовый камень оказывает положительное влияние на физико-механические свойства цемента, снижает высолообразование, а также снижает водопоглощение бетона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Брыков, А.С. Гидратация портландцемента /А.С. Брыков. – Санкт-Петербург, 2008 – 32с.
2. Влияние комплексных добавок на морозостойкость портландцемента / И.В. Корчунов [и др.]. //Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева. – 2016. – С. 50–52.
3. Исследование процесса нейтрализации некондиционного клинкера серной кислотой // А.Ф. Минаковский, А.А. Линкевич, М.В. Попова, Р.И. Ермакович, А.А. Ланец, В.В. Михневич. // Сборник материалов Республиканской научно-практической конференции «Кимё технология, кимё ва озик-овқат саноатидаги муаммолар ҳамда уларни бартараф этиш йўллари» мавзусидаги халқаро илмий-амалий анжуман. Наманганский инженерно-технологический институт 18–19 ноября 2022 г. Т 1 – Наманган : НамИТИ. – 2022. – С. 326–328.

УДК 666.923

М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук;
А.А. Сакович, доц., канд. техн. наук;
Е.В. Лукаш, доц., канд. техн. наук;
Н.М. Шалухо, доц., канд. техн. наук;
Д.М. Кузьменков, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ПЕРСПЕКТИВЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФОСФОГИПСА ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ЦЕМЕНТА НА ЕГО ОСНОВЕ

Проблема использования различных технологических отходов в качестве источников сырья и энергии на современном этапе развития науки и техники является одной из актуальных задач.

Одно из наиболее перспективных направлений утилизации промышленных отходов – это использование их в производстве строительных материалов, что позволяет до 40 % снизить расходы материальных ресурсов, используемых в их производстве.

В последнее время проблема крупномасштабного использования фосфогипса становится все более актуальной, что связано с рядом причин:

– хранение фосфогипса в отвалах связано с большими капитальными вложениями и эксплуатационными затратами;

– экологический аспект хранения фосфогипса, обусловленный тем, что при сухом его складировании без предварительной нейтрализации в газовую фазу выделяется в среднем 10 г фтора из 1 т фосфогипса. Примерно 10 % фтора вымывается атмосферными осадками.

Имеющийся отечественный и зарубежный опыт применения фосфогипса позволил выделить следующие основные направления его использования:

– применение фосфогипса в сельском хозяйстве в качестве источника серы наряду с азотом, фосфором и калием. Это направление обладало высокой привлекательностью, когда фосфорные удобрения производились в виде простого суперфосфата путем разложения апатитового концентрата серной кислотой с получением экстракционной фосфорной кислоты и фосфогипса [1];

– как регулятор сроков схватывания и твердения портландцемента (вместо природного гипсового камня) [2]. Такие исследования были выполнены на ЗАО «Балаковские минеральные удобрения» с получением окускованного нейтрализованного фосфогипса в виде дигидрата сульфата кальция, который в промышленных условиях прошел испытания на Ульяновском и Вольском цементных заводах. Испытания цементов на указанных заводах показали, что их качество соответствует требованиям действующих стандартов;

– для устройства оснований автомобильных дорог;

– как наполнитель в лакокрасочной промышленности и при производстве пластмасс;

– переработка фосфогипса с получением крупнотоннажных продуктов – серной кислоты, портландцементного клинкера, извести [3]. Наибольшую перспективу для крупномасштабного использования фосфогипса представляет его переработка с получением двух крупнотоннажных продуктов – серной кислоты и портландцементного клинкера. Однако в доступной литературе сведений относительно экономического обоснования целесообразности развития данного направления нет. По-видимому, экологический аспект является основным мотиватором к возобновлению данного направления.

Процесс термического разложения природного гипса и ангидрита с получением серной кислоты и цементного клинкера известен давно. Еще во время первой мировой войны в г. Леверкузене (Германия) работала небольшая промышленная установка по разложению сульфата кальция [4]. Процесс переработки фосфогипса в серную кислоту и цемент практически аналогичен процессу переработки в эти продукты

природного ангидрита, осуществленному впервые на заводе фирмы I. G. Farbenindustrie в г. Леверкузен в 1916 г., а затем на ряде других предприятий.

В связи с падением мировых цен на элементную серу в 70-е гг. были ликвидированы производства серной кислоты и цемента из природного ангидрита в Англии и небольшое производство во Франции. В настоящее время в мире производство серной кислоты из фосфогипса осуществляется в Австрии, ЮАР. Частично фосфогипс используют наряду с природным ангидритом в Польше.

Хотя процесс производства серной кислоты и цемента из фосфогипса, как указано ранее, аналогичен процессу переработки в эти продукты природного ангидрита, он имеет следующие существенные отличия:

- фосфогипс содержит помимо кристаллизационной до 30 % свободной влаги, поэтому требуется его предварительная сушка и кальцинация (до содержания не более 6 % общей влаги), что обуславливает большой расход топлива;

- содержание в фосфогипсе примесей – соединений фтора и фосфатов вызывает необходимость более тщательной его промывки и выполнения дополнительных мероприятий по удалению или их связыванию;

- фосфогипс из-за более высокой удельной поверхности быстрее движется по обжиговой печи и требует иного распределения в ней температур. По классической технологии на 1 т 100 %-й серной кислоты и 1 т портландцемента расходуется 2,05 т фосфогипса (в пересчете на сухой дигидрат) [5]. Указанная технология разработана в США фирмой «Деву Мак Ки» (DMC), Германии фирмой «Knauf» и в Китае фирмой Shandong. Отмечается, что при совместном производстве серной кислоты и цемента или извести основными статьями, удорожающими производство, являются расход топлива и большие капитальные вложения в производство. Таким образом, разработка физико-химических основ технологического процесса получения цементного клинкера с использованием в качестве его основного компонента фосфогипса является привлекательным прежде всего с точки зрения ресурсосбережения. Традиционно в качестве сырьевого компонента, обеспечивающего образование CaO, участвующего в формировании клинкерных минералов, используется карбонат кальция (известняк, мел, мергель и др.). Однако теплотехнический анализ печных агрегатов, работающих на «классической» сырьевой смеси показывает, что примерно 96% теплоты, образующейся от сжигания топлива в печном агрегате, расходу-

ется на процесс декарбонизации карбоната кальция. В связи с этим, использование крупнотоннажных техногенных продуктов вместо «классического» сырья является перспективным с точки зрения ресурсосбережения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменков, М.И. Перспективные направления использования фосфогипса в производстве минеральных вяжущих / М. И. Кузьменков [и др.] // Сотрудничество – катализатор инновационного роста: сб. материалов 4-го Белорусско-Прибалтийского форума. – Минск: БНТУ, 2018. – С. 49–50.
2. Кузьменков, М.И. Современные направления переработки фосфогипса / М.И. Кузьменков, А.А. Сакович, Д.М. Кузьменков // Химия. Экология. Урбанистика. – 2021. – Т. 4. – С. 203–207.
3. Иваницкий, В.В. Фосфогипс и его использование / В.В. Иваницкий, П.В. Классен, А.А. Новиков, С.Н. Стонис, С.Д. Эвенчик, М.Е. Яковлева. – М.: Химия, 1990. – 222 с.
4. Амелин, А.Г. Технология серной кислоты / А.Г. Амелин. – М.: Химия, 1983. – 360 с.
5. Ильин, А.П. Проблемы и перспективы использования вторичных продуктов переработки природных фосфатов для получения строительных материалов / А.П. Ильин [и др.] // Экология и строительство – 2016. – № 4. – С. 21–29.

УДК 622.362.37(476)

Ю.Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
С.П. Гречуха (ОАО «Гомельстекло», г. Гомель);
Л.Ф. Папко, доц., канд. техн. наук;
Е.Е. Трусова, доц., канд. техн. наук;
А.П. Кравчук, доц., канд. техн. наук;
Л.Н. Корнелюк, студ. (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КВАРЦЕВЫХ ПЕСКОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

Проблема обеспечения стекольной промышленности Республики Беларусь качественными сырьевыми материалами требует разработки новых месторождений кварцевых песков. К ним относятся месторождения «Лениндар» (Гомельская область) и «Городное» (Брестская область).

В связи с этим актуальным является комплексное исследование технологических свойств кварцевых песков новых месторождений. К

показателям качества кварцевого песка относятся: содержание основного вещества и примесных компонентов; размер зерен; доля глинистых частиц; насыпная плотность; влажность; угол естественного откоса; потери массы при прокаливании и др. [1]. Основные характеристики – химический, фазовый и гранулометрический состав – определяющим образом влияют на обогатимость песков, процессы стеклования и качество стекла.

Северо-западный участок месторождения «Лениндар» осваивается предприятием «Гомельский ГОК», месторождение «Городное» перспективно для разработки. Государственным предприятием «БелГео» представлены для исследования 36 проб кварцевого песка данного месторождения, которые добыты из скважин на глубине от 0,8 до 15,7 м. Природные пески окрашены в светло-серые, серые, серо-желтые, зелено-желтые и коричневые цвета.

Содержание SiO_2 в пробах природного песка изменяется от 92,7 до 99,4 мас. %, при этом преобладают пробы с содержанием SiO_2 от 95 до 99 мас. %. Содержание Fe_2O_3 в пробах песка изменяется от 0,03 до 0,64 мас. %. В соответствие с ГОСТ 22551 по химическому составу пробы природных песков соответствуют маркам от ВС-030-В до Т. Для исследования технологических свойств кварцевых песков месторождения «Городное» выбраны 11 проб, включающих различные марки. Согласно ситовому анализу кварцевые пески относятся к среднезернистым и характеризуются высоким содержанием фракции 0,1–0,8 мм. Содержание частиц размером свыше 0,8 мм составляет в среднем 2 %, частиц размером менее 0,1 мм – 1,2 %.

По результатам комплексного исследования тяжелых фракций проб установлено наличие рутила TiO_2 , псевдорутила $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ и циркона ZrSiO_4 .

Согласно данным электронной микроскопии исследуемые пески представлены в основном неизометричными окатанными зернами, единичные зерна являются остроугольными. Частицы в структуре образцов песка ряда проб характеризуются большим разбросом по размерам – от мелкодисперсных глинистых до частиц размером 0,6 мм (рис. 1). По данным рентгеноспектрального анализа в составе проб песка марок ВС-040-1 и Б-100-1 наряду с зернами кварца (точки 1, 4, 5, 7–8) имеются зерна с цирконий-содержащими включениями (точки 3, 6) (табл. 1). Зерна с высоким содержанием Al_2O_3 и Fe_2O_3 (точки 2, 6) являются, очевидно, железистыми алюмосиликатами.

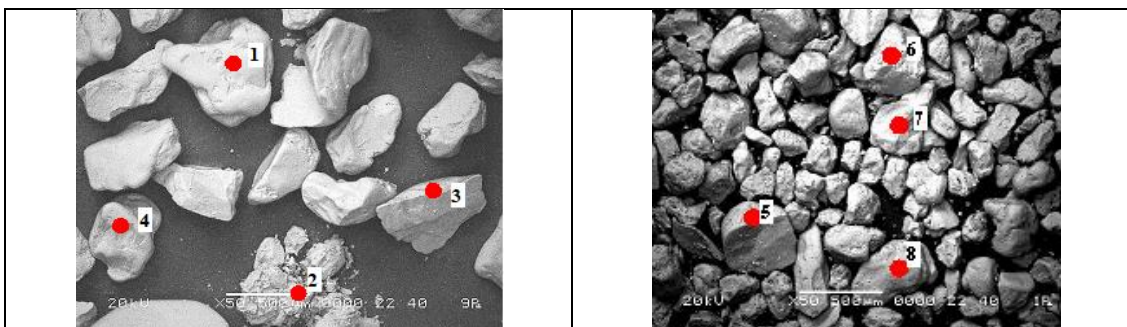
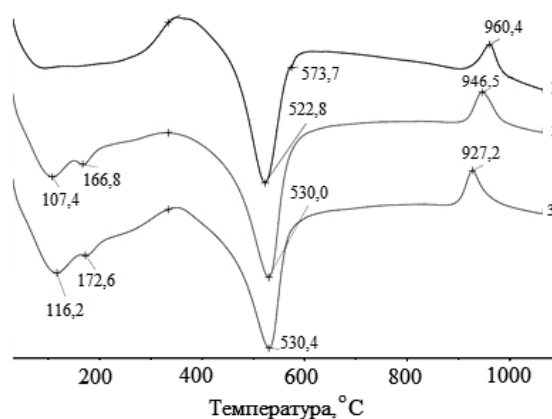


Рисунок 1 – ЭМ снимки проб песка марок ВС-040-1 и Б-100-1

Таблица 1 – Химический состав зерен песка

Компо- нент	Содержание компонентов, мас.%, в точке анализа пробы марки							
	ВС-040-1				Б-100-1			
	1	2	3	4	5	6	7	8
SiO ₂	98,05	66,30	90,16	98,74	96,89	66,72	96,44	95,49
Al ₂ O ₃	1,63	31,00	8,10	1,01	2,80	26,02	3,03	3,32
TiO ₂	0,05	0,60	0,06	0,17	0,41	3,95	0,08	0,21
Fe ₂ O ₃	0,18	1,73	0,21	0,08	0,85	2,39	0,32	0,67
K ₂ O	0,09	0,37	–	–	0,05	0,32	0,13	0,31
ZrO ₂	–	–	1,46	–	–	0,59	–	–

Термический анализ глинистого остатка (рис. 2), полученного при отмучивании кварцевых песков, показывает, что на кривых ДСК присутствуют несколько эндотермических эффекта: первый низкотемпературный (50–200 °С) отвечает удалению адсорбционной и межпакетной воды, второй (400–600 °С) – удалению конституционной воды. При 927–960 °С происходит кристаллизация новой фазы – муллита или шпинели.



Марка пробы: 1 – Б-100-1; 2 – ПС-250; 3 – Т

Рисунок 2 – Термограммы глинистого остатка, полученного при отмучивании кварцевых песков

Основной эндотермический пик с максимумом при 107–116 °С с дополнительным эндотермическим эффектом при 166–172 °С характе-

рен для глинистых минералов монтмориллонитовой группы [2]. Дифференция пика свойственна минералам, насыщенным железом и магнием в октаэдрических слоях решетки и изоморфно замещающих алюминий. На кривых с Na- и K- межслоевыми катионами эндотермический эффект не имеет дополнительных перегибов. Второй основной эффект сдвинут в область низких температур (400–600 °С), что характерно железистым монтмориллонитам и нонтронитам. Следовательно, кварцевые пески месторождения «Городное» содержат в качестве глинистой компоненты минералы монтмориллонитовой группы, причем существенным является наличие железистого глинистого минерала нонтронита.

Для испытаний на обогатимость по методике [3] использовали 3 пробы природного кварцевого песка месторождения «Городное» различных марок. При этом проводилось отмучивание и обработка щавелевой кислотой с последующим определением химического состава проб песка (табл. 2).

Таблица 2 – Результаты испытания на обогатимость песка

Содержание компонентов, мас. %, в пробе марки								
Б-100-1			ПС-250			Т		
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
<i>Исходная проба песка</i>								
99,27	0,147	0,078	95,34	0,543	0,237	95,23	0,159	0,402
<i>Проба песка после отделения глинистых примесей</i>								
99,57	0,018	0,032	98,21	0,06	0,1	98,73	0,064	0,084
<i>Проба песка после обработки раствором щавелевой кислоты</i>								
99,55	0,015	0,027	99,49	0,015	0,017	99,18	0,021	0,027

В пробах песка марок ПС-250 и Т содержание глинистых примесей составляет 5,70 и 7,77 % соответственно, поэтому их отделение (отмучивание) обуславливает существенное снижение содержания Fe₂O₃ и Al₂O₃. При обработке щавелевой кислотой, которая является имитацией процесса оттирки, получены пески марки ВС-030-В. Для производства листового стекла флоат-способом, предназначенного для изготовления стеклопакетов, стекла с низкоэмиссионными покрытиями, многослойного стекла применяют песок марок ОВС и ВС.

Таким образом, по результатам комплексного исследования проб природных кварцевых песков месторождения «Городное» установлена возможность получения песков, пригодных для использования в производстве листового стекла. При обогащении кварцевого песка глинистые примеси удаляются промывкой, крупные частицы – классификацией, пленки гидроксидов железа – оттиркой, тяжелые минералы – винтовыми сепараторами или флотацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шагиев И.И., Дресвянников А.Ф. Комплексная оценка качества песка для стекольной промышленности // Вестник технологического университета. – 2016. – Т.19, № 10. – С. 86–90.
2. Иванова В.П., Касатов Б.К., Красавина Т.Н., Розина Е.Л. Термический анализ минералов и горных пород. – Л.: Недра, 1974. – 399 с.
3. Маневич В.Е., Субботин К.Ю., Ефремов В.В. Сырьевые материалы, шихта и стекловарение. – М.: РИФ «Стройматериалы», 2008. – 224 с.

УДК 691.335

Т.В. Булай, ст. преп. (ГрГУ им. Янки Купалы, г. Гродно);
М.И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук;
Н.М. Шалухо, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СЕРНОГО БЕТОНА

Развитие строительной отрасли приводит к использованию новых эффективных строительных материалов. Одним из таких материалов является серный бетон – композиционный материал, состоящий из заполнителей и наполнителей, серного вяжущего и добавок [1].

Главной задачей исследований являлось определение физико-механических свойств серного бетона. Объектом исследования являлись образцы из серного бетона, полученные из серы и заполнителей.

Технологический процесс изготовления образцов заключался в приготовлении сырьевой смеси, разогрев ее при непрерывном перемешивании до температуры 120–150 °С, заливка в предварительно разогретые формы и последующее виброуплотнение. После остывания смеси образцы извлекались из форм и подвергались исследованиям физико-механических свойств [2].

В качестве заполнителя для приготовления серного бетона использовался строительный песок различных фракций. Испытание образцов проводилось на следующий день после их формования. Использование гранитных отсеков для изготовления образцов из серного бетона предполагало снижение его стоимости без ухудшения свойств.

Результаты исследований прочностных характеристик серного бетона с песком и гранитными отсеками представлены на рисунке 1.

Результаты исследований показали, что серный бетон обладает свойством быстрого набора прочности, при чем высокие прочностные показатели были достигнуты на мелких и пылеватых фракциях песка,

что при изготовлении бетонов на портландцементом вяжущем невозможно. Показатели предела прочности на сжатие серного бетона с использованием гранитных отсевов показали хороший результат, однако, некоторые значения предела прочности на сжатие все же уступают показателям для составов сера : песок.

Для получения серного бетона с максимальной прочностью представляло интерес подобрать оптимальный состав на мелких и пылеватых фракциях песка, заменяя часть его другими заполнителями.

Результаты исследований серного бетона, изготовленного из серы, песка, гранитных отсевов и доломитовой муки представлены на рисунке 2.

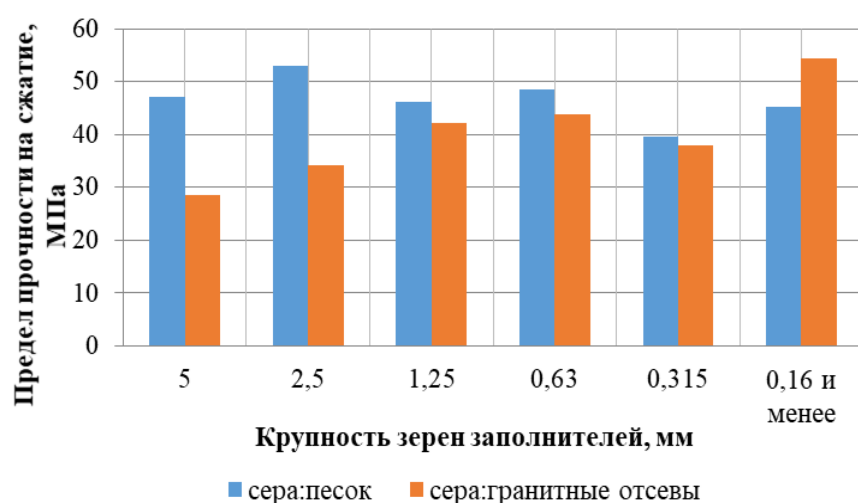


Рисунок 1 – Зависимость предела прочности серного бетона на сере технической от вида и крупности заполнителя

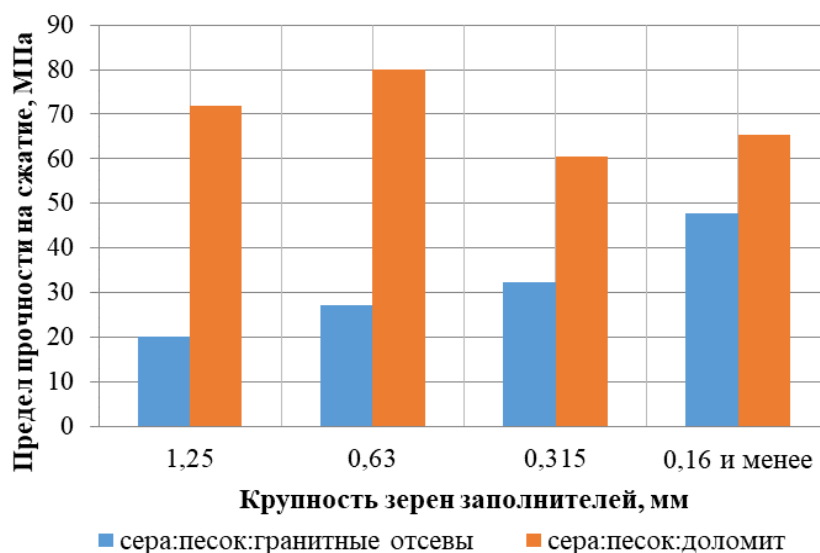


Рисунок 2 – Зависимость предела прочности серного бетона от соотношения компонентов, вида, крупности заполнителя

Показатели предела прочности на сжатие серного бетона с заменой части песка гранитными отсевами показали меньшие значения по сравнению с образцами серного бетона, изготовленными без них (рисунок 2). Однако необходимо заметить, что со снижением размеров частиц наполнителей до 0,16 мм и менее наблюдалось значительное увеличение прочности образцов до 47,86 МПа. Образцы из серного бетона, изготовленные с использованием доломита и песка, показали значительное увеличение прочности до 65,42 МПа [4].

По результатам прочностных испытаний видно, что серный бетон в возрасте 1 суток обладает прочностью близкой к прочности мелкозернистого бетона в возрасте 28 суток. Следует отметить, что вид и фракционный состав наполнителей оказывает существенное влияние на прочностные свойства серного бетона, т.к. наполнители мелких и тонких фракций полностью взаимодействуют с серным вяжущим, равномерно распределяются по всему объему смеси и образуют однородную массу, которая при застывании формирует плотный и прочный материал.

Как отмечалось ранее, в технологическом процессе приготовления серного бетона полностью отсутствует вода, что является несомненным преимуществом данного материала по сравнению с цементными бетонами.

Исследование водопоглощения серного бетона оценивалось по потерям массы образцов с различными заполнителями в возрасте 7, 14, 30 суток. Результаты испытаний приведены на рисунке 3.

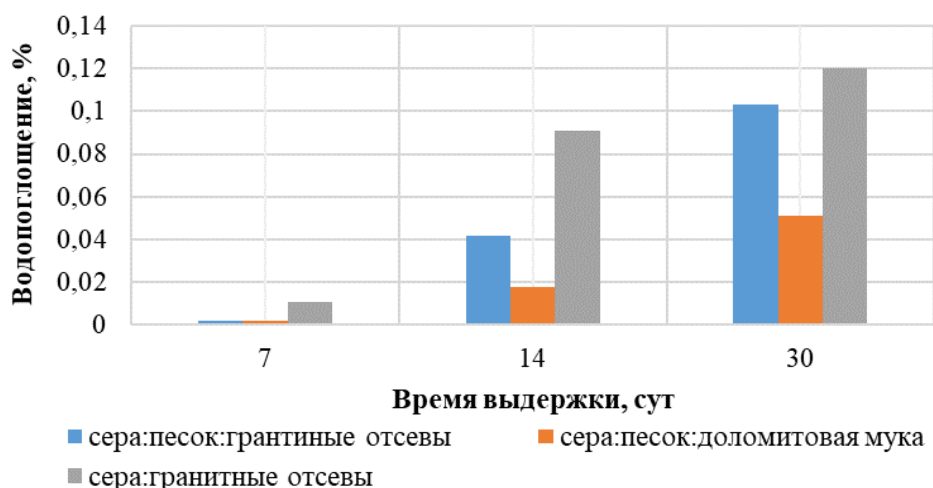


Рисунок 3 – Зависимость водопоглощения серного бетона от вида заполнителя

Как видно из рисунка 3 все образцы серного бетона показали хороший результат в сравнении с бетоном на портландцементном вяжущем.

щем, значения водопоглощения которого равны 4,2–5,7 %. Водопоглощение к 30 суткам выдерживания в воде составило от 0,002 до 0,12 %. Для серного бетона, изготовленного из природной серы и кварцевого песка, значение водопоглощения в возрасте 30 суток составило 0 % [5].

Согласно полученным экспериментальным данным следует, что наилучшими физико-механическими свойствами обладают следующие из исследуемых составов серного бетона: 50 мас. % серы природной, 40 мас. % песка и 10 мас. % гранитных отсеков, 40 мас. % серы природной, 20 мас. % песка и 40 мас. % доломитовой муки.

Таким образом, высокие показатели прочностных свойств и низкие значения водопоглощения дают основание рекомендовать данный материал для использования в качестве специального вида цементав строительном комплексе в тех случаях, где цементный бетон уступает серному по химической устойчивости в различных агрессивных средах (солебвые рассолы и др.). Кроме того, низкие энергозатраты на производство серного бетона по сравнению с цементным придают ему хорошую экономическую привлекательность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волгушев А. Н. Серное вяжущее и композиции на его основе // Бетон и железобетон. 1997. – № 5. – С. 46–48.
2. Кузьменков М. И., Булай Т. В. Получение серного бетона и изучение его свойств / М. И. Кузьменков, Т. В. Булай // сб. научных трудов «Проблемы современного бетона и железобетона». – Минск «Колорград», 2017. Вып. 9. – С. 316–324.
3. Булай Т. В. Кузьменков Д. М., Шалухо Н. М. Исследование физико-механических свойств серного бетона // Международная научн. конф. «Архитектурно-строительный комплекс: проблемы, перспективы, инновации», посвященной 50-летию Полоцкого гос. ун-та: сб. матер. конф., 5–6 апр. 2018 г. Новополоцк, 2018. – С. 46–48.
4. Использование гранитных отсеков в производстве серного бетона / Н. М. Шалухо [и др.] // 5-й Белорусско-Прибалтийский форум «Сотрудничество – катализатор инновационного роста»: сб. матер.: Минск, 9–10 октября 2019 г. Минск, 2019. С. 34–35.
5. Исследование водопоглощения серного бетона / Т. В. Булай [и др.] // 83-я научно-техн. конф. проф.-препод. состава, научн. сотр. и асп. (с международным участием): сб. тез. докл. Минск, 4–14 фев. 2019 г. Минск, 2019. С. 44–45.

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

Н.М. Шалухо, доц., канд. техн. наук;

Е.В. Лукаш, доц., канд. техн. наук;

Д.М. Кузьменков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ПУТИ ПЕРЕРАБОТКИ СИНТЕТИЧЕСКОГО ГИПСА НА ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ

В отличие от природного сырья ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) переработка синтетического дигидрата сульфата кальция в технической литературе освещена крайне недостаточно. В основном она посвящена переработке сульфогипса, являющегося побочным продуктом на теплоэлектростанциях, работающих на каменном угле. В нем, как известно, содержится практически всегда некоторое количество серы. При сжигании каменноугольной пыли на ТЭЦ сера сгорает, образуя сернистый ангидрид – SO_2 . В дальнейшем непосредственно на ТЭЦ происходит окисление сернистого газа в серный ангидрид и в конечном итоге путем нейтрализации известковым молоком последним образуется сульфогипс – двуводный сульфат кальция. Поскольку в Европе теплоэлектростанции работали преимущественно на каменном угле, это ведет неизбежно к образованию больших количеств синтетического гипса – сульфогипса, который в настоящее время перерабатывается как на строительный гипс – $\beta\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, высокопрочный $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, ангидрид CaSO_4 и супергипс, успешно используемый в ортопедической стоматологии.

Перспективным направлением оказалось вовлечение техногенных продуктов в качестве сырья для получения синтетического гипса. На ОАО «СветлогорскХимволокно» при производстве жаростойкого волокна «Арселон» образуется около 10000 т в год серной кислоты в пересчете на 100%-ый моногидрат, которую до недавнего времени нейтрализовывали кальцинированной содой и затем образующийся раствор сливался в реку Березина [1, 2]. Ранее нами была выполнена работа по получению синтетического гипса с использованием в качестве карбонатного сырья природного мела [3].

Для придания большей с логистической точки зрения привлекательности доставки сырья в настоящем исследовании в качестве карбонатного сырья был использован в качестве нейтрализующего агента техногенный продукт, образующийся на Белорусском металлургическом заводе при дроблении известняка и неиспользуемый до настоящего времени.

По заказу ОАО «СветлогорскХимволокно» были выполнены системные исследования по получению синтетического дигидрата сульфата кальция, используя для этих целей упомянутые техногенные продукты – отработанную серную кислоту концентрацией 52–53 % и мелкую фракцию известняка.

Технологический процесс включает следующие стадии:

- прием и складирование известнякового щебня;
- помол щебня и приготовление известняковой суспензии;
- прием в цех отработанной серной кислоты;
- подача реагентов в реакторное отделение;
- фильтрация суспензии с получением осадка $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с влажностью 12–14 %.

Проведено системное исследование влияния технологических параметров на выход целевого продукта и размер образующихся агломератов. Установлено, что наиболее действенным параметром является концентрация H_2SO_4 и известняковой суспензии, температура в реакторе, гранулометрический состав синтетического дигидрата сульфата кальция, влияние эффективности флокулянтов, вводимых на стадии синтеза для укрупнения частиц осадка. Преимущественный размер частиц составил 300–500 мкм.

На основании выполненных исследований были разработаны исходные данные на проектирование, которое осуществила компания SULTRADE Praha spol. s. r.o. (Чехия). Указанная компания выполнила рабочий проект цеха с годовой мощностью 10000 т, поставила технологическое оборудование на ОАО «СветлогорскХимволокно», осуществила его монтаж и пуско-наладочные работы. Реализация этого проекта позволила решить важную экологическую задачу – утилизацию отработанной серной кислоты.

Значительное содержание свободной влаги (12–14 %) осложняет, а в ряде случаев делает невозможным применение синтетического гипса. Это касается в первую очередь цементных заводов, где он мог бы использоваться вместо импортного природного гипса на стадии помола цемента.

Из известных способов переработки синтетического гипса заслуживает внимание получение из него строительного гипса, используя для этих целей в качестве основного технологического оборудования роторный кальцинатор, представляющий собой барабан размером $2,8 \times 10$ м, в который по трубам, расположенным внутри барабана подается теплоноситель, получаемый от сжигания топлива. Влажный продукт подается в роторный кальцинатор по межтрубному пространству. Такой аппарат обеспечивает получение строительного гипса марки Г5–Г7, который с успехом используется для производства сухих строи-

тельных смесей на его основе. С нашей точки зрения, это наиболее подходящий тип оборудования для переработки синтетического гипса на строительный гипс.

Одним из направлений переработки синтетического гипса является получение из него высокопрочных гипсовых вяжущих, в которых нуждаются такие предприятия как ОАО «Керамин», ОАО «Белхудож-керамика» и др [4, 5].

Основными стадиями технологического процесса являются:

- брикетирование синтетического гипса;
- гидротермальная обработка брикетов в автоклаве;
- помол брикетов с получением порошкообразного высокопрочного гипса модификации $\alpha\text{-CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$.

Свойства гипсового вяжущего, полученного по указанной технологии приведены в таблице.

Таблица – Свойства высокопрочного гипсового вяжущего

Наименование показателя	Значение показателя	
	фактическое	соответствие требованиям ГОСТ 125
1. Прочность, МПа: – на сжатие, не менее – на изгиб, не менее	16,0 6,0	соответствует соответствует
2. Тонкость помола по остатку на сите № 02, мас. %, не более	0,1	соответствует
3. Сроки схватывания, мин: – начало – конец	43 не нормируется	соответствует медленнотвердеющим
4. Водопоглощение, мас. %	32	соответствует
5. Объемное расширение, мас. %, не более	0,1–0,2	соответствует
6. Содержание металлопримесей в 1 кг гипса, мас. %, не более	< 8	соответствует

Перспективным направлением переработки синтетического гипса на строительный может стать способ гетерогенного катализа, сущность которого состоит в использовании водоотнимающей способности карбамида. Действие вводимого карбамида в порошкообразный дигидрат сульфата кальция заключается в его водоотнимающей способности, обеспечивающей отщепление части кристаллизационной воды с образованием аддукта «карбамид – вода». Аддукт на второй стадии теряет воду и впоследствии расходуется на реакцию гидратации ранее образовавшихся ангидрита и полугидрата сульфата кальция.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьменков, М. И. Технология производства синтетического дигидрата сульфата кальция и переработка его на строительный гипс / М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, В.И. Вовк // Известия высших учебных заведений. Строительство. – 2020. – № 10. – С. 101–108.
2. Кузьменков, М.И. Технология производства синтетического дигидрата сульфата кальция и переработка его на гипсовые вяжущие / М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, В.И. Вовк // Инновационные силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы и изделия: свойства, строение, способы получения: материалы Междунар. науч.-техн. конф. – Минск: БГТУ, 2020. – С. 54–58.
3. Богданович, И.А. Синтез дигидрата сульфата кальция – полупродукта для высокопрочного гипсового вяжущего / И.А. Богданович, М.И. Кузьменков, И.А. Белов // Silikatu technologija: tarptautines konferencijos pranesimu medziaga, Kauno, 1999 m. balandzio 21–23 d. – Kauno: Kauno technologijos universitetas, 1999. – С. 9–12.
4. Кузьменков, М.И. Разработка режима получения высокопрочного гипсового вяжущего из синтетического дигидрата сульфата кальция / М.И. Кузьменков, Е.В. Лукаш, Н.М. Шалухо, Д.С. Щемарев // Республиканская научно-практическая конф. с международ. участием «Инновационные технологии переработки минерального и техногенного сырья химической, металлургической, нефтехимической отраслей и производства строительных материалов»: сб. науч. работ. – Ташкент, 12–14 мая 2022 г. / Институт общей и неорг. химии АН РУЗ. – Ташкент: ИОНХ АН РУЗ, 2022 [Электронный ресурс]. – С. 649–651.
5. Кузьменков, М.И. Переработка синтетического гипса на α -CaSO₄ · 0,5H₂O автоклавным способом / М.И. Кузьменков, Д.М. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко // Труды БГТУ. – 2016. – 2016. – №3. – С. 21–24.

МОДИФИЦИРОВАННЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИМИ КАУЧУКАМИ СИЛОКСАНОВЫЕ РЕЗИНЫ

Резины на основе силоксановых каучуков широко распространены в кабельной промышленности, благодаря их высокой теплостойкости, что обеспечивает безотказную работу изделий в условиях повышенных температур (до 250 °С) и короткого замыкания. Технический прогресс постоянно повышает требования к изделиям, эксплуатирующимся в жестких условиях, с целью обеспечения надежной работы в широком интервале температур эксплуатации, экологичности. Учитывая вышесказанное, перспективным направлением является разработка резин на основе силоксанового каучука [1].

В связи с высокой стоимостью силоксанового каучука, перспективным является разработка резин на основе силоксанового каучука с добавлением более дешевого каучука при сохранении уровня свойств и работоспособности при повышенных температурах. Благодаря своим свойствам: химической стойкости, устойчивости к озонному старению, работоспособности в широком диапазоне температур, возможность пероксидной вулканизации, высокой прочности, а также доступности на рынке и относительно низкой стоимости – этиленпропилендиеновые каучуки представляют особый интерес при разработке резин с улучшенными характеристиками [2]. Учитывая это, введение в силоксановую резину СКЭПТа позволит снизить стоимость резины, но при этом несмотря на небольшое снижение уровня свойств, будет возможна работа изделия в заданном интервале температур.

Также для удешевления резины рассматривался бутилкаучук. Бутилкаучук отличается высокой тепло-, холодо-, свето- и озоностойкостью, высокими электрическими свойствами, исключительной низкой воздухо- и паропроницаемостью. Бутилкаучук отличается хорошей водостойкостью и проявляет высокую устойчивость к действию многих агрессивных сред [3-4]. Исходя из свойств бутилкаучука, было предположено, что его введение в силоксановый каучук позволит также снизить стоимость резин без сильного ухудшения свойств.

Изучено влияние содержания этиленпропилендиенового каучука (СКЭПТ) (от 5 до 35 %) в силоксановой резине на физико-механические и термические свойства резин на основе силоксанового каучука.

Установлено, что введение СКЭПТа в небольших количествах позволяет сохранить уровень физико-механических свойств резин на основе силоксановых каучуков.

Оценивалось влияние содержания СКЭПТа на степень набухания силоксановых резин в воде и в толуоле. Степень набухания и в воде, и в толуоле растет с увеличением содержания СКЭПТа в смеси.

После выдержки в термошкафу при 300 °С 18 часов контрольные образцы СКЭПТа разрушились, а силоксановые резины, содержащие 35% СКЭПТа, хотя и не разрушились, но были настолько хрупкие, что провести физико-механические испытания невозможно. Все резины, кроме образца с содержанием СКТВ/СКЭПТ 80/20, после выдержки обладают удовлетворительной прочностью, однако уровень относительного удлинения даже у контрольного образца слишком мал. При увеличении в композиции содержания СКЭПТа твердость после выдержки увеличивается, а вот эластичность по отскоку наоборот падает, как и сопротивление раздиру. Увеличение твердости, уменьшение относительного удлинения резины связаны с процессами деструкции СКЭПТа, выражающимся в дополнительном сшивании СКТВ.

Также проводилось исследование термостабильности резины методом ДСК-ТГА. По кривым ТГА определили, что потеря массы резины в количестве 40% у образцов, содержащих 5 и 10 % СКЭПТа происходит при температуре, выше, чем у контрольных образцов, что позволяет сделать вывод о том, что совмещение СКЭПТа и СКТВ в этих соотношениях позволяет сохранить термостабильность резин на основе силоксанового каучука.

Анализируя все вышесказанное, можно сделать вывод, что совмещение в композиции СКТВ и СКЭПТа представляет из себя очень перспективное направление, так как позволяет не снижая уровня основных свойств снизить стоимость резины. Однако, содержание СКЭПТа для сохранения термостойкости силоксановых резин не должен превышать 15%.

Изучено влияние содержания бутилкаучука (БК) (от 5 до 20 %) в силоксановой резине на физико-механические и термические свойства резин на основе силоксанового каучука. Установлено, что введение БК в небольших количествах позволяет немного повысить уровень физико-механических свойств резин на основе силоксановых каучуков. Оценка влияния содержания бутилкаучука в композиции на степень набухания в воде и в толуоле показывает, что с увеличением содержания бутилкаучука до 10 % степень набухания в воде и в толуоле растет, но дальнейшее увеличение содержания БК уже не приводит к росту степени набухания.

После выдержки в термощкафу при 300 °С 24 часа контрольные образцы БК разрушились, образцы с содержанием БК 15 и 20 % хоть и не разрушились, однако, оказались настолько хрупкими, что проведение физико-механических испытаний было невозможным. Уровень прочностных свойств силоксановых резин, содержащих 10 и 5 % БК, остался после термостарения удовлетворительным, однако, относительное удлинение слишком низкое. Сопротивление раздиру у резин, содержащих 5 и 10 % бутилкаучука, после термостарения сильно снизилось по сравнению с контрольным образцом, в отличие от эластичности по отскоку, уровень которой при введении БК даже немного увеличивается. Твердость при увеличении содержания бутилкаучука растет. Исходя из всего вышесказанного можно сделать вывод, что использование бутилкаучука в сочетании с силиконовой резиной представляет интерес при использовании до 10 % БК для сохранения термостойкости таких резин.

Целью исследования совмещения именно СКЭПТа и БК с силоксановым каучуком было изучение разного механизма при термостарении. БК в процессе термостарения деструктурирует, а СКЭПТ и силоксановый каучук структурируются. Однако, эффект от деструкции БК после термостарения при совмещении с силоксановым каучуком не проявился. Поэтому при сравнении результатов в данной работе можно сделать вывод, что эффективнее использование СКЭПТа в композициях с силоксановым каучуком, так как он при использовании его до 15 % позволяет сохранить достаточный уровень физико-механических свойств и термостойкости по сравнению с БК.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большой справочник резинщика: в 2 ч. Ч.1. Каучуки и ингредиенты / под ред. С.В. Резниченко, Ю.Л. Морозова. – М.: Техинформ МАИ, 2012. – 744 с.
2. Охотина Н.А. Сырье и материалы для резиновой промышленности: учебное пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. / Н.А. Охотина, А.Р. Курбангалеева, О.А. Панфилова.– Казань: Издательство Казанского национального исследовательского технологического университета, 2014.–112 с.
3. Шишкина Н.Н., Закирова Л.Ю., Самуилов Я.Д. Использование добавок на основе карбамида в резиновых смесях как агентов полифункционального действия // Каучук и резина. 2020. Т. 79. № 4. С. 198–202.
4. Пени В.С., Технология переработки синтетических каучуков, [пер. с англ.], М, 1964. – С. 138–223.

А.И. Нигматуллина, доц., канд. техн. наук;
С.И. Вольфсон, проф., д-р техн. наук, зав. кафедрой ХТПЭ
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

ТЕРМОПЛАСТИЧНЫЙ ВУЛКАНИЗАТ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА И ПОЛИПРОПИЛЕНА, СОДЕРЖАЩИЙ МОДИФИЦИРОВАННЫЙ МОНТМОРИЛЛОНИТ

В последнее время в ассортименте композиционных материалов имеет место тенденция к непрерывному и опережающему росту потребления термопластичных вулканизатов (ТПВ), получаемых высокоскоростным смешением эластомеров с пластиками и сочетающим свойства термопластов в процессе переработки и вулканизованных каучуков при эксплуатации. В последние годы повышенное внимание уделяется композиционным материалам, содержащим монтмориллонит (ММТ). Информации о влиянии частиц ММТ на физико-механические свойства ТПВ на основе бутадиен-стирольного каучука и полипропилена в литературе нами не обнаружено. Объектами исследования были термоэластопластичные композиции на основе бутадиен-стирольного каучука растворной полимеризации ДССК-2560 (ТУ2294-015-0014889-2012) и полипропилена 01030 «Бален» (ТУ 2211-074-05766563-2005) при их соотношении 70:30 и 50:50. Использовалась серная вулканизирующая система. В работе был использован наполнитель Cloisite 15A, модифицированный четвертичными аммониевыми солями монтмориллонит. Средний размер частиц 11,6 мкм, плотность 1660 кг/м³. наполнитель вводился в количестве 1, 3, 5, 7 масс.ч. Приготовление смесей проводили в одну стадию в смесительной камере пластикордера «Brabender». Уруго-прочностные свойства ТПВ были определены на разрывной машине Zwick Roel при комнатной температуре (23 ± 2 °С) и скорости движения зажимов 50 мм/мин.

Условия смешения полиолефина с эластомером наиболее благоприятны, если энтальпия смешения

$$\Delta H_c = V_c(\delta_1 - \delta_2)^2 \cdot \varphi_1 \cdot \varphi_2, \rightarrow 0 \text{ (возможно при } \delta_1 \rightarrow \delta_2),$$

где δ_1 и δ_2 – параметры растворимости смешиваемых компонентов, φ_1 и φ_2 – объемные доли компонентов. Из этого следует, что чем ближе значения параметров растворимости ($\delta_1 \rightarrow \delta_2$), тем лучше происходит смешение компонентов. Величина $(\delta_1 - \delta_2)^2 = \beta$ называется параметром совместимости, так как она указывает на сродство смешиваемых компонентов.

К наиболее важным характеристикам полипропилена и эластомера, которые влияют на физико-механические свойства получаемых композитов, относятся: критическое поверхностное натяжение $\gamma_{кр}$ (для ПП – 29 мН/м, ДССК – 33 мН/м), параметр растворимости δ (для полипропилена и бутадиен-стирольного каучука составляют $16,45 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$ и $17,2 \text{ (МДж/м}^3\text{)}^{1/2}$ соответственно), межфазное критическое поверхностное натяжение ($\Delta\gamma_{кр} = 4 \text{ мН/м}$), параметр совместимости β ($0,56 \text{ МДж/м}^3$) и работа адгезии ($W_a = 58 \text{ мН/м}$). Смесь ПП и ДССК относится к несовместимым полимерам, так как термодинамическая совместимость полимеров характеризуется величиной $\beta \leq 0,5 \text{ МДж/м}^3$. В настоящее время принято рассматривать так называемую технологическую совместимость, под которой понимается способность смешанной полимерной композиции в процессе эксплуатации практически сохранять свои свойства, несмотря на медленно протекающее разделение фаз. В работах [2, 3] на ряде примеров было показано, что несмотря на несовместимость используемых полимеров, отсутствует полное разделение системы на две фазы и имеет место наличие определенного взаимодействия между компонентами. По всей видимости вулканизация эластомера фиксирует определяемую термодинамическую несовместимость и таким образом затрудняет дальнейшее протекание процессов фазового разделения. В связи с этим образуются дисперсии микрогелевых частиц сшитого каучука в непрерывной фазе термопласта.

Установлено, что при выборе пары каучук-пластик физико-механические свойства ТПВ определяются четырьмя взаимосвязанными характеристиками исходных компонентов:

- степенью кристалличности термопласта W ;
- критическим поверхностным натяжением Y ;
- молекулярной массой между узлами, образованными перепутанными макромолекулами каучука M_c ;
- прочностью термопласта.

С повышением способности термопласта к кристаллизации физико-механические свойства ТПВ усиливаются. Считается, что кристаллиты термопластов в ТПВ выполняют функцию эффективного наполнителя. ТПВ с высокими физико-механическими свойствами получаются только из смесей эластомер-полиолефин, характеризующихся близкими критическими поверхностными натяжениями. Чем меньше разница между межфазным натяжением каучука и термопласта при комнатной температуре, тем выше степень диспергирования полимеров в композиции и, следовательно, физико-механические показатели ТПВ. Межфазное натяжение между расплавами полипропилена и

бутадиен-стирольного каучука приблизительно определяется разницей двух значений критического поверхностного натяжения, характерных для этих двух полимеров. Межфазное натяжение является параметром, определяющим размер частиц одной из жидкостей (эластомера), распределенных в другой непрерывной жидкости (полипропилене). Таким образом, чем ниже значение разницы $\Delta\gamma_{кр}$, тем меньше должны быть частицы одного расплавленного полимера, диспергированного в другом расплавленном полимере. Небольшое несоответствие значений поверхностной энергии является показателем хорошей смачиваемости, хорошей межфазной адгезии и повышенной способности полимера диффундировать через границу раздела фаз. Работу адгезии расплавленного ПП и ДССК рассчитывают по формуле:

$$W_a = \gamma_{ПП} + \gamma_{ДССК} - \gamma_{ПП-ДССК},$$

где W_a – работа адгезии, мН/м; $\gamma_{ПП}$ – поверхностное натяжение ПП на границе с воздухом, мН/м; $\gamma_{ДССК}$ – поверхностное натяжение ДССК на границе с воздухом, мН/м; $\gamma_{ПП-ДССК}$ – поверхностное натяжение на поверхности раздела полиолефин-эластомер, мН/м.

Из уравнения следует, что W_a тем выше, чем больше значение $\gamma_{ПП}$ и $\gamma_{ДССК}$ и тем ниже $\gamma_{ПП-ДССК}$.

Был определен порядок введения монтмориллонита в ТПВ, а именно, наилучшие свойства композиционного материала достигаются при ведении монтмориллонита в каучук. Разработанные композиты, содержащие 1-3 мас.ч. ММТ Cloisite 15А, характеризуются по сравнению с ненаполненным ТПВ, существенным улучшением комплекса свойств, а именно увеличиваются физико-механические характеристики: величина модуля упругости возрастает в 1,32-1,4 раза, прочность при разрыве – 1,18-1,21 раза и величина относительного удлинения при разрыве – 1,12-1,19 раза; повышается термостабильность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфсон С.И. Динамически вулканизированные термоэластопласты: получение, переработка, свойства. Наука, М., 2004. – 173 с.
2. Вольфсон С.И. Получение и свойства динамически вулканизированных термоэластопластичных материалов: Учебное пособие/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина// Изд-во КНИТУ, Казань, 2012 – 84 с.
3. Вольфсон С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные монтмориллонитом/ С.И. Вольфсон, Н.А. Охотина, А.И. Нигматуллина, Р.К. Сабиров, В.В. Власов, Л.В. Трофимов// Каучук и резина. – 2010. – №3. С.11–14.

В.Н. Алейникова, науч. сотр.;
Ю.Г. Янута, канд. техн. наук, зав. лабораторией
(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск);
Ю.А. Климош, канд. техн. наук, декан факультета ХТиТ
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ БОТАНИЧЕСКОГО И ГРУППОВОГО СОСТАВА ТОРФА НА РАЗЖИЖАЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ ТОРФОЩЕЛОЧНЫХ РЕАГЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Геологические запасы торфа в Республике Беларусь оцениваются на уровне более 4,0 млрд. т, а ежегодный объем добычи составляет около 1,7 млн. т. Подавляющее количество добываемого торфа используется в качестве твердого горючего ископаемого, что не раскрывает заложенный в данном сырье потенциал. Следует констатировать, что в последние годы доля нетопливного использования торфа увеличивается, и на 2021 год превышает 10 %. Одним из таких направлений может стать производство гуматных реагентов для регулирования свойств глинистых технологических дисперсий: буровых растворов, а также шликеров, применяемых в производстве керамических изделий.

Важной операцией при изготовлении керамических изделий является формование. Формуют изделия из порошкообразных, пластических и жидких (шликер) керамических масс. В зависимости от способа изготовления влажность сырьевых смесей колеблется в широких пределах от 2 до 60 % [1]. Важной задачей в производстве керамических изделий, изготавливаемых методом литья, является снижение энергозатрат на обезвоживание шликеров, достигаемое путем максимального снижения их влажности при достаточной текучести. Для этого используют различные разжижающие добавки, среди которых известно применение гуматов натрия [2]. Анализ литературы [3] показал, что отсутствуют требования к торфу как сырью для производства щелочных реагентов. В настоящее время в зависимости от ботанического состава, степени разложения, условий торфонакопления и других характеристик различают более 100 разновидностей торфа [4]. Изменение состава и свойств торфа закономерно приводит к изменению свойств продуктов на его основе.

Остатки растений-торфообразователей дают возможность отмечать виды торфа разных месторождений. Поэтому ботанический состав торфа является его важной характеристикой. Кроме классификации торфа по ботаническому составу, существует деление на группы его

органической массы [4,5]: вещества, извлекаемые органическими растворителями (битумы торфа); вещества, извлекаемые из торфа холодной и горячей водой, а также растворяющиеся в воде после гидролиза в присутствии минеральных кислот; гуминовые вещества, извлекаемые из торфа раствором щелочи; трудногидролизуемые вещества; негидролизуемые вещества (лигнин).

Основным действующим компонентом торфощелочных реагентов являются гуминовые вещества. Существует несколько представлений о механизме взаимодействия гуматных реагентов с глинистыми минералами. За счет сочетания гидрофобных и гидрофильных участков в макромолекулах гуминовых веществ, водорастворимые гуматы щелочных металлов могут проявлять свойства анионных поверхностно-активных веществ [6]. Взаимодействие глинистых минералов с гуминовыми веществами осуществляется за счет химических, физико-химических и физических сил. Разжижающее действие зависит не только от наличия и благоприятного расположения функциональных групп и структурных элементов в макромолекуле гуминовых веществ, но и от размера и конфигурации последней [7].

Целью исследований является изучение разжижающей способности торфощелочных реагентов в зависимости от характеристик торфяного сырья. В качестве сырья использованы два образца торфа, относящихся к разным типам: верховой и низинный. Степень разложения и ботанический состав исследуемых образцов определяли оптическим методом (по ГОСТ 28245-89). Групповой состав торфа осуществляли по методике Инсторфа [8]. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Ботанический и групповой состав образцов торфа

Тип пробы	Место-рождение	Степень разложения, %	Бот. состав, %	Групповой состав, %
Верховой торф	«Туршевка-Чертово»	38	Пушица – 70; кора и древесина сосны – 25; хитин – 5	Битумы – 9,9; ЛГ – 8,4; ГК – 48,8; ФК – 12,7; ТГ – 6,3; НГ – 13,9
Низинный торф	«Эсмановский мох»	25	Береза – 5; тростник – 15; вахта – 10; осоки – 60; сф. мхи – 10	Битумы – 7,2; ЛГ – 14,1; ГК – 37,8; ФК – 17,3; ТГ – 6,7; НГ – 16,9

Примечание. ЛГ – водорастворимые и легкогидролизуемые вещества, ГК – гуминовые кислоты, ФК – фульвовые кислоты, ТГ – трудногидролизуемые вещества, НГ – негидролизуемый остаток.

На основании результатов ботанического состава и группового анализа органической части торфа можно констатировать, что выбранные образцы отличаются между собой степенью разложения, ботаническим и групповым составом. Так, в верховом сосново-пушицевом торфе отмечается более высокое содержание битумов, гуминовых кислот и негидролизуемого остатка по сравнению с низинным осоковым торфом, при этом содержание легкогидролизующихся веществ и фульвовых кислот в нем ниже.

Из данных образцов торфа были получены торфощелочные реагенты для регулирования реологических свойств шликера. Их получали путем обработки торфа концентрированным (42 %) раствором NaOH при массовом соотношении торф (на сухое вещество) : щелочь 5 : 1. Торф имеет в своем составе большое количество крупных остатков, в связи с чем, торфяное сырье для приготовления щелочных реагентов предварительно измельчали до размера частиц менее 0,5 мм.

Испытания полученных реагентов проводили по стандартным методикам, принятым в керамической отрасли. Торфощелочной реагент вводили в сочетании добавок дефлокулянтов, взамен углещелочного реагента натриевого (ТУ У 26.8-23690792-002:2006) (УЩР), применяемого в производстве санитарных керамических изделий. Суммарное содержание добавок варьировалось от 0,4 до 0,7 %. Влажность шликера составляла 30 – 33 %. Результаты испытаний представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Данные о лабораторном тестировании разжижителей

Индекс шликера	Плотность, г/см ³	Текучесть (T ₁), с	Коэффициент загустеваемости	Скорость набора черепка, г/см ² ·мин
1-УЩР-1	1,703	23	1,7	0,36
1-УЩР-2	1,705	24	1,8	0,28
1-УЩР-3	1,708	26	1,8	0,27
2-ТЩР-Н1	1,702	37	-	-
2-ТЩР-Н2	1,710	40	-	-
2-ТЩР-Н3	1,704	26	1,9	0,28
2-ТЩР-Н4	1,702	28	2,0	0,27
3-ТЩР-В1	1,708	38	-	-
3-ТЩР-В2	1,702	26	1,8	0,3
3-ТЩР-В3	1,697	27	1,8	0,3
3-ТЩР-В4	1,702	29	2,0	0,24

В результате проведенных исследований установлено, что в составах шликера образцы торфощелочных реагентов ведут себя аналогично углещелочному реагенту, применяемому в составе комбинации дефлокулянтов в заводских рецептурах керамических шликеров. Тем не менее, при прочих равных условиях, предпочтение можно отдать образцу торфощелочных реагентов из верхового сосново-пушицевого

торфа. Его более высокие разжижающие способности можно объяснить большим содержанием гуминовых веществ в исходном торфе, из которого он был получен, по сравнению с низинным осоковым торфом.

Работа выполнена при финансовой поддержке БРФФИ, проект № X21M-083.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. М.: ООО «РИФ «Стройматериалы», 2003. – 496 с.
2. Мошняков М.Г., Орлова Т.А. Реология и исследование текучести глин российских месторождений для производства керамики // Вестн. Самар. Гос. Техн. Ун-та. Сер. Технические науки. 2016. – №4. С. 147–156.
3. Гаврильчик А.П., Лис Л.С, Кунцевич В.Б., Макаренко Т.И., Осипов А.В. О новых направлениях использования торфяного фонда Республики Беларусь // Проблемы природопользования: итоги и перспективы: материалы международной научной конференции к 80-летию Института природопользования, Минск, 21–23 ноября 2012 г. / Институт природопользования НАН Беларуси. Минск, 2012. С. 21–25.
4. Физика и химия торфа: учеб. пособие для вузов / И.И. Лиштван [и др.]. М.: Недра, 1989. – 304 с.
5. Раковский В.Е., Пигулевская Л.В. Химия и генезис торфа. М.: Недра, 1978. 31 с.
6. Хилько С.Л., Ковтун А.И., Файнерман В.Б., Рыбаченко В.И. Адсорбционные и реологические характеристики солей гуминовых кислот на границе раздела жидкость-газ// Коллоидный журнал. 2010. – Том 72, – № 5. – С. 851–859.
7. Краснов К.С. Молекулы и химическая связь. М.: Высшая школа, 1984. – 295 с.
8. Лиштван И.И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.

Р.М. Зиятдинова, асп.; А.А. Лещёва, магистрант;
А.А. Князев, доц., д-р хим. наук;
Ю.Г. Галяметдинов, зав. кафедрой ФКХ, д-р хим. наук
(КНИТУ, г. Казань, Российская Федерация)

ТЕРМОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНТНАЯ ПЛЁНКА НА ОСНОВЕ АНИЗОМЕТРИЧНОГО В-ДИКЕТОНАТНОГО КОМПЛЕКСА Eu(III) С ТЕРПИРИДИНОМ

В последние десятилетия точное измерение температуры становится ключевой проблемой во многих областях науки и техники, таких как микроэлектроника, микрофлюидика, микрооптика, фотоника и наномедицина [1]. Традиционные термометры уже больше не могут отвечать требованиям измерения температуры в нано- и микромасштабе. Среди бесконтактных методов измерения люминесцентная термометрия представляет огромный интерес у исследователей всего мира благодаря ряду преимуществ перед традиционными термометрами, такими как быстрый отклик, высокая чувствительность, превосходное пространственное и временное разрешение, а также применимость её в агрессивных средах и высоких электромагнитных полях. Принцип действия люминесцентных термометров основан на измерении параметров люминесценции (время затухания, интенсивность люминесценции) под действием температуры [1]. В качестве люминофоров могут быть использованы классы соединений различной природы (неорганические, органические, гибридные), выступающие в качестве чувствительных элементов для люминесцентных сенсоров температуры. Но ввиду их существенных недостатков, наиболее подходящими являются комплексы лантаноидов(III), которые открывают возможность проведения бесконтактного измерения трехмерного распределения локальной температуры, обладают интенсивной люминесценцией, высокой чувствительностью к температуре и позволяют быстро считывать сигнал [1]. Наиболее популярными в люминесцентной термометрии являются ионы Eu(III) , поскольку они демонстрируют очень узкие полосы излучения, расположенные в красной области видимого спектра, высокий квантовый выход, большой Стоксов сдвиг и длительное время жизни возбужденных состояний.

Основным ограничением существующих термосенсоров на основе комплексов лантаноидов(III) является низкая фотостабильность и кристаллизуемость, затрудняющие получение пленочных материалов [1]. Поэтому получение новых фото- и термостабильных материалов,

обладающих эффективными оптическими характеристиками и высокой чувствительностью к температуре, является актуальной задачей. В работе предлагается подход к решению описанных проблем, основанный на синтезе анизометричного комплекса лантаноида, который по сравнению с известными соединениями, имеет низкую температуру размягчения, является фото- и термостабильным и способен образовывать оптически прозрачные пленочные материалы [1]. Таким образом, предлагаемый термочувствительный материал выгодно отличается от существующих аналогов тем, что обладает перспективными оптическими и эксплуатационными свойствами и тем самым имеет реальную перспективу практического применения для измерения и контроля температуры химических процессов, узлов и агрегатов технологического оборудования и т.д.

В работе синтезирован новый анизометричный комплекс $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{terpy}$ (рис. 1) и на его основе, путем стеклования из расплава порошка комплекса между двумя кварцевыми подложками, получена застеклованная пленка. Пленка является термостабильной и выдерживает многократные циклы нагрева и охлаждения.

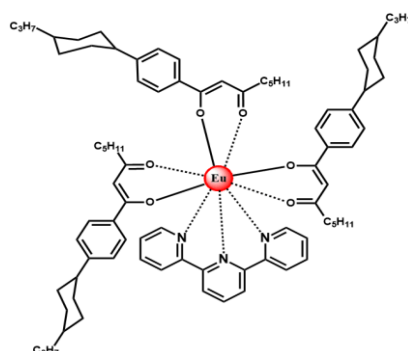


Рисунок 1 – Структурная формула комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{terpy}$

Из-за сильной поглощательной способности пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{terpy}$ в области 200-400 нм удалось зарегистрировать только длинноволновое крыло на спектре поглощения (рис. 2а).

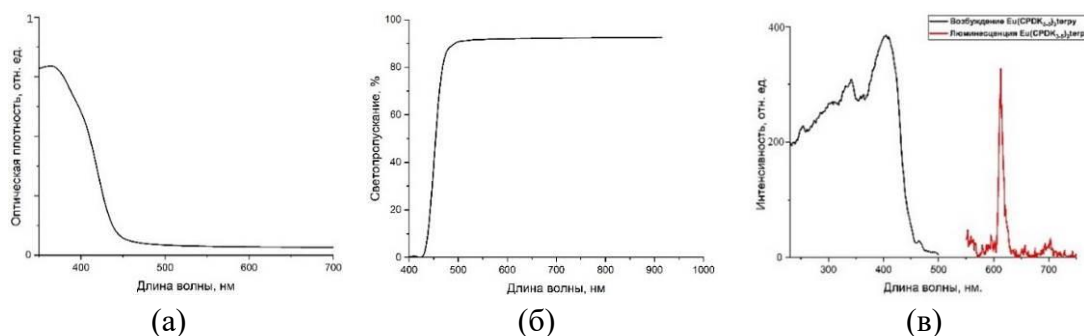


Рисунок 2 – Спектры поглощения (а), светопропускания (б) и люминесценции (в) пленки комплекса $\text{Eu}(\text{CPDK}_{3.5})_3\text{terpy}$

Подобное смещение в длинноволновую область описано ранее в работе [1] для застеклованной пленки близкого по структуре комплекса Tb(CPDK₃₋₇)₃Phen и связано с образованием агрегатов молекул комплекса. Полученный материал обладает высокой светопропускающей способностью (более 90%) во всем видимом и ближнем инфракрасном диапазоне длин волн (450 – 800 нм) и эффективно поглощает свет в УФ области (рис. 2б).

Спектр возбуждения пленки комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy (при регистрации на длине волны излучения 612 нм) состоит из широкой полосы с максимумом на 398 нм (рис. 2в). Эта полоса соответствует синглет-синглетным переходам в лигандах и указывает на координацию иона Eu(III) к лигандам. Возбуждение иона Eu(III) происходит благодаря внутримолекулярному переносу энергии. Отсутствие в спектре люминесценции пленок (рис. 2в) лигандных полос свидетельствует об эффективности переноса энергии от лигандов к иону Eu(III).

Из литературных данных известно, что интенсивность люминесценции термочувствительных пленок существенно зависит от характеристик образца и при каких условиях проводились измерения [1]. Время жизни, в отличие от интенсивности люминесценции, не зависит от условий измерения и коэффициента деградации и поэтому может использоваться для более надежного и точного определения температуры. На рисунке 3 показана температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени затухания люминесценции ионов Eu(III) на длине волны 612 нм от температуры для пленки Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy. Из рисунка 3 видно, что с увеличением температуры от 25 до 90 °С происходит существенное изменение, проявляющееся в уменьшении средней интенсивности люминесценции и времени затухания в 7 и 12 раз, соответственно. Установлено, что застеклованная пленка на основе комплекса Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy характеризуется средней температурной чувствительностью -5.5 мкс/К.

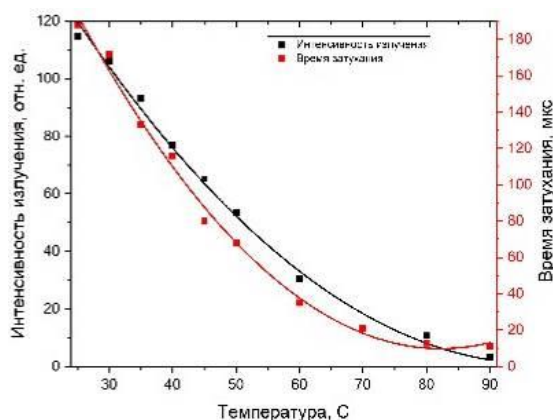


Рисунок 3 – Температурная зависимость интенсивности люминесценции и времени затухания на 612 нм для застеклованной пленки Eu(CPDK₃₋₅)₃terpy

Таким образом, показано, что данная термочувствительная пленка по ряду показателей, а именно, оптическое качество, ширина полосы поглощения выгодно отличается от большинства пленочных материалов на основе β -дикетонатных комплексов лантаноидов(III), поскольку характеризуется высокой прозрачностью в видимом диапазоне, обладает способностью эффективно преобразовывать световую энергию в области 280-415 нм в интенсивную монохроматическую люминесценцию ионов Eu(III) и не разрушается под действием УФ-излучения. Пленочный материал проявляет высокую чувствительность люминесцентных свойств к температуре и способен обратимо изменять интенсивность и время затухания люминесценции ионов Eu(III) в широком диапазоне температур, что является перспективным для использования в качестве высокочувствительных материалов люминесцентных термосенсоров.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ,
грант № 20-73-10091.*

ЛИТЕРАТУРА

1. Lapaev D.V., Nikiforov V.G., Lobkov V.S., Galyametdinov Y.G., Knyazev A.A. A new strategy to design photostable luminescent materials based on lanthanide(III) β -diketonate complexes for advanced photonic applications. *Optics and Spectroscopy*. – 2019. – V. 126. – № 1. – P. 34–40.

УДК 544.52

Р.Р. Шамилов, доц., канд. хим. наук; З.М. Музипов, студ.;
Ю.Г. Галяметдинов, зав. кафедрой, д-р хим. наук (КНИТУ, Казань)

ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ g-C₃N₄ СТРУКТУР ДИСПЕРГИРОВАННЫХ НЕОНОЛОМ АФ 9-12

В последнее время значительно возрос интерес к фотокатализаторам на основе нитрида углерода с графитоподобной слоистой структурой (g-C₃N₄). Данные фотокатализаторы простые в изготовлении, экологически безопасны и могут работать под действием видимого (солнечного света). Под действием света они способны расщепить воду на водород и кислород, разлагать органические загрязнители, восстанавливать углекислый газ до органических соединений. С целью управления фотокаталитических свойств проводят модификацию структуры и поверхности данных материалов, например, путем создания гетероструктур, допирования различных ионов, созданием пористых структур и диспергированием конечного продукта (расщеплением) на малые слои [1].

Нами были получены структуры типа $g-C_3N_4$ методом термического разложения меламина при $550^\circ C$ в течение 3 часа в среде аргона. Данным структурам характерны поглощение в широкой области УФ и видимого света, с постепенным снижением интенсивности поглощения в длинноволновой области (рис. 1а). Ширина запрещенной зоны, определенный методом Тауца составил 2,5 эВ.

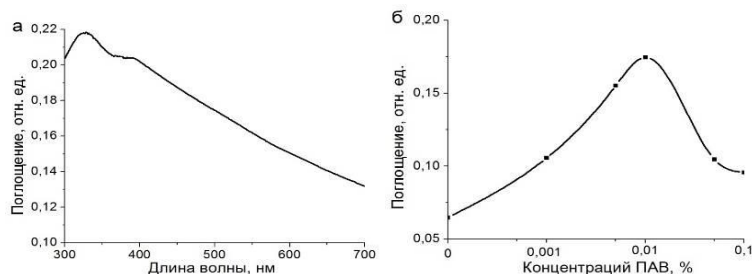


Рисунок 1 – а) Спектр поглощения образца $g-C_3N_4$, б) Интенсивность поглощения света при 500 нм дисперсий $g-C_3N_4$ в растворе неонола АФ 9-12 разной концентрации после 1 часа

ИК спектрах образца обнаруживаются интенсивные пики от 1247 до 1636 см^{-1} для C-N и C=N групп, широкий интенсивный пик при 3168 см^{-1} для N-N групп, а также триазолового кольца на 810 см^{-1} . Данные материалы в воде не растворяются и их фотокаталитические свойства значительной степени зависят от их удельной поверхности. С целью повышения степени диспергирования структур $g-C_3N_4$ в воде проводили УЗ обработку в присутствии неионогенного ПАВ неонол АФ 9-12 разной концентрации в (пределах 0-0,1%). Установлено, что наибольшая коллоидная стабильность раствора (после 1 часа покоя) достигается при концентрации ПАВ 0,01% (рис. 1б).

Фотокаталитические свойства структур $g-C_3N_4$ изучены на примере разложения родамина С при облучении светом с длиной волны 450 нм при температуре $25^\circ C$. Контроль процесса фоторазложения проводилась путем отбора проб через определенные промежутки времени от начала реакции и исследования смеси спектрофотометрическим методом (рис. 2а). Определено, что в присутствии катализатора скорость разложения красителя значительно возрастает (Рис. 2б). При этом диспергирование с помощью неонола АФ 9-12 (0,01%) дополнительно улучшает фотокаталитические свойства $g-C_3N_4$ структур. Установлена оптимальная концентрация фотокатализатора, соответствующая 0,033% массе реакционной смеси для достижения наибольшей скорости разложения (рис. 2в). При увеличении количества катализатора снижается его эффективность ввиду возрастания коагуляции его дисперсных частиц. Известно, что фотокаталитическая эффективность полупроводниковых катализаторов значительной степени зависит от количества носителей заряда участвующих в этом процессе. Для эффективного захвата носителей заряда (электронов и дырок) зачастую создают гибридные фотокатализатора. Одним из этих способов является осаждение в

качестве сокатализатора платиновых наночастиц на поверхности основного катализатора.

Нами были исследованы фотокаталитическая активность $g\text{-C}_3\text{N}_4$ структур с разным массовым содержанием платины осажденная из раствора платинохлористоводородной кислоты в процессе фотокатализа (рис. 2г).

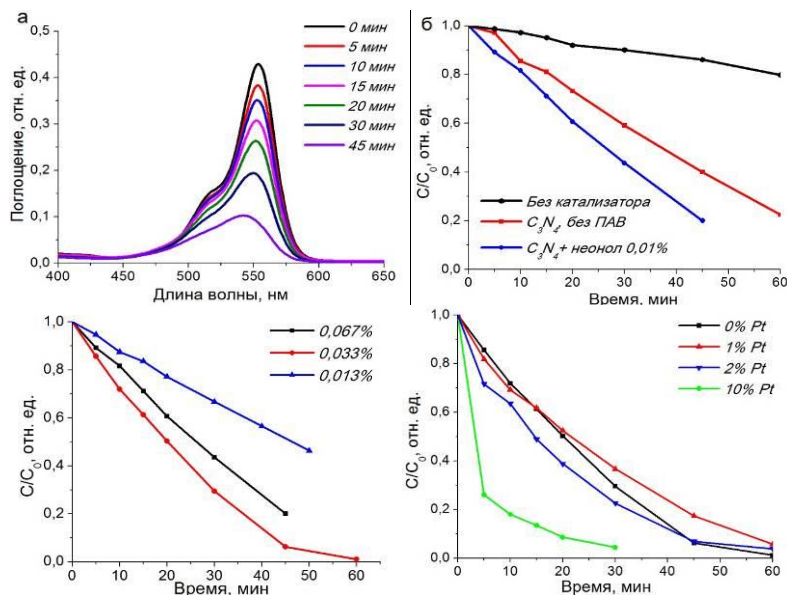


Рисунок 1 – а) Спектры поглощения реакционной смеси от времени облучения, б - кинетические кривые разложения родамина С, б) кинетические кривые разложения при разном массовом содержании фотокатализатора в смеси. б - кинетические кривые разложения в присутствии сокатализатора – платины различной массы относительно массы $g\text{-C}_3\text{N}_4$

Определено, что улучшение фотокаталитических свойств $g\text{-C}_3\text{N}_4$ структур становится возможным при содержании металла от 2% относительно массы основного катализатора и достигая существенных значений при 10%-м содержании.

Исследование выполнено за счет гранта РФФИ (проект № 20-73-10091)

ЛИТЕРАТУРА

1. Wen J, Xie J, Chen X., Li X. // Applied surface science. 2017. Т. – 391. С.72–123.

П.Я. Вайцяховіч, праф., д-р тэхн. навук;
В.І. Казлоўскі, ст. выкл., канд. тэхн. навук
(БГТУ, г. Минск)

СПЕЦЫФІКА МЕТАДЫЧНЫХ ПРЫЁМАЎ ПРЫ ПАДРЫХТОЎЦЫ ДА ВЫДАННЯ ДАПАМОЖНІКА ДЛЯ КУРСАВОГО ПРАЕКТАВАННЯ

Курсавы праект па дысцыпліне “Машыны і апараты хімічных вытворчасцей” з’яўляецца заключным ва ўсёй інжынернай падрыхтоўцы і адначасова сваёасаблівай рэпетыцыяй для дыпломнага праектавання. Праходзіў час, змяняліся выкладчыкі, але годнага метадычнага дапаможніка для яго выканання на кафедры так і не з’явілася. Таму асноўная мэта аўтараў гэтага паведамлення якраз і заключалася ў стварэнні такога дапаможніка.

Задачы, якія вырашаліся на стадыі яго падрыхтоўкі:

- распрацоўка дэталёвай структуры;
- уключэнне ў тэматыку аб’ектаў, непасрэдна звязаных з хіміка-тэхналагічным комплексам нашай краіны;
- індывідуалізацыя заданняў шляхам шматварыянтнасці па кожнай тэме;
- выключэнне дубліравання з курсавым праектам па дысцыпліне “Працэсы і апараты хімічнай тэхналогіі”.

Спецыфіка метадычнага падыходу пры складанні дапаможніка заключалася ў тым, што на першым этапе прыводзіліся актуальныя звесткі аб структуры праекта, нападуненні яго асноўных раздзелаў. Новым для курсавога праекта і абагульняючым прыёмам можна лічыць паяўленне ў першым раздзеле такіх падраздзелаў, як “Тэарэтычныя асновы тэхналагічнага працэса” і “Агульны падыход да разліку тэхналагічных параметраў машын і апаратаў”. Але ўжо тут з’явіліся прыкметы індывідуалізацыі, якія праявіліся ў розным падыходзе да трываласнага разліку ў машынах (валы, восі) і статычных зварных апаратах (абечайкі, днішчы, апоры).

Канчаткова і яскрава індывідуалізацыя паказана ў другім раздзеле, дзе прыведзены заданні па 62 тэмах курсавых праектаў (гл. рыс. 1). У кожным заданні указаны зыходныя даныя для разліку, адзначана што канкрэтна разлічваць і што чарціць у графічнай частцы праекта. Больш таго, па кожнай тэме ў выглядзе табліцы прадстаўлена па 10 значэнняў аднаго з зыходных параметраў (пераважна прадукцыйнасці). Узор такога задання паказаны на асобным лісце. Разам з зыходнымі данымі тут прыводзіцца спрошчаная схема аб’екта курсавога праектавання,

што спрашчае яго ідэнтыфікацыю пры пошуку па крыніцах інфармацыі.

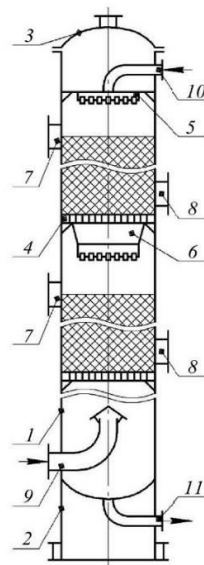
Тэма 21: Разлік і канструяванне насаднага абсорбера для ачысткі канверсаванага газу ад двувокісу вугляроду (рыс 3.21).

Зыходныя дадзеныя: прадукцыйнасць па газу Q , м³/гадз (табліца 3.21), склад канверсаванага газу Н₂ – 62%; N₂ – 20%; СО₂ – 18%, тэмпература – 50 °С, ціск – 2,6 МПа, насадка Мелапак. Абсарбент – 20%-ны водны раствор монаэтаналаміна (МЭА), ступень карбанацыі роўна – 1, рэшткавае ўтрыманне СО₂ у канверсаваным газе 0,01% [9;10;25].

Эксплуатацыйны разлік: расход абсарбента, хуткасць газу, дыяметр абсорбера, аб'ём і колькасць секцый насадкі, вышыня апарата, дыяметры штуцэраў, размеры прылад для размеркавання вадкасці, гідраўлічнае супраціўленне абсорбера.

Трываласны разлік: корпус, накрыўкі, флянцы, апоры, прылады для размеркавання (перарамеркавання) вадкасці, апорныя рашоткі.

Графічная частка: зборачны чарцёж абсорбера, зборачны чарцёж размеркавальнай (перарамеркавальнай) прылады, чарцяжы яе дэталей.



- 1 – корпус; 2 – апора; 3 – крышка; 4 – апорная рашотка; 5 – размеркавальная прылада;
- 6 – перарамеркавальная прылада; 7 – штуцэр для засыпкі насадкі; 8 – штуцэр для выгрузкі насадкі;
- 9 – патрубак для падачы газу; 10, 11 – патрубак для падачы і адводу вадкасці

Рыс. 3.21 – Насадачны абсорбер для ачысткі канверсаванага газу ад двувокісу вугляроду

Табліца 3.21 – Значэнне прадукцыйнасці

№	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Q , м ³ /гадз	2680	3110	3530	3870	4260	4870	5630	6540	7210	7920

Рысунак 1 – Прыклад тэматыкі курсавога праекта

Такім чынам, выкарыстаннем такога прыёму як варыятыўнасць мы яшчэ больш узмацняем індывідуалізацыю курсавых праектаў.

У трэцяй заключнай часцы дапаможніка мы зноў звяртаемся да абагульнення, праўда, з невялікай доляй індывідуалізацыі (машына ці апарат). Тут прыводзяцца прыклады разліку на трываласць вузлоў і дэталей машын і апаратаў. Любы разлік на трываласць пачынаецца з выбару канструкцыйных матэрыялаў і дапушчальных напружанняў пры розных відах нагружэнняў. Для абсталявання, якое працуе ў інертным асяроддзі, задача выбару матэрыялу не вельмі складаная. Найбольш распаўсюджанымі матэрыяламі з'яўляюцца сталі: Зсп(пс); 20; 35; 45; 40Х. Дапушчальныя напружання для іх пры розных нагружэннях прыведзены ў спецыяльнай літаратуры.

Значна складней выбар матэрыялу пры высокаагрэсіўным асяроддзі, якім адрозніваюцца хімічныя прадпрыемствы. Гэта, у першую

чаргу, моцныя кіслоты, едкія шчолачы, растворы солей. Каразійная ўстойлівасць матэрыялаў залежыць ад хімічнага складу агрэсіўнага рэчава, яго канцэнтрацыі, тэмпературы працэса. Рэкамендацыі па выбару канструкцыйных матэрыялаў для кожнага рэчава прыведзены ў спецыяльнай літаратуры.

Аднак пры выкананні студэнцкіх курсавых праектаў для найбольш распаўсюджаных рэчаваў можна знайсці нейкі абагульнены падыход. Так, самай распаўсюджанай і ўнівесальнай для большасці рэчаваў з'яўляецца высакалегіраваная сталь 08X18H10T. Для менш агрэсіўных можна выкарыстоўваць сталі з меншай колькасцю легіраваных элементаў: 08X13, 08X17T і наадварот, для высокаагрэсіўных – сталь 08X17H13M2T і сплаў 03X23H28M3Д3T. Дапушчальныя напружанні для ўказаных сталей разлічваюцца па мяжы трываласці σ_v з улікам каэфіцыентаў запасу. Спецыфічнымі ўмовама для работы абсталявання з'яўляецца высокая абразіўнасць і тэмпература асяроддзя. У абразіўным асяроддзе ўстойліва працуюць марганцовістыя сталі 65Г, 110Г13Л, высокахромісты чыгун ІЧХ і карбіды металаў: SiC; WC; VC. Высокія тэмпературы (1000-1200 °С) вытрымліваюць сплавы з вялікай колькасцю легіравальных элементаў: ХН78Т і ХН60Ю.

Такім чынам, выкарыстанне прынцыпаў абагульнення і індывідуалізацыі дазволіла распрацаваць і падрыхтаваць да выдання шматварыянтны метадычны дамаможнік для выканання курсавога праекта па дысцыпліне “Машыны і апараты хімічных вытворчасцей”. Ён паспяхова прайшоў апрабаванне на працягу некалькі гадоў і падцвердзіў сваю годнасць і эфектыўнасць.

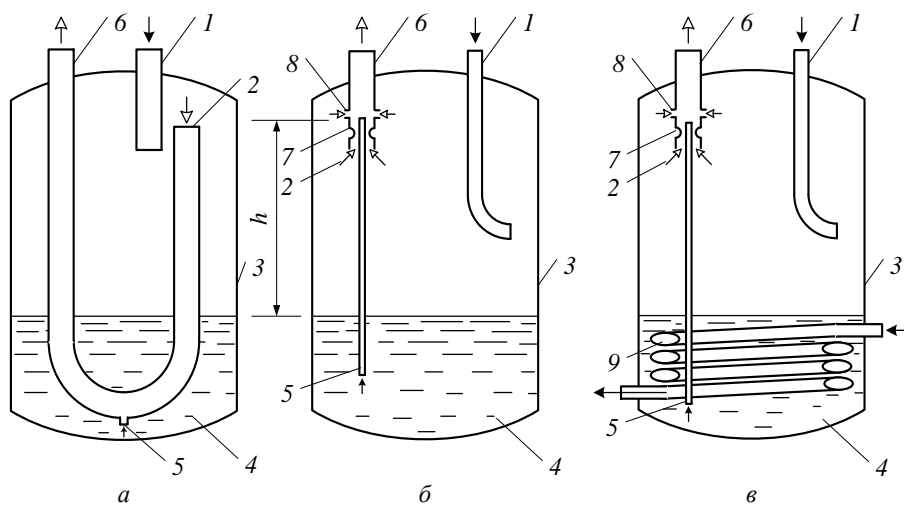
ЛІТАРАТУРА

1. Тимонин А.С. Машины и аппараты химических производств. – Калуга: Н. Бочкаревой, 2008. – 872 с.
2. Лацинский А.А. Основы конструирования и расчета химической аппаратуры: справочник / А.А. Лацинский, А.Р. Толчинский. – М.: Альянс, 2008. – 752 с.

МЕТОДИКА РАСЧЕТА ОТДЕЛИТЕЛЯ ЖИДКОСТИ ХОЛОДИЛЬНЫХ МАШИН

Отделители жидкости предназначены для предотвращения попадания жидкого хладагента в компрессор при переходных режимах работы холодильной машины: оттаивание, отключение компрессора, изменение условий внешней среды и т.п. На данных режимах работы смесь хладагента и масла собирается внутри корпуса отделителя. Затем хладагент должен испариться, а масло, захватываемое потоком пара, поступает в компрессор холодильной машины. Основная задача, решаемая с помощью отделителя, дозированное поступление жидкого хладагента и масла в компрессор. Попадание жидкости в компрессор может приводить к гидравлическому удару и его разрушению. Включение отделителя жидкости в состав холодильной машины повышает надежность ее работы.

Рассмотрим альтернативные конструкции отделителей жидкости, которые представлены на рисунке 1.



a – базовый; *б* – с эжектором; *в* – встроенным теплообменником
 1 – вход парожидкостной смеси; 2 – вход сухого пара хладагента;
 3 – корпус; 4 – смесь масла и жидкого хладагента; 5 – вход жидкости; 6 – выход
 пара; 7 – эжектор; 8 – уравнильные отверстия;
 9 – теплообменник

Рисунок 1 – Отделитель жидкости

Простейшая конструкция отделителя показана на рисунке 1 *a*. Влажный пар хладагента, содержащий масло, поступают через входной патрубок 1. За счет резкого изменения скорости потока на выходе из

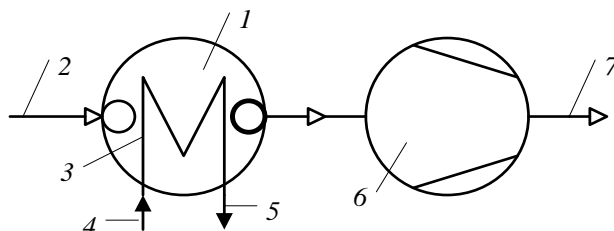
патрубка в резервуаре капли жидкого хладагента и масла осаждаются в нижней части корпуса 3. Возвращение паров в компрессор обеспечивается посредством установки специальной U-образной трубки 2 с отверстием 5 в нижней части. При этом конструкция этого патрубка такова, что сухой пар хладагента забирается из верхней части отделителя жидкости, а масло поступает через отверстие 5, захватывается потоком пара и паромасляная смесь направляется в компрессор. При проектировании данного отделителя жидкости на основе эмпирических данных рассчитывается допустимая максимальная скорость в поперечном сечении, на основе которой рассчитывается минимальный диаметр корпуса. Рекомендуются поддерживать отношение длины сосуда к диаметру от 3 до 5 [1]. Недостатком данной конструкции является то, что она не гарантирует исключения попадания жидкости в компрессор и не позволяет дозировать возврат масла.

В работе [2] предлагается использовать модернизированную конструкцию отделителя с эжектором. Рабочий поток пара с массовым расходом G_p засасывается через кольцевой зазор (сопло) между корпусом эжектора 7 и трубкой нагнетаемой жидкости и масла 5 с расходом G_n . Уравнительные отверстия 8 диаметром d_y позволяют уменьшить расход пара через сопло, а, следовательно, и расход возврата жидкости и масла. Общий поток $G = G_p + G_n$ поступает на вход компрессора. Такая конструкция обеспечивает нормальную циркуляцию масла в холодильной машине, но не исключает попадание избыточной жидкости в компрессор. Метод предварительного расчета оценки коэффициента инжекции и сухости пара на выходе для таких отделителей отсутствует. В настоящей работе представлена разработанная приближенная методика поверочного расчета этих параметров.

Сущность методики расчета эжектора отделителя заключается в следующем. Вначале задаются исходные режимные и конструктивные параметры. Режимные параметры включают расход двухфазного потока на входе в отделитель, температуру и его физические свойства (плотность и вязкость). Конструктивные параметры задаются для трубки нагнетания жидкости 5 и эжектора 7 с соплом в виде кольцевого канала. Для эжектора задаем толщину кольцевого зазора сопла, диаметр участка канала смешения газового и жидкого потоков, число и диаметр уравнительных отверстий. Затем рассчитываются площади сечения для прохода нагнетаемой жидкости, участка смешения потоков и уравнительных отверстий. Коэффициенты скорости сопла и камеры смешения соответственно принимаются 0,95 и 0,975 [3].

Далее проводится расчет эжектора в следующем порядке. Вначале определяются расходы пара через уравнительные отверстия и

сопло, скорость пара и перепад давления в сопле. Массовый расход нагнетаемой жидкости $G_{н,i}$ находится методом итераций. В данном расчетном блоке определяются скорость и число Рейнольдса потока жидкости в нагнетаемой трубе, напор, создаваемый эжектором и скорость нагнетаемой жидкости за соплом, расход потока после смешения. Для нахождения скорости потока после смешения в камере эжектора предварительно рассчитывается сухость пара и плотность гомогенной смеси. После чего находится следующее приближение расхода нагнетаемой жидкости $G_{н,i+1}$. Итеративный процесс завершается после достижения заданной точности в определении расхода. В заключение определяем коэффициент инжекции, как отношение расхода нагнетаемой жидкости к расходу рабочего потока пара через сопло. Отделитель жидкости с эжектором (см. рис. 1 б) по сравнению с базовой конструкцией (см. рис. 1 а) повышает надежность подачи масла в компрессор, но не исключает подачу в него избыточного жидкого хладагента. Для исключения подачи жидкости в компрессор отделитель жидкости 3 дополнительно комплектуется встроенным теплообменником 9 в виде змеевика (см. рис. 1 в). Схема подключения отделителя жидкости с теплообменником дана на рисунке 2. Греющей средой является конденсат, поступающий из ветви высокого давления 4, а затем после отделителя он поступает в терморегулирующий вентиль.



1 – отделитель жидкости; 2 – вход парожидкостной смеси из испарителя;
3 – теплообменник; 4 – вход конденсата; 5 – выход конденсата; 6 – компрессор;
7 – поток перегретого пара в конденсатор

Рисунок 2 – Схема подключения отделителя жидкости с теплообменником

Встроенный теплообменник выполняет функцию дополнительного испарителя с кипением на горизонтальных трубах змеевика в объеме жидкости. Для расчета испарителя задаются режимные и конструктивные параметры. Режимными параметрами являются расход и температура конденсата, давление в корпусе отделителя и температура в объеме жидкости, на основе которых находятся физические свойства рабочих сред. Конструктивные параметры включают диаметр и длину труб змеевика, шаг и число его витков, на основе которых рассчитывается площадь поверхности теплообмена.

Поверочный тепловой расчет теплообменника выполняется на основе совместного решения уравнений теплового баланса со стороны греющей жидкости (конденсата) и кипящей жидкости на поверхности трубы змеевика, и уравнения теплопередачи. Система уравнений дополняется замыкающими уравнениями подобия для расчета коэффициентов теплоотдачи при течении потока внутри змеевика [4] и со стороны кипящей жидкости [5].

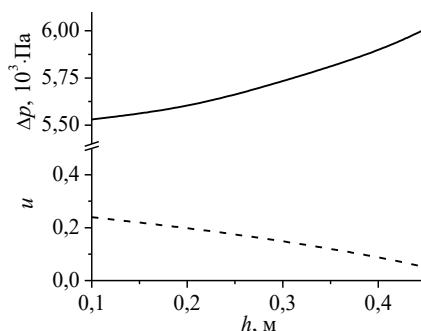


Рисунок 3 – Изменение напора Δp и коэффициента инжекции u

Разработанная методика расчета отделителя позволяет априори определить влияние высоты подъема жидкости h на коэффициент инжекции. Например, для хладагента R22 результаты показаны на рисунке 3. Видно, что с ростом высоты подъема жидкости с 0,1 до 0,4 м коэффициент инжекции u уменьшается в 2,7 раза при росте требуемого напора Δp , создаваемого эжектором, с 5530 до 5890 Па.

Полученные расчетные данные позволяют разработать систему автоматического регулирования возврата масла в компрессор при его сухом ходе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Learman S. Vertical gas-liquid separator calculator. – Blackmonk Engineering Ltd, 2009. – 12 p.
2. Применение отделителей жидкости в малых холодильных машинах // Гопин С.Р., Евстигнеева В.Н., Усова В.В. и др. / Холодильная техника. – 1981. – № 8. – С. 17–19.
3. Соколов Е.А., Зингер Н.М. Струйные аппараты. – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
4. Кириллов П.Л., Юрьев Ю.С., Бобков В.П. Справочник по теплогидравлическим расчетам. – М.: Энергоатомиздат, 1990. – 360 с.
5. Баттерворс Д. Теплопередача в двухфазном потоке. – М.: Энергия, 1980. – 328 с.

В.В. Дударев, доц., канд. техн. наук;
 В.Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук;
 С.В. Здитовецкая, доц., канд. техн. наук
 (БГТУ, г. Минск)

НЕСУЩАЯ СПОСОБНОСТЬ МАГНИТОЖИДКОСТНОЙ ЦИЛИНДРИЧЕСКОЙ ОПОРЫ

Несущая способность гидростатической опоры может быть увеличена за счёт действия на опорный элемент дополнительной выталкивающей силы магнитного происхождения. Для этого необходимо чтобы опорный элемент являлся источником магнитного поля, а рабочая жидкость была способна намагничиваться – магнитная жидкость (МЖ). Теоретической основой для проектирования этих устройств является гидростатика магнитных жидкостей.

В общем случае, согласно [1], выражение силы, действующей на немагнитное тело с площадью поверхности S , погружённое в МЖ, имеет вид

$$F = -\oint_S \left[p + \frac{1}{2} \mu_0 (Mn)^2 \right] ndS, \quad (1)$$

где p – магнитожидкостное давление; n – вектор внешней нормали к участку поверхности dS .

Таким образом, под воздействием подъемной силы, созданной внешним неоднородным магнитным полем, немагнитные тела способны плавать. Магнитные тела, сами являясь источниками магнитного поля способны к самолевитации МЖ. Магнит, помещенный в сосуд с магнитной жидкостью, стремится занять устойчивое положение под действием силы, которая также определяется выражением (1) [1].

Магнитожидкостное давление, входящее в подынтегральное выражение (1), определяется

$$p = \mu_0 \int_{H_0}^H M(H) dH. \quad (2)$$

Второе слагаемое в выражении (1) – магнитный скачок давления на границе тела, обусловлено скачком максвелловских напряжений при переходе через поверхность тела.

Расчет силы взаимодействия цилиндрического магнита бесконечной длины радиусом R_2 однородно намагниченного перпендикулярно своей оси до намагниченности равной M_f , плавающего в линейно

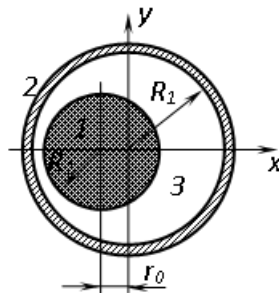
намагничивающейся ($M = \chi H$) МЖ с малой магнитной восприимчивостью ($\chi < 1$) внутри полого немагнитного цилиндра радиусом R_1 представлен на рисунке 1 [2].

В силу соображений симметрии сила, действующая на шип, будет иметь только x -составляющую.

$$\left. \begin{aligned} \widehat{F} = F_x / F_* &= Sh \alpha_2 \sum_{n=0}^{\infty} (2n^2 d_n C_n - n(n+1)(C_n d_n + d_n C_n)); \\ d_n &= \frac{e^{-2n(\alpha_2 - \alpha_1)}}{1 - \left(\frac{\chi}{\chi + 3}\right)^2 e^{-2n(\alpha_2 - \alpha_1)}}; \\ C_n &= \frac{e^{-2n\alpha_2}}{1 - \left(\frac{\chi}{\chi + 3}\right)^2 e^{-2n(\alpha_2 - \alpha_1)}}; \\ Ch\alpha_1 &= \frac{1 - b^2 + a^2}{2a}; \quad Ch\alpha_2 = \frac{1 - b^2 - a^2}{2ab}. \end{aligned} \right\}, \quad (3)$$

где $F_* = \frac{\chi(\chi + 1)}{(2 + \chi)^3} 4\pi\mu_0 MR_2$ – масштаб силы;

$$0 < a = \frac{r_0}{R_1} \leq 1, \quad 0 < b = \frac{R_2}{R_1} \leq 1.$$



1 – шип; 2 – втулка; 3 – магнитная жидкость

Рисунок 1 – Геометрия задачи

Согласно модели (3), безразмерная сила является функцией 4-х безразмерных параметров; магнитной восприимчивости жидкости χ и безразмерных по радиусу втулки радиуса шипа b и смещения a его центра относительно центра втулки.

Численный анализ решения задачи (3) показал, что некоторые существенные особенности зависимости силы от ее аргументов в [2] остались нераскрытыми, из-за нетривиальности анализа

зависимостей (3) применительно к моменту контакта. Исследованиями установлено, что, максимальное значение силы F_m , достигается при предельном смещении шипа $a = 1 - b$ (момент контакта цилиндров). Кроме того, существует оптимальное соотношение b_* радиусов, при котором достигается абсолютный максимум F_m^* (далее – оптимальная сила). Целью настоящей работы явилось создание модели, удобной для анализа зависимости выталкивающей магнитной силы от геометрических параметров немагнитного тела и источника магнитного поля и обеспечивающую в тоже время приемлемую для инженерных расчетов точность при проектировании магнитожидкостных цилиндрических опор.

Модель для линейно намагничивающейся жидкости. Распределение напряженности поля, создаваемого длинным поперечно намагниченным цилиндром в намагничивающейся среде

$$\vec{H} = \frac{1}{2\pi} \left(\frac{2(\vec{P}\vec{r})\vec{r}}{r^4} - \frac{\vec{P}}{r^2} \right); \quad \vec{P} = \frac{\pi R^2 M_f}{1 + \chi/2}, \quad (4)$$

где P – дипольный момент на единицу длины цилиндра; r – радиус-вектор, проведенный из центра диполя в точку наблюдения [2].

Для удобства анализа результатов решения задачи введём ряд параметров: p_h – зависящее от рода жидкости характеристическое давление, которое согласно (2) для линейно намагничивающейся жидкости

выражается $p_h = \frac{1}{2} \mu_o \chi H_h^2$, а намагниченной до насыщения жидкости

комплексом $p_h = \mu_o M_s H_h$, где $H_h = M_s / \chi$ – поле половинного намагничивания, M_s – намагниченность насыщения МЖ; $H / H_h = N \cdot h$

– безразмерная напряженность поля; $N = H_* / H_h$ – параметр нелинейности кривой намагничивания; $h = H / H_* = R_2^2 / r^2$ – безразмерное

распределение модуля напряжённости поля, нормированное на единицу; $H_* = \frac{P}{2\pi r^2} = \frac{M_f}{(2 + \chi)}$ – характерный масштаб напряжённости поля.

Сила, действующая на магнит в линейно намагничивающейся МЖ, определяется

$$\vec{F} = -p_h N^2 \oint \frac{1}{2} h^2 \vec{n} dS = p_* \pi 2R_2 l \vec{f}^{(1)} = p_* \pi 2R_1 l b \vec{f}^{(1)}; \quad p_* = p_h N. \quad (5)$$

Удельная сила (отнесенная к площади продольного сечения магнита $S = 2R_2 l$), действующая на магнит, $b \vec{f}^{(1)}$ – на немагнитное тело

$$\vec{f}^{(1)} = -\frac{b^3}{2\pi} \oint \frac{R_1^4}{2r^4} \frac{\vec{n}dS}{R_1 l}. \quad (6)$$

Модуль силы взаимодействия (6) магнитного и немагнитного цилиндров описывается формулой

$$\vec{f}^{(1)} = \frac{ab^3}{(a^2 - 1)^3}. \quad (7)$$

Из анализа формулы (6) следует вывод о том, что цилиндры притягиваются, а их соосное расположение является положением устойчивого равновесия. При малых смещениях ($a \leq 0,1$) сила прямо пропорциональна смещению $f_0^{(1)} = (b^3 a)$ т. е. является квазиупругой, при больших смещениях – обратно пропорционально 5-ой степени смещения. Наибольшее значение $f^{(1)} = f_m^{(1)}$ – удельная несущая способность магнита достигается в момент контакта цилиндров

$$\vec{f}^{(1)} = \frac{(1+b)}{(2+b)^3}. \quad (8)$$

Формула (8) и модель [2] для значений $\chi < 0,1$ дают тождественные результаты. Из условия экстремума $df_m^{(1)}/db = 0$ находим оптимальное отношение радиусов $b_* = -0,5$ и значение предела удельной несущей способности магнита $f_m^{(1)}(-0,5) = f_*^{(1)} = 0,148$.

Предел удельной несущей способности немагнитного цилиндра находим $\frac{d(bf_m^{(1)})}{db} = 0 \Rightarrow b_* = -0,732$; $bf_*^{(1)} = \frac{b_*(1+b_*)}{(2+b_*)^3} = -0,096$.

В размерной форме выражение предела несущей способности магнитного и немагнитного цилиндров имеет вид:

- магнитный цилиндр $F_{\max} = 0,148 \cdot 2\pi p_h N^2 (2R_2 l)$;
- немагнитный цилиндр $F_{\max} = -0,096 \cdot 2\pi p_h N^2 (2R_1 l)$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берковский Б.М., Медведев В.Ф., Краков М.С. Магнитные жидкости. – М.: Химия, 1989. – 240 с.
2. Блум Э.Я., Майоров М.М., Цеберс А.О. Магнитные жидкости. – Рига: Зинатне, 1989. – 386 с.

ГРАНИЦЫ ПЕРВОГО УЧАСТКА ЛОПАСТЕЙ В КАНАЛАХ ОСЕВОЙ ТУРБИНЫ

Проведенными ранее исследованиями получены зависимости для определения скоростей движения среды и лопасти, а также давления среды на лопасть при вводе потока радиально [1] и под некоторым углом α к направлению, обратному окружной скорости [2, 3].

Выведены обобщенные скорости движения среды в направлении, перпендикулярном плоскости лопасти, а также в тангенциальном и радиальном направлениях, которые определяются соответствующими выражениями [2–4] в зависимости от углов наклона лопастей и ввода среды в межлопастное пространство.

Полученные выражения распространяются только на начальные узкие длины элементарных участков лопастей. Вместе с тем, среда, вводимая в межлопастное пространство турбины, воздействует на участки лопастей, более широкие, чем длины начальных элементарных участков.

Определим взаимосвязь некоторых параметров осевой турбины на начальном участке, элемент которой приведен на рисунке 1 *а, б*.

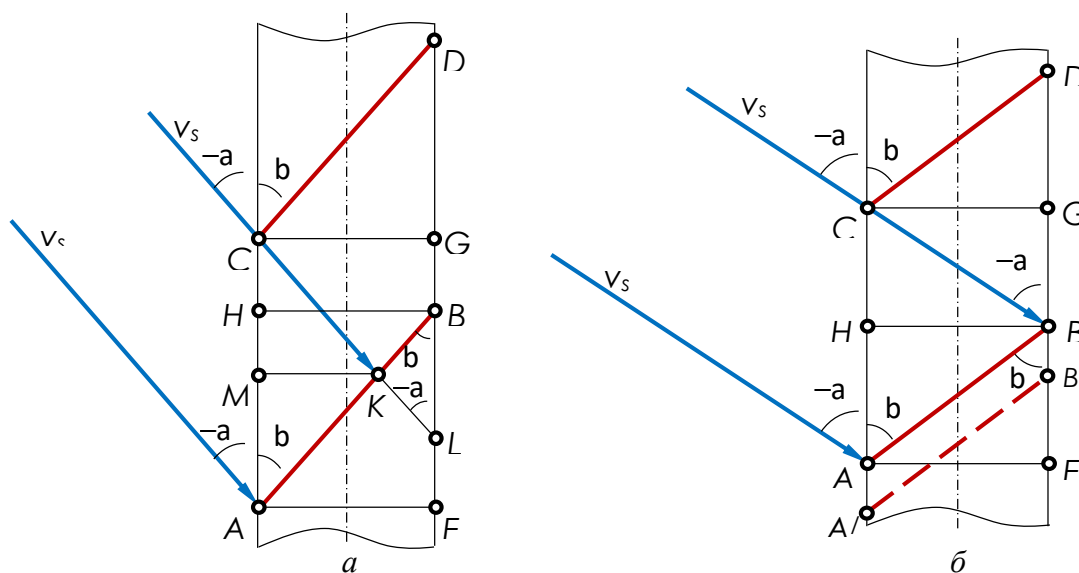


Рисунок 1 – Элемент осевой турбины
a – к выводу расчетных зависимостей;
б – оптимальные значения параметров

Как видно из рисунка 1 *а*, приведенные отрезки и углы геометрически взаимосвязаны.

Угол между плоскостью лопасти и плоскостью вращения турбины составляет β . Среда вводится в межлопастное пространство со скоростью v_s под углом α к вышеупомянутой плоскости вращения. Значение угла ввода среды принято отрицательным, т. к. углы β и α расположены в противоположных сторонах от плоскости вращения турбины. Угол между двумя соседними лопастями равен γ . Длина AK начального участка лопасти AB , на которую воздействует среда, ограничена второй лопастью CD .

Значение угла γ зависит от количества лопастей z и может быть определено по зависимости $\gamma = 2\pi / z$.

Из прямоугольного треугольника ABE длины катетов равны

$$AE = AB \sin \beta; \quad (1)$$

$$BE = AB \cos \beta. \quad (2)$$

Предположим, что изображенные на рисунке 1, a отрезки удалены от оси вращения турбины на расстоянии r . Тогда линейный шаг лопастей определяется соотношением

$$AC = EG = 2\pi r / z. \quad (3)$$

Отношение сторон прямоугольного треугольника CGL

$$\frac{CG}{CL} = -\sin \alpha; \quad (4)$$

$$\frac{GL}{CG} = -\frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}, \quad (5)$$

откуда с учетом (1)

$$CL = \frac{AE}{-\sin \alpha} = -AB \frac{\sin \beta}{\sin \alpha}; \quad (6)$$

$$GL = -AE \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} = -AB \sin \beta \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (7)$$

Длина отрезка EL равна разности

$$EL = EG - GL = 2\pi r / z + AB \sin \beta \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (8)$$

Предположим, что отношение отрезков $AK / AB = x$, откуда

$$AK = AB x. \quad (9)$$

Из прямоугольного треугольника AKM следует

$$AM = AK \cos \beta = AB x \cos \beta; \quad (10)$$

$$MK = AM \frac{\sin \beta}{\cos \beta} = AB x \sin \beta. \quad (11)$$

Из прямоугольного треугольника CKM вытекает

$$\frac{CM}{MK} = -\frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}, \quad (12)$$

откуда с учетом (11)

$$CM = -MK \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} = -AB x \sin \beta \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (13)$$

Линейный шаг лопастей определяется также суммой отрезков AM и CM

$$AC = AM + CM = AB x \left(\cos \beta - \sin \beta \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha} \right). \quad (14)$$

В результате совместного решения (3) и (14) получено

$$x = \frac{2\pi r \sin \alpha}{AB z \sin(\alpha - \beta)}. \quad (15)$$

Подставим соотношение (15) в формулы (9) и (14)

$$AK = \frac{2\pi r \sin \alpha}{z \sin(\alpha - \beta)}; \quad (16)$$

$$AC = 2\pi r / z. \quad (17)$$

При определенных изменениях длины отрезков и значений углов α и β поток среды может распространиться на всю ширину лопасти AB . В этом случае точки K и B совмещаются (см. рис. 1, б), а отношение x становится равным единице. Формула (15) измениться до вида

$$\frac{2\pi r \sin \alpha}{AB z \sin(\alpha - \beta)} = 1, \quad (18)$$

из которого выводится зависимость

$$\frac{2\pi r}{AB z} = \frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin \alpha}. \quad (19)$$

При раскрытии числителя правой части уравнения (19) можно получить

$$\frac{\sin \alpha}{\cos \alpha} = \frac{\sin \beta}{\cos \beta - 2\pi r / AB z}; \quad (20)$$

$$\frac{2\pi r}{AB z} = \cos \beta - \sin \beta \frac{\cos \alpha}{\sin \alpha}. \quad (21)$$

Как видно из рисунка 1, исходный поток среды воздействует только на участок лопасти AK и не затрагивает другую часть лопасти

KB из-за ограничения потока второй лопастью CD , что указывает на нерациональный расход материала лопасти. На рисунке 1 б поток среды достигает всего участка лопасти AB и такое соотношение отрезков и углов является наиболее оптимальным с точки зрения использования энергии потока и конструкции турбины.

Возможен также вариант, при котором, например, при увеличении расстояния между лопастями, часть исходного потока среды пройдет межлопастное пространство без воздействия на лопасти $A'B'$ (см. рис. 1 б). В этом случае нерационально расходуется энергия потока среды.

Из анализа полученных формул следует, что границы первого участка лопастей зависят от геометрической характеристики турбины: размеров турбины (ширина лопастей), количества лопастей (угол γ), углов наклона лопастей β и ввода потока среды – α .

Предложенная методика определения параметров первого участка лопастей может быть использована для вывода аналогичных зависимостей для второго и последующих участков лопастей по ходу движения среды в осевой турбине.

При использовании методологии [1–4] полученные зависимости позволят найти скорости и давления среды на первый и последующие участки лопасти.

ЛИТЕРАТУРА

1. Павлечко, В.Н. Зависимость параметров центростремительной турбины от угла наклона лопастей / В.Н. Павлечко // Химическая промышленность. – 2017. – Т. 94. № 5. – С. 247–254.
2. Павлечко, В.Н. О работе радиальной турбины при вводе закрученного потока // Горная механика и машиностроение. – 2017. – № 3. – С. 52–64.
3. Павлечко, В.Н. Зависимость параметров осевой турбины от угла наклона лопастей / В.Н. Павлечко, Г.В. Казаченко // Горная механика и машиностроение. – 2017. – № 1. – С. 22–30.
4. Павлечко, В.Н. Скорости движения среды между лопастями осевой турбины / В.Н. Павлечко // Горная механика и машиностроение. – 2018. – № 3. – С. 49–54.

ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ОПОРНОЙ РЕШЕТКИ НА ГИДРОДИНАМИКУ В МАССООБМЕННОМ АППАРАТЕ

В настоящее время развитие промышленности, а также резкий рост объема производства сопровождается возрастанием выбросов в атмосферу промышленных отходящих газов. Очистка отходящих промышленных газов должна обеспечивать утилизацию ценных компонентов, которые находятся в них, и охрану окружающей среды от загрязнения. На очистку поступает большой объем газов и при этом требуется высокая степень извлечения компонентов [1].

Аппараты с подвижной насадкой благодаря высокой эффективности, простой конструкции, а также нечувствительности к загрязненности газожидкостной фазы твердыми примесями находят все более широкое применение. Отличаются они от других классов массообменных аппаратов тем, что элементы насадки находясь во взвешенном состоянии совершают хаотичные и пульсационные движения [2].

Объектом исследования являлась абсорбционная колонна с одной насадки.

Целью работы являлось уменьшение гидравлического сопротивления опорной решетки в массообменном аппарате с подвижной насадкой. Для этого были взяты три разных конструкции:

– диаметры отверстий составляют 7,5 мм и расположены по концентрическим окружностям. В дальнейшем будет именоваться как вид 1 (см. рис. 1 а);

– диаметры центральных отверстий составляют 7,5 мм. Отверстия занимают 20% площади решетки. А диаметры отверстий, находящиеся на периферийной части, составляют 9 мм, и занимают оставшуюся площадь. В дальнейшем будет именоваться как вид 2 (см. рис. 1 б);

– диаметры отверстий увеличиваются от центра к периферии, и расположены по концентрическим окружностям. В дальнейшем будет именоваться как вид 3 (см. рис. 1 в).

Свободное сечение во всех случаях составляет 35%. Исследование проводилось с использованием компьютерной программы SOLIDWORKS Flow Simulation. Для этого была построена 3D-модель абсорбционной колонны [3], в которой поочередно менялись опорные решетки. Воздух в колонну подавался снизу, со одинаковой скоростью для всех видов решеток.

На рисунке 1 представлены опорные решетки.

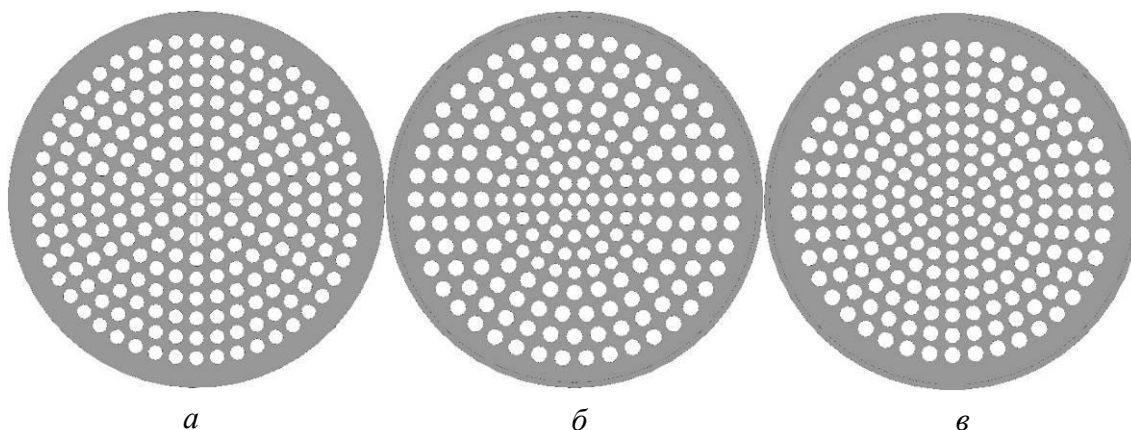


Рисунок 1 – Опорные решетки
a – вид 1; *б* – вид 2; *в* – вид 3

На рисунке 2 представлены контуры изменения средней скорости воздуха в продольном сечении колонны.

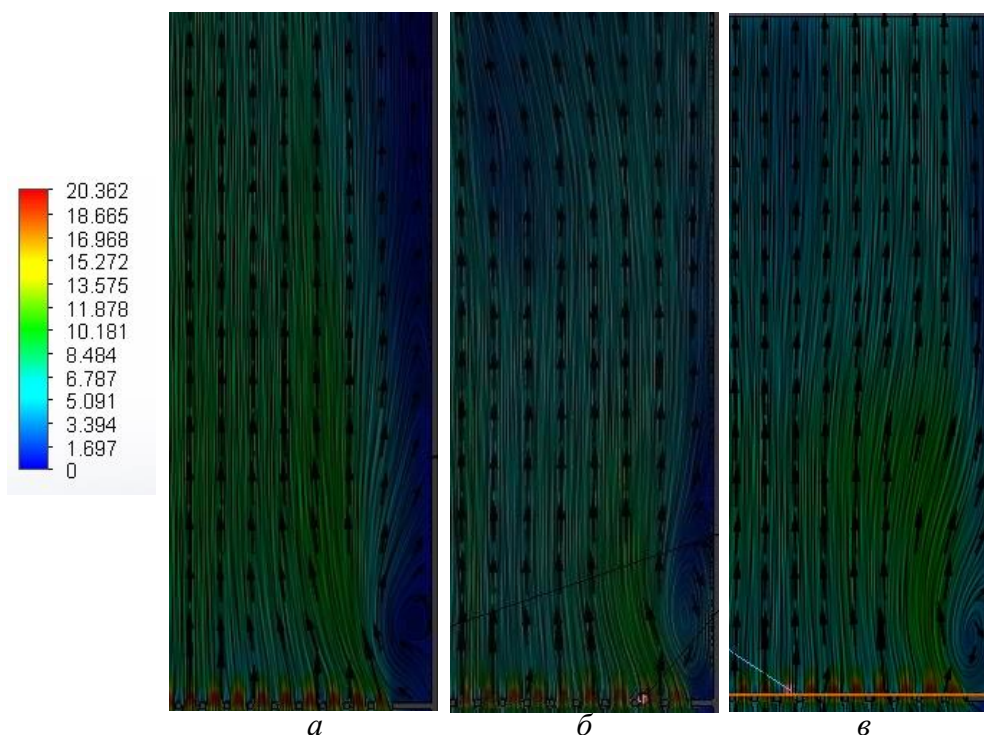


Рисунок 2 – Контурсы изменения средней скорости в продольном сечении колонны – *a*) вид 1; *б*) вид 2; *в*) вид 3

Из рисунка 2 видно, что с воздух проходя через опорную решетку вида 1 имеет наибольшую завихренность в месте крепления решетки с

аппаратом, и основной поток воздуха проходит по центру колонны. Газовый поток пройдя решетку вида 3 наиболее быстрее распределяется по поперечному сечению аппарата, по отношению к решетке вида 2.

Далее на рисунке 3 показаны профили скоростей на некотором расстоянии после опорной решетки.

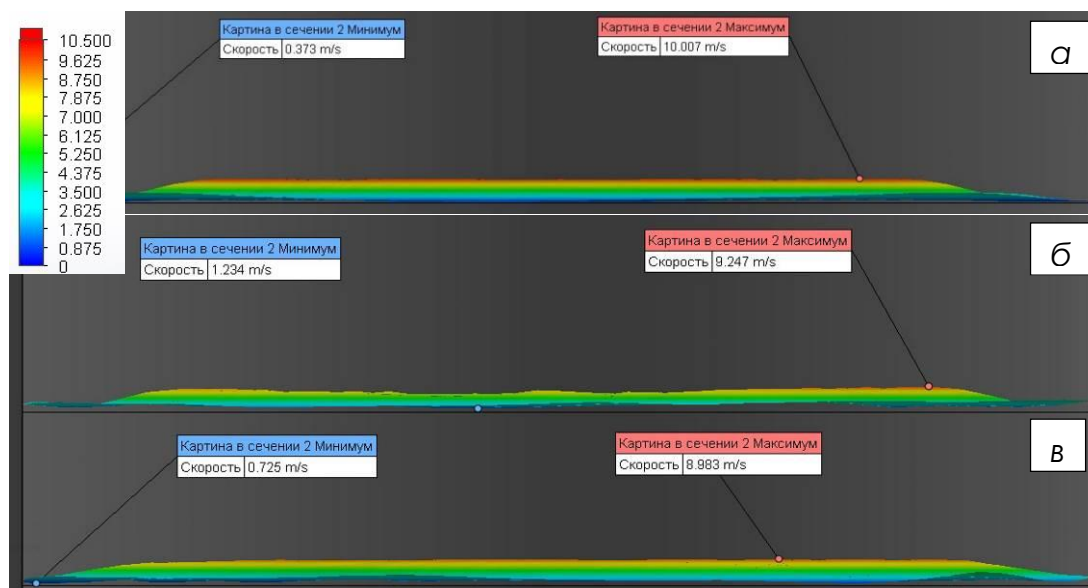


Рисунок 3 – Профили скоростей в продольном сечении колонны после решетки: а – вид 1; б – вид 2; в – вид 3

Изучив профили скоростей можно отметить, что на опорной решетке вида 3 пристеночный эффект наименее ярко выражен, по отношению к остальным.

В результате моделирования определено, что гидравлическое сопротивление опорных решетки вида 3 наименьшее, так же увеличилась турбулизация газового потока вблизи стенок. На следующем этапе исследования требуется экспериментальное подтверждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Замятин А.А., Рамм В.М. Абсорберы с подвижной насадкой. М.: Химия, 1980. 184 с.
2. Балабеков О.С., Волненко А.А. Расчет и конструирование теплообменных и пылеулавливающих аппаратов с подвижной и регулярной насадкой. Шимкент: GOLDYES, 2015. 184 с.
3. Ланкин Р.И., Францкевич В.С. Гидравлическое сопротивление абсорбера с подвижной шаровой насадкой // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. 2022. № 2 (259). – С. 107–114.

КОМПЛЕКСНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕГУЛЯРНО-СТРУКТУРИРОВАННЫХ НАСАДОК

Регулярно-структурированная насадка – это один из вариантов внутреннего контактного устройства массообменной насадочной колонны, которое позволяет увеличить эффективность массопередачи между газом и жидкостью. Ее конструкция обладает высокой удельной поверхностью, низким гидравлическим сопротивлением, способностью равномерно распределять фазы по сечению аппарата вследствие однообразных каналов, образующих насадку, а также работать при более высоких нагрузках. Все это дает преимущество данному устройству при проведении процессов абсорбции, десорбции. Для подтверждения указанного, было принято решение провести экспериментальное исследование наиболее часто встречаемых в промышленности конструкций регулярно-структурированной и нерегулярной насадок.

Для этого были разработаны три регулярно-структурированные насадки (зигзагообразная, волнообразная, сотообразная) и одна нерегулярная – кольца Рашига. Конструкции и принцип работы описаны в работе [1].

Экспериментальная работа включала сравнительное исследование гидродинамических и массообменных характеристик при трех плотностях орошения $U \text{ м}^3/\text{м}^2 \cdot \text{с}$: 0,003; 0,0036; 0,0043.

В результате исследований установлено, что наименьшее гидравлическое сопротивление имеет зигзагообразная насадка (до 300 Па/м), а наибольшее сотообразная (до 1200 Па/м). Данные по гидравлическому сопротивлению двух других укладываются в промежуток между двумя описанными [1].

Исследование эффективности массопередачи проводилось при десорбции CO_2 из воды и насыщение воздуха парами воды. Для первой из них основное сопротивление массопередачи сосредоточено в жидкой фазе ($E_{\text{ж}}$), для второй – в газовой ($E_{\text{г}}$). Данные об эффективности массопередачи, полученные на других системах, укладываются в интервале между двумя указанными выше.

Исследование массопередачи показало, что наиболее эффективной конструкцией на всем промежутке изменения средней скорости противоточного движения газа была зигзагообразная насадка ($E_{\text{ж}} = 0,85-0,95$ и $E_{\text{г}} = 0,75-0,95$) [2].

На основании полученных результатов выполнено технико-экономическое сравнение различных видов насадки.

В качестве критерия при этом были приняты удельные энергозатраты J , Вт 1 с / м³. Определено, что наиболее энергоэффективной является зигзагообразная насадка ($J = 50\text{--}260$ Вт 1 с/м³) [3].

Следующий этап работы заключался в исследовании влияния геометрических параметров энергоэффективной насадки на гидродинамику и массопередачу. Нами было спроектировано и разработано дополнительно две зигзагообразных насадки, где варьируемым параметром был размер длины стороны поперечного сечения канала (12 мм, 17 мм, 22 мм). Их мы условно обозначили: 3-12, 3-17, 3-22.

Результаты исследований показали высокую эффективность массопередачи по жидкости $E_{ж}$ и газу $E_{г}$ для насадки 3-12. Диапазон эффективной работы этой конструкции укладывается в промежуток 0–2,6 м/с [4].

Для эффективной работы колонны необходимо знать диапазон допустимых нагрузок по газу. Его верхний предел определяется по относительной величине брызгоуноса. Исследование показало, что с уменьшением стороны треугольного канала относительная величина брызгоуноса снижается. Поэтому для 3-12 она наименьшая на всем промежутке скоростей по газу. В итоге нами был установлен диапазон допустимых нагрузок по газу 0–4,2 м/с, который находится в пределах по допускаемой величине брызгоуноса равной 0,001% или 10 г/м³ [5].

Данные экспериментальных исследований, полученные для разработанных насадок 3-12, 3-17, 3-22 позволили выполнить технико-экономическое сравнение по методике, изложенной в работе [3]. В результате этого удалось установить, что канал с размером стороны треугольника 17 мм является оптимальным.

Для возможности масштабирования и использования полученных данных для расчета промышленных аппаратов нами были использованы методы теории подобия. Известно, что на интенсивность массопередачи и гидродинамику наибольшее влияние оказывают критерии Рейнольдса для газа Re_y и жидкости Re_x , а также симплекс геометрического подобия Γ . Определяющим при этом являются диффузионный критерий Нуссельта для жидкости Nu'_x (основное сопротивление массопередачи в жидкости и газе) и гидродинамический критерий Эйлера Eu . В результате расчета получены критериальные уравнения (1, 2):

$$Nu'_x = Re_y^{0,247} \cdot Re_x^{-1,079} \quad (1)$$

$$Eu = Re_y^{-0,312} \cdot Re_x^{1,554} \quad (2)$$

В уравнениях (1, 2) был опущен симплекс геометрического подобия Γ , который приравнивается к единице из-за полученного показателя степени близкого к нулю [6].

Для углубленного изучения гидродинамики было проведено компьютерное моделирование течения жидких пленок для оптимального размера канала 17 мм. Нами выбрано две жидкости с большой разницей по вязкости: вода и 50% раствор NaOH. Их вязкость отличается в 50 раз. В качестве материала насадки использовалась кислотоупорная керамика. Толщина пленки на входе в канал принималась 0,5 мм [7].

На первом этапе были определены скорость пленки на входе, при которой полностью смачиваются стенки канала, а также изменение скорости и толщины пленки по длине канала [7].

На втором этапе исследовано влияние противоточного движения газа на гидродинамику пленки по длине канала и определены границы гидродинамических режимов. Изменений характера течения пленки при скорости воздуха меньше 13 м/с для воды и меньше 8 м/с для щелочи не наблюдалось. Для воды стабильный режим пленочного течения сохранялся при скорости газа до 16,0 м/с. В диапазоне 16,0...16,92 м/с устанавливался режим подвисяния. При скорости 16,95 м/с происходило разрушение пленки воды с интенсивным уносом. Для щелочи верхняя граница скорости газа, при которой реализуется пленочный режим течения, составляет 12,0 м/с. На поверхности пленки жидкости появляется рябь, которая увеличивается по длине канала с повышением скорости газового потока. При скорости газа 12,50...12,75 м/с начинается подвисяние, а выше 12,75 м/с – режим захлебывания и уноса [7].

Заключительной стадией работы было исследование влияния перфорации цилиндрического канала регулярно-структурированной насадки на основные параметры движения пленки. В результате получена математическая модель, позволяющая определять оптимальные соотношения геометрических и режимных параметров пленочного движения жидкой фазы в перфорированном цилиндрическом канале под воздействием закрученного газового потока [8].

В данной работе выполнен полный комплекс экспериментальных исследований основных характеристик регулярно-структурированных насадок, а также получены критериальные зависимости и разработана математическая модель для их расчета. Результаты данной работы могут служить ориентиром для исследователей в данной области, а также могут быть рекомендованы для инженерных расчетов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е. Гидравлическое сопротивление регулярных насадок массообменных аппаратов // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Строительство. Прикладные науки. – 2020. – № 8. – С. 33–38.
2. Вайтехович П.Е., Мытько Д.Ю. Сравнительный анализ эффективности регулярных насадок для массообменных аппаратов // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, гео-экология. – 2020. – № 2. – С. 44–49.
3. Вайтехович П.Е., Мытько Д.Ю. Технико-экономическое обоснование и выбор оптимальной насадки // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 1. – С. 69–73.
4. П. Е. Вайтехович, Д. Ю. Мытько, А. М. Волк. Влияние геометрических параметров регулярной структурированной насадки на гидродинамику и массообмен // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. – 2021. – № 2. – С. 67–71.
5. Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е. Исследование относительного брызгоуноса в массообменном аппарате с зигзагообразной регулярно-структурированной насадкой // Вестн. витебск. гос. техн. ун-та. Химическая технология и экология. – 2021. – № 2 (41). – С. 132–40.
6. Вайтехович П.Е., Мытько Д.Ю. Подобие процессов гидродинамики и массопередачи в регулярной структурированной насадке // Вестн. полоц. гос. ун-та. Промышленность. Прикладные науки. – 2022. – № 3. – С. 114–119.
7. Мытько Д.Ю., Вайтехович П.Е. Моделирование пленочного течения жидкости в канале регулярно-структурированной насадки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2022. – № 8. – С. 14–17.
8. Волк А.М., Мытько Д.Ю. Исследование пленочного течения жидкости в перфорированном цилиндрическом канале регулярно-структурированной насадки // Химическое и нефтегазовое машиностроение. – 2022. – № 6. – С. 3–6.

МЕХАНИЗМЫ ИЗНОСА ЭЛЕМЕНТОВ ХИМИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ И СПОСОБЫ ЕГО ОЦЕНКИ

Современные проблемы развития химической промышленности в сформировавшихся рыночных условиях указывают на необходимость разработки совершенно новых, более требовательных, стандартов качества эксплуатируемых машин и механизмов. Качество электронасосных агрегатов и всего химического оборудования в значительной мере определяется ресурсом их работы и отказоустойчивостью. Недостаточный ресурс динамического оборудования является причиной огромных затрат энергии, материалов, рабочей силы, и как следствие – понижения уровня ресурсосбережения, увеличения себестоимости оказываемых услуг, значительного понижения конкурентоспособности химической отрасли.

В данной работе произведен обзор видов механического износа, наиболее часто встречающихся в химической промышленности, и методов его количественной оценки.

На рисунке 1 представлена кинетика изнашивания при разных видах износа.

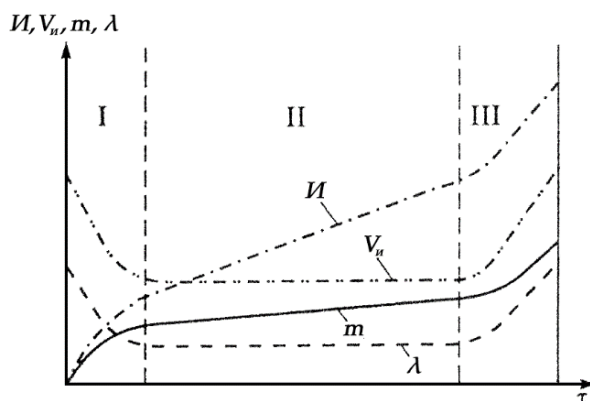


Рисунок 1 – Кинетика изнашивания при различных видах износа

Работа трущегося сопряжения обычно характеризуется тремя типичными стадиями (см. рис. 1): I – начальное изнашивание, наблюдаемое при приработке поверхностей изнашивания; II – установившееся изнашивание, наблюдаемое при нормальной эксплуатации соединения; III – катастрофическое изнашивание, характеризуемое резким возрастанием скорости изнашивания [2].

Изменения на поверхностях трения возникают в результате деформации, повышения температуры и химического действия окружающей среды.

Химическая техника подвержена следующим видам износа: абразивному, газоабразивному, гидроабразивному, кавитационному, адгезионному, окислительному, тепловому, усталостному [1].

Абразивный износ наблюдается при попадании на трущиеся поверхности мелких частиц высокой твердости (абразива шлифовального круга, окалина, песка и т.д.). Когда одна трущаяся поверхность имеет малую твердость, абразивному износу подвергается главным образом другая поверхность [2]. Это объясняется более прочным удерживанием частиц абразива на менее твердой поверхности за счет того, что частицы под внешним давлением углубляются в менее твердую поверхность и удерживаются в ней, и, следовательно, происходит меньше движения частиц абразива относительно мягкой поверхности, чем относительно твердой.

На рисунке 2 представлены элементы динамического оборудования, которые под действием сил трения подверглись абразивному износу.

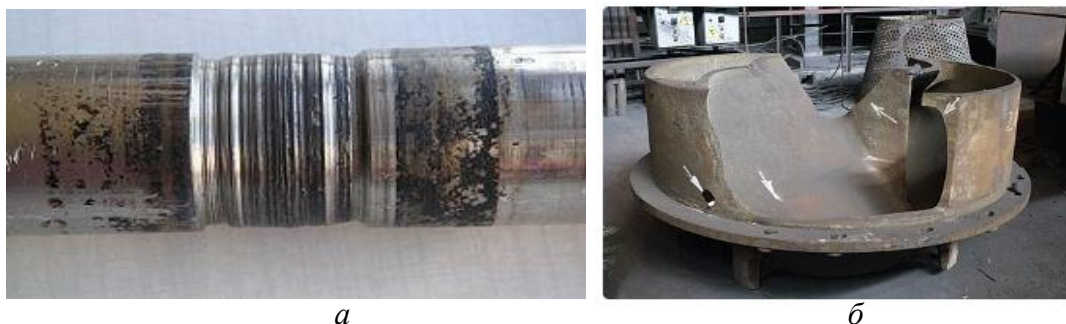


Рисунок 2 – абразивный износ
a – вала; *б* – деталей шаровых мельниц

На рисунке 3 показан кавитационный вид износа, который заключается в разрушении поверхности металла под действием ударов газовых пузырьков, образующихся в обтекающем изделие высокоскоростном потоке жидкости при перепадах давления.

Усталостный износ – это износ вследствие усталостного разрушения поверхностного слоя материала при многократном действии нагрузки, приводящем к зарождению и распространению внутри сильно деформированного слоя трещин, преимущественно параллельных поверхности, которые вызывают отделение в форме тонких чешуек материала.



Рисунок 3 – Кавитационный износ
***a* – лопастей ротора мешалки; *б* – ротора центробежного насоса**

На рисунке 4 представлен усталостный износ деталей.



Рисунок 4 – Усталостный износ
***a* – внутренней обоймы подшипника; *б* – катка**

Усталостный износ характерен для роликов (шариков) в подшипниках качения, железнодорожных колёс и рельсов, что видно на рисунке 4 [3].

В литературных источниках очень часто встречаются мнения, что сопряженная пара деталей из стали и капрона при абразивном износе имеет более высокую износостойкость, чем сопряжения металлических деталей. Капрон частично поглощает абразивные зерна и этим снижает активность абразивного изнашивания [3].

Методами оценки абразивного износа являются:

– метод микрометрических измерений – основан на измерении детали при контактных или каких-либо других приборов до и после испытания на изнашивание.

– весовой метод – определение величины линейного износа по потере веса осуществляется путем вычислений, основанных на предположении, что износ происходит равномерно по поверхности трения. В этом случае весовой износ пересчитывается в линейный по формуле (1):

$$Gh = \frac{Q}{S \cdot j \cdot L \cdot 10^{-3}} \quad (1)$$

где Q – весовой износ, мг; S – площадь поверхности трения, см²; j – удельный вес, г/см³; L – путь трения, м.

– метод искусственных баз – заключается в определении путем вычисления расстояния от поверхности трения до дна углубления, искусственно сделанного на этой поверхности, не нарушающее служебных свойств детали и имеющее глубину большую, чем ожидаемая величина линейного износа. Определив расстояние от поверхности до дна углубления (служащего искусственной базой) до и после испытаний, по разнице глубины определяют износ.

– метод радиоактивных изотопов – заключается в том, что в материал детали, износ которой требуется изучить, вводят радиоактивный изотоп. При этом вместе с продуктами износа в масло будет попадать пропорциональное им количество атомов радиоактивного изотопа.

– метод спектрального анализа – основан на определении содержания железа в пробе масла или другой смазывающей жидкости с помощью химического или спектрального анализа.

Повышение экономически и экологически целесообразной долговечности и надежности машин, технологического оборудования непосредственно связано с повышением износостойкости. Решение этой актуальной и практически необходимой задачи возможно только на базе глубоких, научно обоснованных решений [4].

Управление трением, правильный выбор материалов по критериям трения и износостойкости, рациональное конструирование узлов трения и деталей машин и оптимизация условий эксплуатации могут существенно продлить срок жизни и повысить эффективность машин, снизит вредные экологические воздействия при незначительном увеличении их стоимости.

Дальнейшие исследования будут направлены на изучение абразивного износа элементов химических насосов и выбор конструкционных материалов для их изготовления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абразивные материалы и абразивная обработка [Электронный ресурс]: URL: <https://ru.wikipedia.org/> (дата обращения: 20.01.2023).
2. Крагельский И.В. и др. Основы расчетов на трение, износ. – М.: Машиностроение. 1977. – 526 с
3. Петров В.М. Применение модификаторов в узлах машин для решения триботехнических задач [Текст] / В.М. Петров. – СПб.: СПбГПУ, 2004. – 282 с.
4. Старосельский А. А., Гаркунов Д. Н. Долговечность трущихся деталей машин: производственно-практическое издание. – М.: Машиностроение, 1967. – 396 с.

УДК 621.512.3

А.А. Сипливея, магистрант (ОАО «ГродноАзот», г. Гродно);
В.Н. Павлечко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СПОСОБЫ СНИЖЕНИЯ ПОТЕРЬ ВОДОРОДА В САЛЬНИКЕ ПОРШНЕВОГО КОМПРЕССОРА

При работе сальникового уплотнения поршневого компрессора, предназначенного для сжатия водорода, наблюдается повышенные потери водорода через сальник вследствие интенсивного износа уплотнительного материала. Водород, который просачивается через уплотнения подаётся на сжигание на «свечу». Поэтому снижение потерь водорода обеспечит выход водорода после компрессора и повысит безопасность технологического процесса. В процессе работы предполагается усовершенствовать конструкцию сальникового уплотнения и подобрать наиболее эффективные уплотнительные материалы. Совершенствование конструкции и материального исполнения сальникового уплотнения поршневого компрессора позволит снизить потери водорода и повысить безопасность работы компрессора.

В действующем поршневом компрессоре нет абсолютной герметичности рабочих полостей и сопряженных поверхностей в узлах трения. Между деталями, разделяющими пространства с различным давлением газа, имеются зазоры, через которые компримируемый газ из области высокого давления просачивается в пространство с меньшим давлением, образуя потери. Одним из таких узлов является сальниковое уплотнение штока (далее сальник).

Общий вид сальника представлен на рисунке 1



Рисунок 1 – Общий вид сальника

Сальник состоит из металлического корпуса, образуемого наборными секциями (камерами), фланца, служащего базовой присоединительной поверхностью к корпусу рабочего цилиндра и комплекта сво-

бодно перемещающихся в точно обработанных камерах уплотнительных элементов штока, обеспечивающих создание минимального трения, оптимальную производительность и увеличенный срок службы.

Для подавляющего большинства химических и нефтехимических производств задача обеспечения технологических процессов водородом посредством сжатия его поршневыми компрессорами является весьма важной. В связи с этим герметичный сальник, исключающий утечки водорода, имеет огромное значение с точки зрения успешного функционирования производства, снижения эксплуатационных затрат и потерь, и безопасности технологического процесса.

Основным действенным способом максимального устранения утечек водорода в сальнике поршневого компрессора является правильный подбор конструкции самого сальника, а также конструкций и материалов уплотнительных элементов применительно к конкретным нормам технологического режима работы, важнейшими из которых являются рабочее давление водорода и его температура. Немаловажным фактором при подборе эффективно работающего сальника также является диаметр штока, его рабочая температура и ход.

На рисунке 2 представлены классические уплотнительные элементы.

Классические уплотнительные элементы сальников, устанавливаемые на поршневых компрессорах (см. рис. 2), не обеспечивают необходимый уровень надежности и долговечности при сжатии водорода и требуют разработки дополнительных мероприятий при их применении, таких как монтаж газоотводных магистралей и установки принудительной вытяжной вентиляции для отвода утечек.

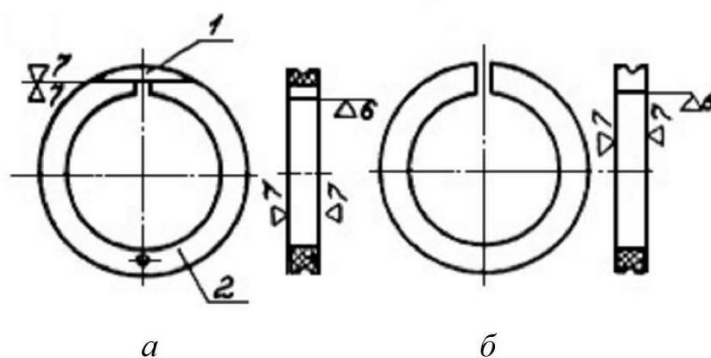


Рисунок 2 – Классические уплотнительные элементы сальников
***a* – уплотняющий; *б* – замыкающий**
***1* – сегмент; *2* – кольцо**

Подход к процессу подбора сальника, а также конструкций и материалов уплотнительных элементов уплотнений основывается на рабочих характеристиках герметичных уплотнений. На кольца сальника,

как правило, воздействует целый ряд статических и динамических составляющих давления. Это приводит к необходимости применения в сальнике разнородных систем уплотнений, в которых дроссельные элементы амортизируют динамическую составляющую давления, что позволяет последующим уплотнительным элементам надежно герметизировать сальник поршневого компрессора и сводит к минимуму утечки газа и его потери, на которые влияет статическое давление.

Наиболее передовыми конструкциями элементов сальника, обеспечивающими почти полное отсутствие потерь при работе поршневого компрессора, являются запатентованные конструкции VCD, RB и RS.

На рисунке 3 представлены элементы сальников.

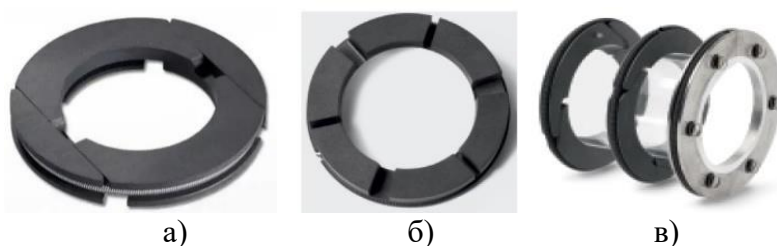


Рисунок 3 – Элементы сальников

***a* – уплотнительный элемент конструкции VCD; *б* – дроссельный элемент конструкции RB; *в* – уплотнительный элемент конструкции RS**

Уплотнительные элементы конструкции VCD (см. рис. 3 *a*) подходят для применения в газовой и нефтехимической отраслях промышленности, в частности, для работы с промышленными газами (водород, кислород и др.). Предназначены для длительной, не требующей технического обслуживания эксплуатации с минимальной утечками и потерями. Концепция сегментов превосходит свойства всех существующих промышленных конструкций – таких как радиальные или тангенциальные элементы.

Основные сегменты уплотняют поршневой шток и образуют зазор для компенсации износа. Колпачковые сегменты обеспечивают уплотнение в осевом и радиальном направлениях. Эта специальная конструкция обеспечивает выравнивание давления и гарантирует высокую эффективность на протяжении всего срока службы. Даже во время простоя под давлением уровень утечек на 70 % ниже, чем у традиционных решений.

Узкая конструкция снижает трение и связанное с ним повышение температуры. Срок службы уплотнительных элементов VCD примерно в два-три раза больше, чем у существующих классических решений.

На рисунке 3 *б* представлен дроссельный и уплотнительный элементы сальника.

Надежное дроссельное кольцо с оптимизированной поверхностью и определенным пределом износа. Представляет собой тангенциальное по внутреннему диаметру 3-х сегментное корончатое кольцо, выдерживающее воздействие динамической составляющей давления и защищающее последующие уплотнительные элементы (см. рис. 3 б).

На рисунке 3 в представлен уплотнительный элемент сальника конструкции RS.

Крайне надежный уплотнительный элемент с максимальной эффективной герметизацией, для уменьшения перепадов давления. Представляет собой пару аксиально нагруженных уплотнительных колец с двойным сегментным уплотнительным кольцом (см. рис. 3 в). Для предотвращения подъема с уплотняемой поверхности на уплотнительный элемент, рассчитанный на низкие перепады давления, должна воздействовать дополнительная нагрузка.

Для этих целей используется пластина, приводимая в действие цилиндрической пружиной. Это позволяет предотвратить самостоятельную блокировку колец. Также в данном уплотнительном элементе гармонизирована поворотная и осевая предварительная нагрузки.

Наиболее распространенными в поршневых компрессорах являются сальники с твердой набивкой. Они выполняются с плоскими или коническими разрезными и неразрезными уплотняющими кольцами. В большинстве их конструкций основное усилие, необходимое для работы уплотнения, создается за счет давления перетекающего газа. Поэтому обычно такие сальники являются самоуплотняющимися.

В ходе проведения исследования предполагается повысить эффективность работы газового сальникового уплотнения штока путём испытания более эффективных уплотнительных материалов (графитопласта АФГМ ТУ 48-20-150-89 и фторопласта марки Ф4К20 ТУ 6-05-1413-76) и изменения конструкции сегментов сальника, дать оценку работы различных типов уплотнения штока и предложить оптимальную конструкцию уплотнительного устройства.

А.Е. Дубок, магистрант; А.А. Сипливеия, магистрант;
Ю.Я. Жепицкий, магистрант (ОАО «ГродноАзот», г. Гродно);
О.А. Петров, доц., канд. техн. наук;
В.Н. Павлечко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР МАТЕРИАЛОВ УПЛОТНЕНИЙ ШТОКОВ ПОРШНЕВЫХ КОМПРЕССОРОВ

Использование поршневых компрессоров в промышленности стартовало еще в начале прошлого столетия. Это один из первых изобретенных типов компрессоров, который способствовал прогрессу и развитию производственных мощностей, с которыми мы имеем дело на сегодняшний день. Область применения компрессоров, которые используют силу движения поршня при сжатии рабочих сред, достаточно многообразна [1].

На рисунке 1 *а, б* представлены газовый и маслосъемный сальниковые устройства. Это наиболее часто применяемые виды уплотнительных устройств штоков поршневых компрессоров.

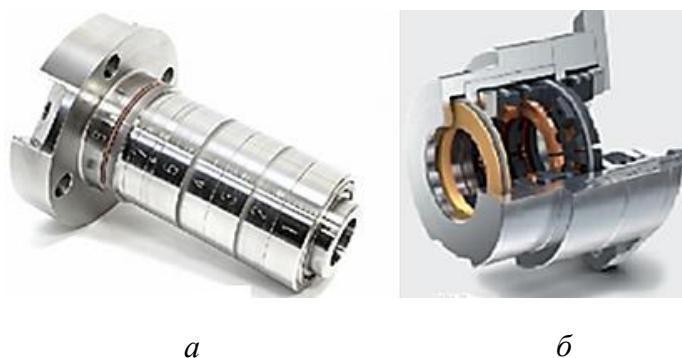


Рисунок 1 – Сальниковые устройства
а – газовый; *б* – маслосъемный

Ввиду простоты своей конструкции это одно из самых распространенных и давно известных уплотнительных устройств. Названия сальниковая набивка, сальник, сальниковый узел и другие сохранились с тех времён, когда для уплотнения в этих устройствах использовалась пропитанная жиром пенька. В современной промышленности используются другие материалы, в первую очередь антифрикционные полимерные материалы на основе фторопласта. Рассмотрим наиболее часто применяемые из них.

Флубон-15 и Флубон-20 – это материал на основе фторопласта-4, наполненного измельченными углеродными волокнами (соответственно 15% и 20%), полученными из тканей УТМ-8 или УТМ-8-1с,

обладающий рядом уникальных характеристик – низким коэффициентом трения (по стали 0,2) и малым износом сопряженных деталей [2].

При введении углеродных волокон антифрикционные свойства фторопласта повышаются в большей степени, чем при введении стеклянных волокон. Износостойкость Флубона-20 в 2000 раз выше износостойкости фторопласта-4.

Флубоны могут быть использованы для изготовления подшипников скольжения, уплотнительных колец сальниковых уплотнений штоков, сепараторов, подшипников качения, подвижных опор и других материалов узлов трения. Работающих в воздушной, жидкой или газовой средах и в вакууме в интервале температур от -260 до $+260^{\circ}\text{C}$ и временно – до 320°C .

С целью повышения показателей теплопроводности, твердости, стойкости к истиранию, уменьшения коэффициента термического расширения, а также снижению степени деформации изделия под нагрузкой во фторопласт-4 вводят различные композиции, которые выносятся к температуре его переработки (3600°C):

- Ф4К20: смесь кокса и фторопласта Ф-4, применяется при производстве поршневых колец, манжет и уплотнительных колец сальниковых уплотнений штоков, работающих в вакууме, газах, сухом воздухе;

- Ф4К15М5: смесь кокса и фторопласта-4, дисульфида молибдена, применяются при производстве поршневых колец, сжимающих сухие газы, а также в сальниковых уплотнениях в подвижных соединениях;

- Ф4С15: смесь фторопласта-4 и размолотого стекловолокна, применяется для различных антифрикционных деталей, работающих в среде сухих агрессивных газов.

Графитофторопластовые материалы АФГМ, АФГ-80ВС, 7В-2А состоят из фторопласта-4, наполненного графитом. Содержание графита в АФГМ – 45%, АФГ-80ВС – 20% 7В-2А – 50%. Графитофторопластовые материалы имеют высокую износостойкость (износ за 100 ч работы 20-50 мкм). АФГМ, АФГ-80ВС – самосмазывающиеся материалы, рекомендуемые для использования в узлах трения, работающих без смазки. Диапазон рабочих температур от -186 до $+180$, $+200$ и $+250^{\circ}\text{C}$ соответственно. Материал 7В-2А используется для изготовления вкладышей упорных и радиальных подшипников скольжения различных агрегатов и машин, работающих в потоке жидкостей.

Антифрикционные материалы группы Флувис представляют собой материалы на основе фторопласта-4 и модифицированных углеродных волокон белорусской разработки и производства [3, 4]. Торговая марка

Флувис зарегистрирована в Национальном реестре интеллектуальной собственности Беларуси (свидетельство №15045 от 14.10.1999г.). Материалы группы Флувис представлены следующими сериями марок:

– флувис ТУ РБ 03535279.071-99 – универсальный материал отличается высокими износостойкостью и термостойкостью, низким коэффициентом трения без смазки, уникальной химической стойкостью, отличными уплотнительными свойствами. Выпускается трех марок: «Флувис 10», «Флувис 20», «Флувис 30»;

– вако-флувис ТУ ВУ 400084698.165-2002 – предназначен для работы в узлах трения, работающих в вакууме и сухих газах. Он содержит в своем составе дисульфид молибдена (MoS_2). Выпускается двух марок: «Вако-флувис 15», «Вако-флувис 20»;

Сравнительная характеристика физико-механических свойств некоторых серийно выпускаемых в СНГ композитов на основе ПТФЭ приведена в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнение физико-механических свойств

Параметр	Фторопласт-4	Ф4К20	Флубон	Флувис-20
Наполнитель	нет	Кокс 20%	УВ 15...20%	УВ 18...20%
Плотность, кг/м ³	2190	2050	более 1940	1940-2000
Прочность при растяжении, МПа	25-35	13-15	17-20	17-26
Прочность на сжатие при 10% деформации МПа	20		30-35	32-36
Твердость по Бринеллю, МПа	30-40	50	50-60	50-57
КТРЛ при 20-200 °С, 10 ⁻⁵ К ⁻¹ . Вдоль/поперек	25	10-12	6,5-6,8	<u>12,5-14,2</u> 2,5
Износостойкость, отн. ед.	1	600	600	1000

Износостойкость материала – величина, трудно поддающаяся сравнению по литературным данным, так как триботехнические испытания проводятся при различных нагрузочно-скоростных режимах. В таблице приведены результаты сравнительных испытаний Флувиса с материалами российского производства в реальных условиях работы одного и того же компрессора [5].

Суперфлувис ТУ ВУ 400084698.178-2006 – при получении композита «Суперфлувис» используются углеродные волокна, покрытые тонким фторполимерным покрытием, что обеспечивает увеличение площади контакта поверхности наполнителя и фторопластовой матрицы.

Суперфлувис+ ТУ ВУ 400084698.280-2016 – надежен при работе в агрессивной среде и труднодоступных местах. В зависимости от состава материал выпускается двух марок: «Суперфлувис 10+» и «Суперфлувис+». Преимущество нового материала обусловлено усовершенствованием технологического процесса изготовления: фторполимерное нанопокрытие углеродных волокон гораздо лучше обеспечивает адгезию с фторопластовой матрицей.

Как видно из проведенного аналитического обзора, на отечественном рынке представлен широкий выбор полимерных антифрикционных материалов на основе фторопласта, обладающих уникальными физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками, не уступающими зарубежным аналогам. Применение этих материалов существенно снижает общий уровень износа деталей поршневых компрессоров, заметно увеличивая срок их эксплуатации и минимизирует вероятность отказа механизма во время работы, надежно защищая уплотняемые поверхности трущихся деталей.

ЛИТЕРАТУРА

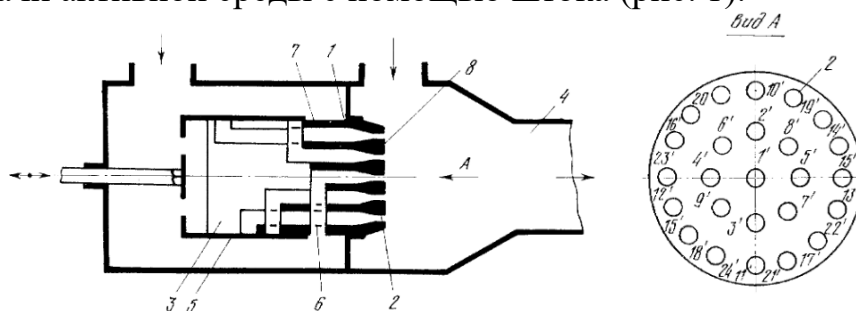
1. Пластинин, П. И. Поршневые компрессоры. Том 2. Основы проектирования. Конструкции: моногр. / П.И. Пластинин. - М.: КолосС, 2008. - 720 с.
2. ООО «СКМ». [Электронный ресурс]. URL: <http://ftorgrafit.ru>. (дата обращения: 30.01.2023).
3. Антифрикционные материалы Флувис. [Электронный ресурс]. URL: <http://fluvis.ru>. (Дата обращения: 30.01.2023).
4. ОАО «Гродненский механический завод». [Электронный ресурс]. URL: <http://www.gmz.by> (дата обращения: 30.01.2023).
5. Институт механики металлополимерных систем им. В.А. Белого НАН Беларуси. [Электронный ресурс]. URL: <https://mpri.org.by/be/kompozicionnyyantifrikcionnyematerialygruppy-fluvis/> (дата обращения: 31.01.2023).

КОНСТРУКЦИОННОЕ СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПАРОСТРУЙНЫХ ЭЖЕКТОРНЫХ ВАКУУМ-НАСОСОВ В ПРОИЗВОДСТВЕ КАПРОЛАКТАМА

Пароструйные эжекторные вакуум-насосы широко используются в химической промышленности за счет простоты технического устройства и наличия активной (эжектирующей) среды, образующейся в технологическом процессе, например, получения капролактама.

Работы, направленные на повышение эффективности струйных аппаратов путём увеличения количества сопел, как правило, представлены в виде патентов на изобретения. В [1] предложен эжектор, состоящий из сопел, каждое из которых направляет поток в свою камеру смешения и диффузор, при этом сопла соединены общей приёмной камерой. Решение является интересным с точки зрения увеличения площади рабочей струи эжектора и расхода подсосываемой смеси. Подобное решение позволяет уменьшить геометрические размеры сопла и диффузора при сохранении параметров функционирования, но при этом, является достаточно сложным в исполнении.

В работе [2] предложено решение, при котором эжектор состоит из нескольких параллельно расположенных сопел и одной камеры смешения с диффузором. Согласно заявленным характеристикам, данная конструкция расширяет диапазон работы устройства путём регулирования подачи активной среды с помощью штока (рис. 1).



1 – многоствольное активное сопло; 2 – стволы; 3 – корпус; 4 – камера смешения;
5 – гильза для осевого перемещения; 6 – входные отверстия стволлов;
7 – боковая поверхность корпуса; 8 – срез сопла.

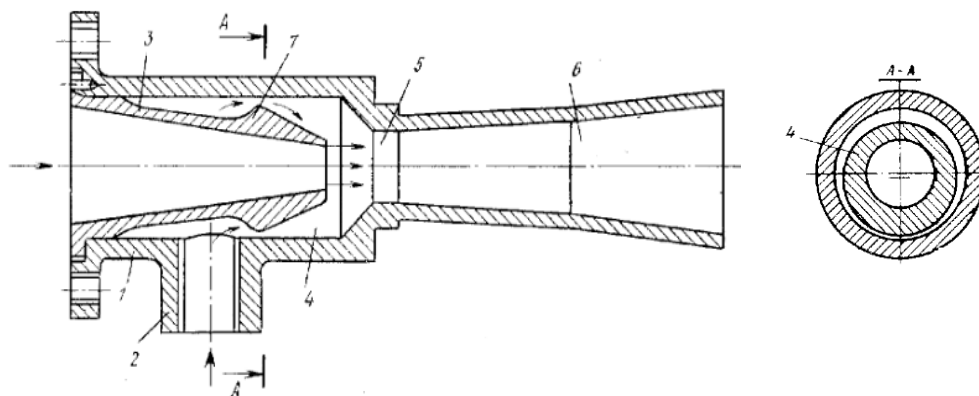
Рисунок 1 – Газовый эжектор с многоствольным активным соплом

При этом не ясно как обеспечивается соосность сопел и камеры смешения с диффузором. Данный эжектор обладает высокой производительностью, но малой степенью сжатия.

Известны работы по исследованию изобарической формы приёмных камер эжектора, эффективность применения данных камер показана Александровым [3].

Под изобарической приёмной камерой понимается приёмная камера, выходное сечение сопла и входное сечение камеры смешения в которых совпадают. К этому направлению разработок относится также ряд работ, направленных на интенсификацию процесса перемешивания потоков и выравнивание эпюр скоростей.

В [4] разработана конструкция эжектора с нанесением выступа на наружную поверхность сопла (рис. 2). Предложенное конструктивное решение способствует снижению аэродинамических потерь во входном и срединном отсеках приёмной камеры, соответственно. Снижение аэродинамических потерь приводит к повышению коэффициента инжекции.

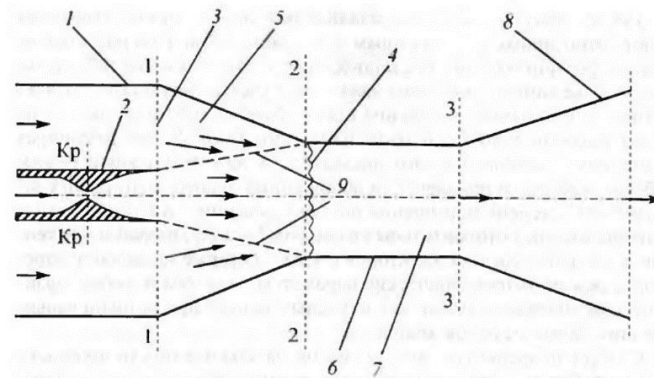


1 – корпус; 2 – патрубок подвода пассивной среды; 3 – сопло;
4 – приемная камера; 5 – камера смешения; 6 – диффузор;
7 – выступ, расположенный эксцентрично относительно оси сопла.

Рисунок 2 – Газоструйный эжектор

В ряде работ рассмотрено влияние формы камеры смешения диффузора на интенсивность перемешивания потока и характеристику эжектора.

В работах [5–7], например, показано, что наличие конфузорной части камеры смешения (рис. 3) повышает коэффициент инжекции по сравнению с цилиндрической камерой смешения. Эта разработка применена всеми заводами-изготовителями пароструйных эжекторов. Широкомасштабные экспериментальные исследования эжекторов с такой формой камеры смешения проведены Соколовым, Берманом [5, 8]. Показано, что камеры смешения подобной формы работают на расчётных характеристиках в широком диапазоне параметров, т.к. в процессе эксплуатации могут изменяться расходы и температуры подсосываемой газовой смеси, а также температуры циркуляционной воды.



1 – подводящий участок; 2 – сопло для высоконапорного газа;
 3 – сопло для низконапорного газа; 4 – прямой скачок; 5 – начальный участок;
 6 – горловина; 7 – выходной участок; 8 – диффузор; 9 – граница струй.

Рисунок 3 – Схема эжектора с суживающейся камерой смешения

В то же время в ряде современных зарубежных работ [9, 10] предлагается описывать форму камеру смешения эжектора сложными математическими функциями. Так в [10] профиль камеры смешения описывается кривыми Безье второго порядка, исходя из условия постоянства значения момента импульса струи по длине камеры смешения. При этом площадь сечения данной камеры непрерывно уменьшается по ходу струи, а участок перехода от камеры смешения к диффузору представляет собой критическое сечение. Данный метод совершенствования эжекторов может рассматривать как перспективный, однако он требует дополнительных исследований, так как был опробован для эжектора, предназначенного для работы в одном фиксированном режиме.

По данным [11] с увеличением расстояния между соплом и диффузором расход эжектируемого воздуха при постоянном давлении всасывания на рабочем участке характеристики эжектора (пологий участок) возрастает, тогда как противодавление и степень сжатия уменьшаются. Если расстояние между соплом и диффузором приближается к минимально возможному расстоянию, то уменьшение производительности эжектора не сопровождается ростом противодавления или степени сжатия. С другой стороны, если сопло слишком удалено от диффузора, то при давлениях, близких к давлению всасывания ненагруженного эжектора, работа аппарата становится неустойчивой.

Интерес представляет исследование [12], в котором кроме известной формы сечения критического сечения сопла «окружность» рассмотрены такие формы как «эллипс», «квадрат», «крестообразная» форма и другие. В результате численного моделирования установлено, что сопло с «крестообразной» формой критического сечения обладает наибольшим коэффициентом инжекции за счёт интенсификации процесса перемешивания в камере смешения.

Можно выделить несколько основных параметров, определяющих оптимизацию процессов в струйном аппарате, ведущих к конструкционному совершенствованию парожеткторной установки.

К таким параметрам относятся:

- геометрические параметры и осевое положение сопла;
- формы приёмных камер, камер смешения, диффузора.

Отдельным современным направлением совершенствования струйных аппаратов эжеткоров является численное моделирование газодинамических процессов, протекающих внутри эжеткоров. Целью этих исследований было не только изучение фундаментальных основ газодинамики и теплообмена, но и условий работы эжеткоров при различных геометрических характеристиках сопла и диффузора, а также условий эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Газоструйный эжетктор: № 183318 РФ. Оpubл. 17.06.1966.
2. Газоструйный эжетктор: № 987205 РФ. Оpubл. 17.01.1983.
3. Александров В.Ю. Оптимальные эжеткторы. – М.: Машиностроение, 2012. – 136 с.
4. Газоструйный эжетктор: № 661150 РФ. Оpubл. 05.05.1979.
5. Соколов Е.Я. Струйные аппараты – М.: Энергоатомиздат, 1989. 352 с.
6. Белевич А.И. Конструкции и характеристики пароструйных эжеткоров турбин ТЭС и АЭС // Сборник трудов ВТИ. – М.: Энергоатомиздат. – 1985 г. – С. 42–48.
7. Цегельский В.Г. Струйные аппараты. – М.: Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2017. 576 с.

Г.А. Кляхин, магистрант (ОАО «ГродноАзот», г. Гродно);
В.С. Францкевич, зав. кафедрой МиАХиСП, канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

МЕТОДИКА РАСЧЕТА МНОГОСТУПЕНЧАТЫХ ПАРОЭЖЕКТОРНЫХ УСТАНОВОК

Несмотря на внешнюю простоту устройства пароструйного эжектора, происходящие в нем термо- и газодинамические процессы сложны и до сих пор не изучены полностью. Исследованию особенностей этих процессов посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ как зарубежных, так и отечественных исследователей [1–4].

В настоящее время существуют три направления расчёта пароструйных эжекторов. Одно из них (теоретическое) основано на детальном рассмотрении процессов расширения, смешения и сжатия потоков с детальной количественной оценкой потерь на каждом этапе. Для описания происходящих процессов используются обычные термодинамические зависимости истечения газов и пара. Применительно к эжекторам конденсационных установок паровых турбин такая теория была развита и систематизирована Блюдовым [5].

Детальное рассмотрение процессов в отдельных элементах проточной части эжектора (сопло, камера смешения, диффузор) – достоинство методов теоретического направления. В то же время ряд допущений настолько снижает точность, что громоздкость этих методов становится неоправданной.

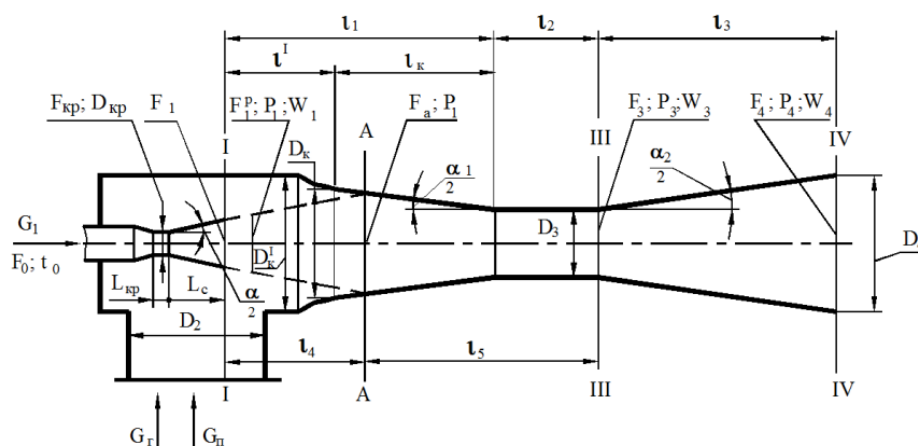
Отличительная черта второго направления (полуэмпирического) – отказ от детальной оценки процессов в отдельных частях проточной части эжектора и применение в расчете газодинамических функций [2, 3]. Авторы этих методик выводят расчетные уравнения для определения зависимости между геометрическими и газодинамическими параметрами в ряде основных сечений эжектора: в критическом сечении и на выходе из сопла, в начале и конце камеры смешения, за диффузором. В этих работах выводятся расчетные уравнения, в том числе с использованием достижений газовой динамики, моделируется на этой основе характер физических процессов в пароструйном эжекторе (предельные режимы), исследуются переменные режимы (характеристики) как одноступенчатого, так и многоступенчатого эжектора, определяется наиболее экономичный (предельный) режим. Принимая, что в двух сечениях проточной части эжектора – в критическом сечении сопла и в

цилиндрической части диффузора реализуются критические (со скоростью звука) режимы течения газов, рассчитывается соотношение площади данных проходных сечений.

Определение осевых размеров струйных насосов проводится с помощью экспериментальных данных, путем введения различных поправочных коэффициентов.

Такой подход существенным образом отличает его от первого направления и накладывает некоторые ограничения, связанные с возможностью расчёта только тех режимов и конструкций, для которых известны необходимые эмпирические величины.

Основные геометрические параметры пароструйного эжекторного вакуум-насоса представлены на рисунке 1.



F – площадь сечения; D – диаметр; P – давление; t – температура; W – скорость потока; G – расход; L – длина элемента; l – длина участка; α – угол; I – выходное сечение сопла; $A-A$ – «эффективное сечение»; III – выходное сечение камеры смешения/входное сечение диффузора; IV – выходное сечение диффузора.

Рисунок 1 – Схема пароструйного аппарата эжектора с обозначением основных геометрических параметров и потоков сред

Учитывая сложность газодинамических процессов в сверхзвуковом эжекторе, авторы третьего направления – эмпирического – отказываются от выводов громоздких расчетных уравнений. Эмпирическая методика расчета, основанная на результатах исследования большого количества пароструйных эжекторов, наиболее полно разработана Вигандом. Он установил, что коэффициент эжекции эжектора зависит от трех величин: давления рабочего пара, давления пара на выходе из сопла и давления сжатой смеси. Для практических целей удобнее выразить расход пара в зависимости от соотношений между этими величинами, а именно, от степени расширения $E = P_{pn} / P_1$ пара в сопле и степени сжатия $\varepsilon = P_4 / P_1$ паровоздушной смеси в эжекторе. Следова-

тельно, коэффициент эжекции, равный отношению расхода эжектируемой парогазовой смеси к расходу рабочего пара, определяется функциональной зависимостью (1).

$$u_{\varepsilon} = f(E, \varepsilon). \quad (1)$$

Из этого выражения следует, что геометрически подобные эжекторы при одинаковых рабочих условиях имеют одинаковые рабочие характеристики. Функциональная зависимость может (1) использоваться для расчёта эжекторов, удаляющих чистый пар, паровоздушную или газовую смесь, а также воздух. Определяемые коэффициенты эжекции несколько занижены относительно реальных, что приводит к увеличению расхода рабочего пара на ступень. Функциональная зависимость (1) графически представлена на диаграмме для определения коэффициента эжекции u_{ε} .

При определении основного геометрического параметра эжектора $F_{кр} / F_3$ ($F_{кр}$ – площадь критического сечения сопла, F_3 – площадь сечения цилиндрического участка диффузора) Рамм исходит из того, что в обоих сечениях достигается критическая скорость истечения, равная местной скорости звука. Это позволяет использовать простые термодинамические зависимости [9].

Достоинством эмпирических методов является простота расчета и надежность, а недостатком – ограниченность их применения конкретным диапазоном исследованных конструкций и режимов функционирования эжекторов. Ряд методик расчета эжекторов, относящихся к полумпирическому и эмпирическому направлениям, получил распространение при разработке многоступенчатых устройств по перекачке газовых смесей в химической промышленности.

Методика Калужского турбинного завода (КТЗ) основана на большом объеме экспериментальных данных для многоступенчатых эжекторов конкретных геометрических характеристик. Ряд исследований [1,4] подтвердил, что методика применима в широком диапазоне изменения параметров пара, коэффициентов эжекции и степеней сжатия пароструйных эжекторов. В результате обработки большого числа экспериментальных данных построена обобщенная диаграмма для расчета ступеней 2-х, 3-х ступенчатых пароструйных эжекторов [4]. Диаграмма использует данные, полученные при испытаниях эжекторов с проточной частью, выполненной по типу схемы, приведенной на рисунке 1 при оптимальном расстоянии сопла от камеры смешения. Использование диаграммы существенно упрощает расчет эжекторных ступеней и одновременно обеспечивает высокую надежность данных, которые базируются на результатах многочисленных экспериментов.

Важнейшей характеристикой эжектора при заданных параметрах пара является отношение сечения цилиндрической камеры смешения F_3 к критическому сечению рабочего сопла $F_{кр}$ (основной геометрический параметр эжектора) (см. рис. 1):

$$F^* = \frac{F_3}{F_{кр}} = \left(\frac{D_3}{D_{кр}} \right), \quad (2)$$

где $D_{кр}$ – критический диаметр сопла, мм; D_3 – диаметр цилиндрического участка диффузора, мм.

Выбор этого параметра в значительной степени определяет размеры ступени эжектора. Характеристику пароструйного эжектора можно изменять, меняя расход рабочего пара. Возрастание расхода пара при любом фиксированном положении сопла вызывает увеличение степени сжатия, а также приводит к росту давления всасывания при малых расходах воздуха. С увеличением расхода рабочего пара производительность эжектора уменьшается в области малых давлений всасывания и растет в области повышенных давлений всасывания. Таким образом, для эжекторов любых размеров в области повышенных давлений всасывания можно получить большие расходы эжектируемого газа, если увеличить расход рабочего пара. Это дает возможность снижать капитальные затраты за счет уменьшения размеров эжектора, но приводит, в свою очередь, к увеличению эксплуатационных расходов.

Методики расчета эжекторов, относящихся к полуэмпирическому и эмпирическому направлениям, более предпочтительны при разработке многоступенчатых устройств по перекачке газовых смесей в химической промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берман Л.Д. Воздушные насосы конденсационных установок паровых турбин. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 96 с.
2. Соколов Е.Я. Струйные аппараты – М.: Энергоатомиздат, 1989. – 352 с.
3. Робожев А.В. Методика расчета многоступенчатых пароструйных эжекторов. – М.: Машиностроение 1965. – 76 с.
4. Шкловер Г.Г. Исследование и расчет конденсационных установок паровых турбин. – М.: Энергоатомиздат, 1985. – 240 с.
5. Блюдов В.П. Конденсационные устройства паровых турбин. – М.: Госэнергоиздат, 1951. – 207 с.

АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ МАСЛОСЪЕМНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПОРШНЕВЫХ КОМПРЕССОРОВ

Поршневые компрессоры для сжатия и подачи газа под давлением считаются самым давним и распространенным типом энергетических машин возвратно-поступательного действия. Одним из основных узлов поршневых компрессоров является маслоотъемный сальниковый узел, схема которого представлена на рисунке 1.

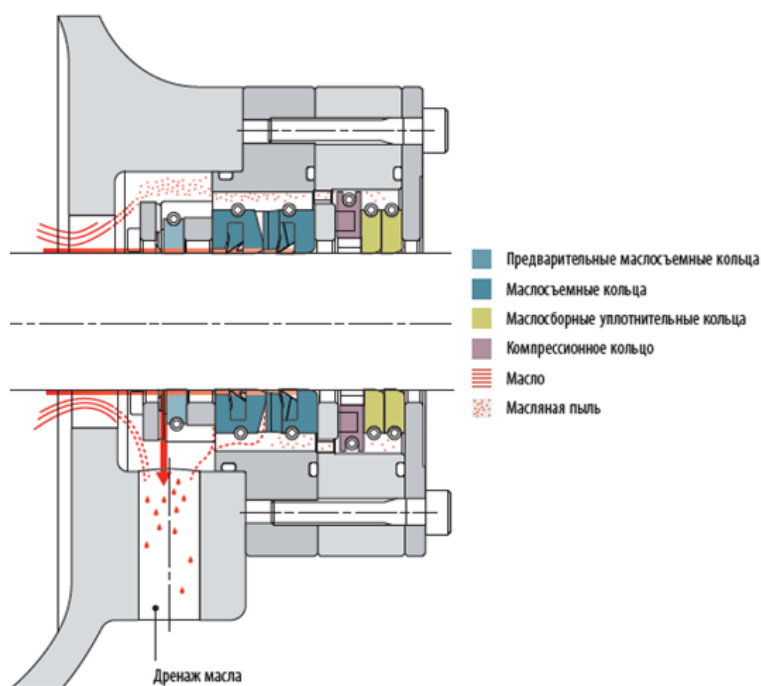


Рисунок 1 – Маслоотъемный сальниковый узел

Маслоотъемный сальник помогает увеличить надёжность поршневых компрессоров, удерживая смазочное масло в требуемых местах и не допуская загрязнения маслом компонентов и технологических процессов дальше по линии. Надлежащим образом работающий маслоотъемный сальник также снижает расход масла и затраты, обеспечивая при этом защиту окружающей среды от утечек.

Как правило маслоотъемный сальник состоит из трех основных элементов, каждый из которых выполняет свою функцию. Первым элементом является предварительное маслоотъемное кольцо. Гладкая поверхность этого кольца препятствует попаданию основного объема масла в корпус маслоотъемного сальника и заполнению камер. После

предварительного маслосъемного кольца следует несколько колец, оптимальная конструкция краев которых позволяет снять со штока все масло, кроме тонкой пленки. При отсутствии масляной пленки может возникнуть высокий износ колец или штока. Маслосборные уплотнительные кольца предотвращают попадание масляной пыли из корпуса маслосъемного сальника в разделительную секцию. Как и у элементов маслосъемного сальника, контактная поверхность этих колец оптимизирована для обеспечения всех требований динамической герметичности. Объем утечки масла во время прямого хода равен объему масла, возвращаемому во время обратного хода.

Различные условия работы поршневых компрессоров потребовали создания множества типов маслосъемных колец, отличающихся конструктивным исполнением, материалами и областями применения. Общепринятой классификации маслосъемных колец нет.

Для проведения анализа конструкций маслосъемных элементов были выбраны передовые запатентованные конструкции некоторых мировых лидеров в области конструирования и производства деталей и комплектующих к поршневым компрессорам (Cook Compression, Burckhardt Compression и др.). Десятилетия опыта в создании систем масляных уплотнений штоков, всестороннее изучение конструкций и материалов для их изготовления, позволили получить высокопроизводительные, долговечные и эффективные маслосъемные элементы. Рассмотрим некоторые из них. Конструкции маслосъемных элементов представлены на рисунке 2.

Конструкция типа RWS (см. рис. 2 а) – это простая опробованная конструкция, которая обычно используется в компоновках с двумя или тремя кольцами. Кольца имеют радиальные разрезы с дренажными каналами на поверхности. Выполняются из чугуна, бронзы или неметаллических материалов.

Конструкция типа RUG (см. рис. 2 б) – это более усовершенствованная конструкция, которая обычно используется в компоновках с двумя или тремя кольцами. Кольца имеют радиальные разрезы с дренажными каналами на поверхности, а также просверленные отверстия для улучшения распределения масла. Выполняются из неметаллических материалов.

Конструкцией типа 560 (см. рис. 2 в) обеспечивается удаление масла и газонепроницаемое уплотнение. Обычно используется в компоновке с тремя кольцами: два маслосъемных кольца с радиальными разрезами и уплотнительное кольцо с торцевыми тангенциальными разрезами.

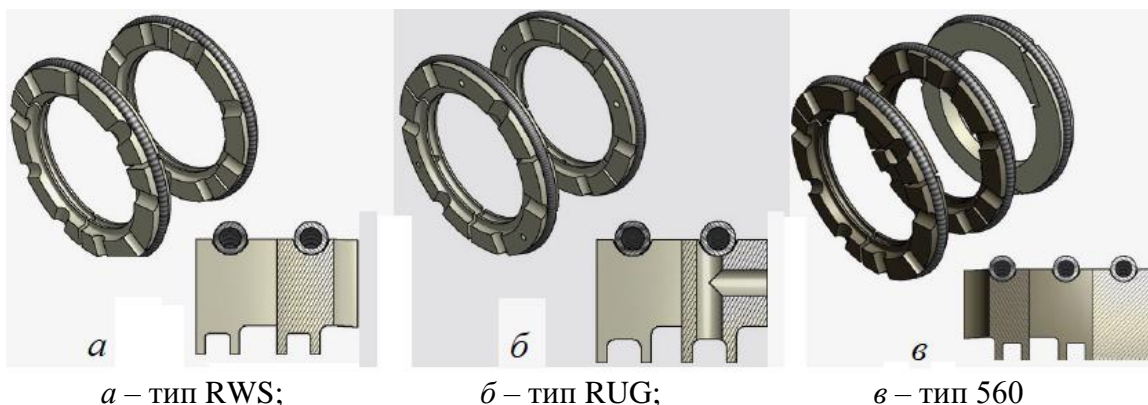


Рисунок 2 – Конструкции маслоъемных элементов

Далее на рисунке 3 рассмотрим конструкции маслоъемных колец типа LW, предлагаемых одним из мировых лидеров на рынке поршневых компрессионных систем Burckhardt Compression.



Рисунок 3 – Конструкции маслоъемных колец типа LW

LW 100 – предварительное маслоъемные кольцо. Это первый элемент, защищающий следующие кольца от переполнения. Представляет собой цельное кольцо с отсутствием смазочных канавок. Работает как маслоотражатель.

LW 200 – маслоъемное кольцо, предназначенное для использования в вертикальных поршневых компрессорах. Представляет собой цельное кольцо с соединением в косой стык. Имеет острую переднюю кромку и радиальные канавки.

LW 250 – надежное маслоъемное кольцо для универсального использования состоящее из трех частей с радиальным разрезом и острой кромкой.

LW 300 – высокоэффективное маслоъемное кольцо с превосходной адаптацией к нетиповым штокам, состоящее из трех частей с радиальным разрезом.

LW 400 – высокопроизводительное гибридное маслоъемное кольцо с радиальным разрезом. При работе используется технология

«бритвенного лезвия» – металлическое маслосъемное кольцо в неметаллическом держателе для точного и оптимального отвода масла.

На рисунке 4 показаны две современные конструкции уплотнительных элементов типа LS, также состоящие из подпружиненных секторов.



Рисунок 4 – Масляные уплотнительные элементы типа LS

LS 810 – уплотнительный элемент, предотвращающий попадание масляной пыли в разделительную секцию.

LS 820 – надежный масляный уплотнительный элемент с очень хорошей адаптацией к нестандартным штокам.

Представленные в рамках проведения анализа конструкции маслосъемных элементов поршневых компрессоров являются на сегодняшний день наиболее передовыми и высокоэффективными, что и позволяет в конечном итоге добиться от компрессорного оборудования максимальной надёжности и безотказности. Правильно подобранные и установленные уплотнительные маслосъемные элементы позволяют увеличить производительность компрессора, снизить затраты, связанные с использованием энергетических ресурсов, простоем, недопуском продукции и ремонтом оборудования.

Анализ и исследование особенностей конструкций маслосъемных элементов поршневых компрессоров направлено на усовершенствование существующих и разработку новых импортозамещающих конструкций.

И.А. Левданский; А.А. Ковалева, асп.;
А.А. Тлеумуратов, магистрант;
А.Э. Левданский, зав. кафедрой ПиАХП, д-р техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СКОРОСТИ ГАЗОВОГО ПОТОКА ДЛЯ МЕХАНИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОЙ ВЛАГИ

Стадия сушки находит широкое применение при получении различных продуктов на предприятиях химической, пищевой промышленности и производства строительных материалов.

В классическом понимании процесс сушки связан с изменением агрегатного состояния влаги путем перевода её из жидкого состояния в парообразное. Изменение агрегатного состояния вещества, при переходе из жидкого состояния в парообразное связано с большими удельными энергозатратами. Существует большое количество сыпучих материалов, у которых влага может находиться только на поверхности частиц. Очевидно, что в этом случае, более экономичным является механическое удаление влаги с поверхности высушиваемого материала. Один из вариантов удаления такой влаги может являться их обдув скоростным газовым потоком. В этом случае важно создать необходимую минимальную скорость обдува частиц газовым потоком.

Минимальная скорость газового потока должна обеспечивать срыв пленки жидкости с поверхности твердых частиц. Определить эту скорость возможно рассмотрев силы, действующие на пленку жидкости находящейся на поверхности обдуваемой частицы. Момент срыва пленки жидкости с поверхности частицы возможен при равенстве нулю суммы этих сил, в частности: силы тяжести, силы трения, вызванной обтеканием её газовым потоком и силы поверхностного натяжения, предотвращающей разрыв пленки жидкости. На величину критической скорости газового потока будет оказывать существенное влияние взаимное направление векторов перечисленных сил. Очевидно, что сила тяжести всегда направлена вниз, а направление вектора скорости газового потока может быть любым. Возможны два крайних варианта по взаимному направлению этих векторов. Направления векторов могут совпадать и быть направленными в противоположные стороны.

Нами были выполнены теоретические расчеты для обоих случаев. При этом, когда рассматривался случай обдува частицы восходящим газовым потоком принималось условие, что на поверхности частицы содержится максимальное количество влаги, которую способны

удержать силы поверхностного натяжения. Подходы к расчету максимально возможного количества поверхностной влаги для сферической частицы излагались нами ранее [1]. Для случая обдува частиц нисходящим газовым потоком, расчеты проводились для разного количества поверхностной влаги. Количество этой влаги учитывалось величиной относительной доли ϕ к максимально возможному, количеству воды на поверхности частицы.

Для расчета силы трения, вызванной обтеканием пленки поверхностной влаги газовым потоком была учтена её деформация под воздействием газового потока. Поверхностная влага будет вытягиваться в виде цилиндра в направлении скорости газового потока. Диаметр цилиндра будет сопоставим с диаметром частицы. Завершаться данная форма капли будет полусферической поверхностью, так как жидкость всегда стремится к минимальной поверхности границы раздела фаз.

Сила трения в значительной мере зависит от скорости газового потока. Следует отметить, что при обтекании любого тела газовым потоком всегда наблюдается неравномерность поля распределения скоростей движущейся среды вокруг обтекаемого тела. Нами для расчетов была выбрана частица шарообразной формы. Исследованием процесса обтекания шара в своё время занимались многие именитые ученые Г. Стокс [2], Л. Прандтль [3]. В учебнике Л.Г. Лойцянского «Механика жидкости и газа» [4, стр.288] приведен вывод уравнения, описывающего распределение скоростей среды, обтекающей сферу.

Существуют различные подходы к расчету искомой нами силы трения. Как следствие, предлагаются различные зависимости для таких расчетов. К сожалению, получаемые по этим зависимостям результаты имеют значительное расхождение. Нами также были проведены и экспериментальные исследования, по изучению влияния скорости газового потока на количество влаги находящейся на поверхности обдуваемых газом частиц. Экспериментальные исследования позволяют нам утверждать, что результаты расчетов наиболее близки к реальным, если для вычислений силы трения возникающей при обтекании газовым потоком частицы, используется зависимость, приведенная в монографии В.Б. Когана [5].

На рисунке 1 в графическом виде показаны результаты таких расчетов для восходящего газового потока. В расчетные формулы подставлялись физические параметры, соответствующие атмосферному давлению и температуре 20 °С.

Существенное различие в значениях критической скорости газового потока в зависимости от вида жидкости, объясняется различными

величинами поверхностного натяжения для каждой из них. Естественно, что чем выше величина поверхностного натяжения жидкости, тем выше критическая скорость газового потока. Следует отметить, что критические скорости газового потока рассчитаны для идеальных условий: речь идет об одиночной частице, как следствие не учитываются столкновения частиц между собой и стенками аппарата; частица имеет форму правильного шара.

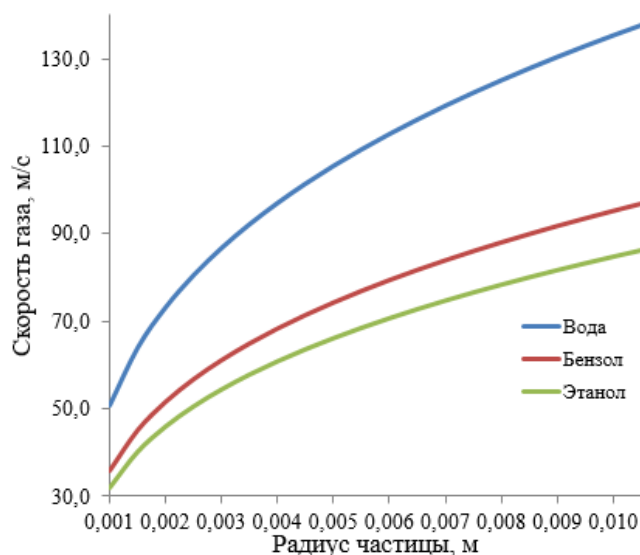


Рисунок 1 – Величина критической скорости восходящего газового потока для частиц с максимальной поверхностной влагой в зависимости от их размера

Естественно в реальных условиях значения критических скоростей будут значительно ниже. Отклонения формы частиц от сферической, соударения частиц между собой и стенками аппарата, неравномерность распределения скорости газового потока по сечению аппарата будут способствовать срыву влаги с поверхности частицы.

Совершенно иная картина будет наблюдаться при использовании нисходящего газового потока. При наличии на поверхности частиц максимального количества влаги пленка жидкости готова разрушиться под действием собственного веса. Воздействие даже малых скоростей нисходящего потока газа будет интенсифицировать процесс срыва поверхностной влаги. Очевидно, что величины скоростей газового потока способных сорвать влагу с поверхности частиц зависит от количества влаги находящейся на поверхности этих частиц. Увеличение количества влаги, находящейся на поверхности частиц приводит к увеличению поверхности контакта влаги с газовым потоком. По данной поверхности действуют касательные напряжения, стремящиеся сорвать пленку влаги с поверхности частиц. Результаты расчетов критической

скорости для случая нисходящего газового потока представлены в графическом виде на рисунке 2.

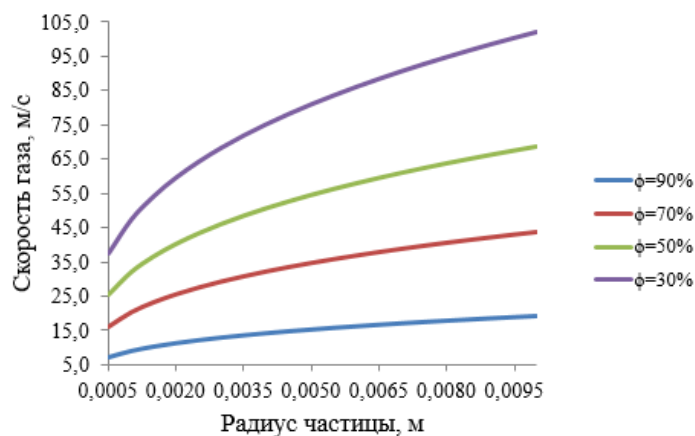


Рисунок 2 - Зависимость критической скорости нисходящего газового потока от радиуса частиц смоченных пленкой воды

Выполненные расчеты показывают не перспективность разработки аппаратов удаления поверхностной влаги в восходящих газовых потоках. Такие аппараты требуют придания газовому потоку скорости, как минимум, в десятки метров в секунду, что связано с большими энергетическими затратами. При этом следует учитывать, что речь идет не столько о скорости газового потока, сколько о разности скоростей газового потока и влажных частиц в нем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левданский И.А., Ковалева А.А., Кулевец П.С., Левданский А.Э. Расчет максимально возможной влажности сыпучего непористого материала через величину поверхностного натяжения жидкости // сборник материалов V Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке «Нефтегазохимия». – Минск, 2022. – С. 234–238.

2. Stokes G.G. On the Effect of Internal Friction of Fluids on the Motion of Pendulums // Transaction of the Cambridge Philosophical Society. – 1851. – Vol. 9, Part 2. – P. 8–106.

3. Prandtl L. The mechanics of viscous fluids, in Durand, «Aerodynamic Theory» // Julius Springer. Berlin. – 1935. – Vol. 3. – P. 34–208.

4. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. Учебник для вузов. – 7-е изд., испр. – М.: Дрофа. – 2003. – 840 с.

5. Коган В.Б. Теоретические основы типовых процессов химической технологии Л.: Химия. – 1977. – 592 с.

ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ИЗМЕЛЬЧЕННЫХ ПБТФ И АБС

Изделия из пластмасс стали важной частью нашей жизни, так как они широко используются для изготовления различных деталей и изделий. За последние 50 лет мировое производство пластмассовых изделий экспоненциально возросло. Однако, помимо пользы использования пластика в различных отраслях промышленности, существует проблема пластикового загрязнения. Стоит отметить, что пластиковое загрязнение – это глобальная проблема. Приблизительно 7 миллиардов из 9,2 миллиардов тонн пластика, произведенного с 1950 по 2017 годы, превратились в пластиковые отходы, которые оказались на свалках [1].

Результаты деятельности программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) показывают, что проблема пластикового загрязнения влечет за собой экологические, социальные, экономические риски. В связи с этим проблему пластикового загрязнения ставят в один ряд с другими экологическими факторами, такими как изменение климата, деградация экосистем и использование ресурсов.

Частично проблему пластикового загрязнения можно решить путем продления жизненного цикла продукции, изготовленной из пластика. Так, использование в производстве пластиковых изделий вторичного сырья, приведет к сокращению отходов пластмасс. Однако, использование пластиковых отходов в качестве вторичного сырья требует от переработчиков отходов высокой степени разделения пластиковых смесей на отдельные группы пластмасс. Это требование к переработчикам пластиковых отходов обусловлено физико-химическими и физико-механическими свойствами различных видов и типов пластмасс.

Известно, что в качестве эксперимента для разделения смеси полимерных отходов были использованы технологии разработанные в области обогащения полезных ископаемых. Одной из таких технологий является метод пенной флотации. Метод флотации наиболее распространенный процесс концентрации, используемый в минеральной промышленности, позволяющий отделить гидрофобный материал от гидрофильного. Принципиальные стадии процесса флотационного разделения можно описать следующим образом: через смесь гидрофобных и

гидрофильных частиц, представляющих собой водную суспензию, пропускают сжатый воздух, в тоже время гидрофобные частицы прикрепляются к пузырькам воздуха и под действием плавучести переносятся из суспензии в зону пены, образованную на поверхности столба жидкости. В свою очередь гидрофильные частицы не прикрепляются к пузырькам воздуха и остаются в пульпе.

Использование процесса флотации для разделения пластмасс является особенно актуальным поскольку, в отличие от большинства минералов, пластики в своем естественном состоянии проявляют гидрофобные свойства. Для разделения смесей пластмасс методом пенной флотации, один или несколько типов пластика должен обладать гидрофильными свойствами, это достигается путем добавления селективных смачивающих агентов [2].

Цель работы заключалась в исследовании влияния концентрации раствора поверхностно-активного вещества (алкилполиглюкозид) на эффективность разделения смеси измельченных пластмасс, состоящей из полибутилентерефталата (ПБТФ) и акрилонитрилбутадиенстирола (АБС).

Методом пенной флотации проводили разделение смеси измельченных пластмасс. Флотационную колонну наполняли раствором алкилполиглюкозид. В нижней части флотационного аппарата установлен аэратор в виде спирали, для равномерного распределения пузырьков газа по поперечному сечению колонны. На основании экспериментальных данных установлено, что расход газа составлял $2,2 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$. Смесь полибутилентерефталата и акрилонитрилбутадиенстирола загружали через ячейковый питатель, расположенный в верхней части колонны, в соотношении 1:1. Размер частиц загружаемых пластмасс варьируется в диапазоне 3–4 мм. В рабочем растворе частицы ПБТФ проявляют гидрофобные свойства, вследствие чего образуется комплекс «пузырек-частица». Данный комплекс обладает фиктивной плотностью меньше, чем плотность рабочей жидкости, что заставляет его всплывать на поверхность раствора под действием силы Архимеда. Поверхность частиц АБС проявляет гидрофильные свойства под действием поверхностно-активного вещества, полностью смачивается рабочей жидкостью, и под действием силы тяжести пластмассовые частицы оседают на дно колонны. Окончанием процесса флотационного разделения считали момент времени, в который не наблюдались твердые частицы пластмасс в объеме рабочей жидкости. После чего отбирали концентрат вместе с пеной в верхней части колонны методом сгона, а остаток – из нижней части методом слива. Отобранные фракции обрабатывали гравиметрическим методом.

На рисунке 1 представлена зависимость степени извлечения ПБТФ и чистоты концентрата от концентрации раствора ПАВ.

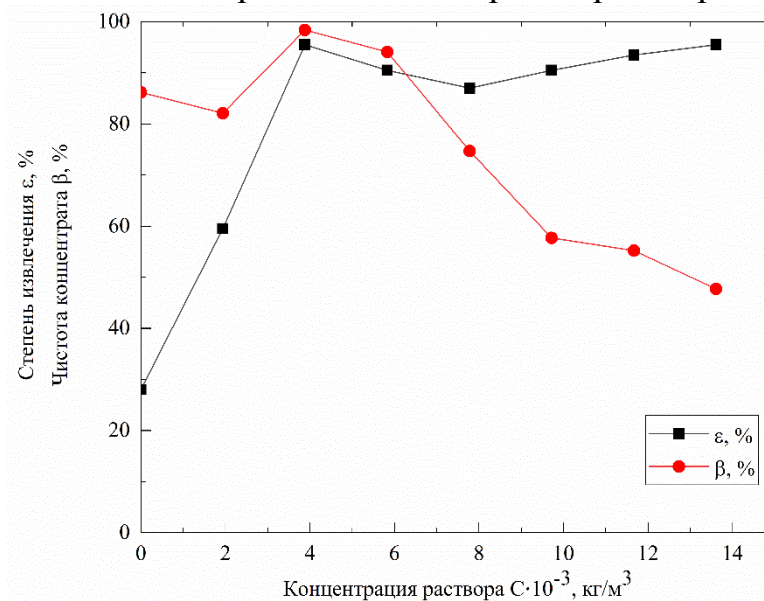


Рисунок 1 – Зависимости степени извлечения ПБТФ и чистоты концентрата от концентрации раствора ПАВ при расходе воздуха $2,2 \text{ м}^3/(\text{ч} \cdot \text{м}^2)$

На полученной зависимости степени извлечения ПБТФ, представленной на рисунке 1, наблюдается два максимума при концентрациях раствора алкилполиглюкозида $3,88 \cdot 10^{-3}$ и $13,61 \text{ кг/м}^3$, однако с увеличением концентрации раствора чистота концентрата значительно снижается и при концентрации раствора $13,61 \text{ кг/м}^3$ достигает значения менее 50 %. Таким образом, наиболее эффективными условиями флотационного извлечения полибутилентерефталата из смеси измельченных пластмасс является концентрация алкилполиглюкозида $3,88 \cdot 10^{-3} \text{ кг/м}^3$, при которой степень извлечения ПБТФ достигает 95,0 мас. % и чистота концентрата составляет 98,5 мас. %.

ЛИТЕРАТУРА

1. ООН программа по окружающей среде [Электронный ресурс]: Пластиковое загрязнение. URL: <https://www.unep.org/ru/plastikovoe-zagryaznenie> (дата обращения: 18.01.2023).
2. Левданский А.Э., Опимах Е. В., Волненко А., Жумадуллаев Д. Изучение влияния концентрации поверхностно-активных веществ на процесс флотационного разделения измельченных пластмасс // Вестник КазНУ. – 2019. – № 6. – С. 893–900.

В.С. Францкевич, зав. кафедрой МиАХиСП, канд. техн. наук;
П.С. Гребенчук, доц., канд. техн. наук;
А.В. Поспелов, науч. сотр. (БГТУ, г. Минск);
А.С. Агейчик (ОАО «Завод горного воска»)

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА ВКЛАДЫШЕЙ ПОДШИПНИКОВ СКОЛЬЖЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ НАСОСОВ

В последнее время резко возрастает значение графита в машиностроении и химическом аппаратостроении. Графит оказывается незаменимым антифрикционным материалом, заменяющим жидкое смазочное масло, и используется в различных условиях работы машин. Графитовые подшипники могут работать при температуре от 18 до 400 °С в окислительной среде без охлаждения. При изменениях температуры линейные размеры графитовых подшипников и втулок практически не изменяются. Коэффициент трения таких подшипников равен 0,1-0,25 и зависит от числа оборотов, нагрузки, условий работы и степени загрязненности среды.

Объектом исследований является материал подшипников скольжения химических насосов. ОАО «Завод горного воска» предоставило для изучения углеродистые втулки подшипников скольжения двух производителей: Китай и РФ (в дальнейшем образцы 1 и 2 соответственно).

Цель работы – определение элементарного состава материала вкладышей подшипников скольжения центробежных насосов и их химической стойкости в щелочной среде.

Исследования элементного состава предоставленных образцов и их минерального наполнителя проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

Определение содержания минеральной (неорганической) составляющей предоставленных образцов проводили термогравиметрическим методом с помощью TGA/DSC-1/1600 HF (METTLER TOLEDO Instruments, Швейцария). Термический анализ проводили при следующих условиях: температура 1000±1 °С; время – 120 минут.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили с помощью рентгеновского дифрактометра D8 Advance Bruker AXS. Обработку полученных дифрактограмм осуществляли в программном обеспечении Match! с использованием эталонной базы COD (Crystallography Open Database).

С помощью метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) получены изображения поверхности графитовых подшипников.

Анализ этих изображений показал, что поверхность образца № 1 характеризуется областями различной контрастности, что может свидетельствовать о наличии неоднородности состава. На СЭМ изображениях поверхности образца № 2 контрастные области наблюдаются в меньшей степени, что может указывать на более однородный состав.

Результаты исследования химического состава (EDX анализ) поверхности предоставленных образцов представлены в таблице.

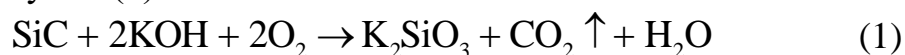
Таблица – Химический состав образцов в пересчете на оксиды

Оксиды	№ образца	
	Содержание, мас. %	
	1	2
С	37.4	98.2
MgO	-	0.7
Al ₂ O ₃	1.2	-
SiO ₂	61.4	0.6
SO ₃	-	0.1
K ₂ O	-	0.3
FeO	-	0.1
Итого:	100,00	100,00

Для установления содержания минеральной (неорганической) составляющей применяли термогравиметрический (ТГ) метод анализа. В результате содержание зольного остатка для образцов 1 и 2 составило 69,88% и 3,79% соответственно. Из полученных данных можно выдвинуть предположение, что при проведении термического анализа произошло выгорание углерода, содержащегося в исследуемых образцах. Данное предположение подтверждается результатами химического EDX анализа, по результатам которого в составе зольного остатка исследуемых образцов углерода не обнаружено.

Рентгенофазный анализ образцов подтвердил вышеприведенные данные. Так анализ образца № 1 показал наличие дифракционных максимумов, соответствующих фазам: карбид кремния (SiC, Moissanite), оксид кремния (SiO₂), графит (C), гидрат силиката калия (K₂Si₁₄O₂₉·xH₂O) и кремний (Si).

Известно, что представленные графитовые подшипники используются в химических насосах, перемещающих 30% раствор гидроксида калия (KOH). Следовательно, образование фазы силиката калия можно объяснить формулой (1):



Стоит отметить, что силикат калия хорошо растворим в воде и при промывке насоса в подшипнике образуются микротрещины, в следствии чего происходит нарушение целостности и последующий запуск насоса приводит к разрушению подшипника.

Рентгенофазовый анализ образца № 2 показал наличие дифракционных максимумов, соответствующих фазам: гидрокарбонат калия (KHCO_3 , Kalicinite), графит (C) и гидроксид калия (KOH).

На поверхности образца №2 наблюдается белесый налет, предположительно, данный налет и характеризуется фазами гидрокарбоната и гидроксида калия.

При удалении налета с поверхности образца №2 методом смыва и проведении повторного рентгенофазного анализа установлено, что дифракционные максимумы ранее обнаруженных фаз гидрокарбоната и гидроксида калия отсутствуют.

Анализируя полученную информацию, можно сделать вывод, что гидрокарбонат и гидроксид калия не входит в структуру материала подшипника.

Для определения химической стойкости предоставленных образцов графитовых подшипников скольжения был проведен натуралистический эксперимент: в химический стакан (250 мл) помещали куски графитовых подшипников и заливали 30% раствором гидроксида калия. Объем раствора составил 100 мл. Далее стакан помещали в термостат на 14 дней при температуре $90 \pm 2^\circ\text{C}$. По истечении 14 дней образцы извлекли из раствора и промывали в проточной воде. Изменение морфологии поверхности исследуемых образцов оценивали с помощью сканирующего электронного микроскопа. Морфология поверхности исследуемых образцов после экспозиции в растворе гидроксида калия представлена на рисунке 1.

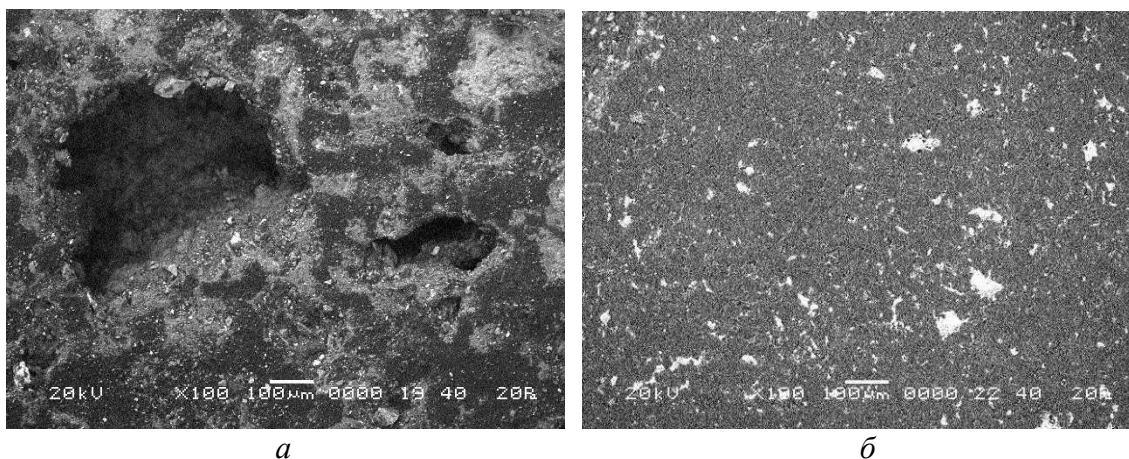
Согласно полученным СЭМ–изображениям, после экспозиции в 30% растворе гидроксида калия установлено, что происходит локальное растворение образца № 1 (см. рис. 1 а), на поверхности образца № 2 областей растворения не наблюдается (см. рис. 1 б).

Комплекс проведенных исследований позволяет сделать следующие выводы:

– Поверхность образца № 1 имеет неоднородный состав, в то время, как поверхность образца № 2 характеризуется большей однородностью;

– Образец № 1 состоит из углерода и кремния, образец № 2 состоит из углерода. Различие в содержании углерода в исследуемых образцах составило $\approx 2,6$ раза;

– Термогравиметрический анализ установил, что произошло полное выгорание углерода, что подтверждено данными EDX анализа зольного остатка;



a – образец №1; *б* – образец №2

Рисунок 1 – Морфология поверхности образцов после экспозиции в растворе гидроксида калия

– Данные рентгенофазного анализа подтверждают предыдущие тезисы;

– В результате исследований химической стойкости предоставленных образцов в 30% растворе гидроксида калия в течении 14 дней установлено, что образец № 1 частично растворяется, что свидетельствует о его низкой химической стойкости в данной агрессивной среде. После исследований химической стойкости образца № 2 установлено, что он не имеет областей растворения и сохраняет свою целостность, что свидетельствует о его химической стойкости в 30% растворе гидроксида калия;

– Так как силикат калия хорошо растворим в воде, при промывке насоса в подшипнике образуются микротрещины, вследствие чего происходит нарушение целостности и последующий запуск насоса может привести к разрушению подшипника.

Таким образом, использование подшипников скольжения из карбида кремния в химических насосах, перемещающих 30 % KOH, нецелесообразно, так как в присутствии кислорода щёлочи растворяют карбид кремния.

Е.С. Данильчик, ассист., канд. техн. наук;
А.Б. Сухоцкий, доц., канд. техн. наук;
В.Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ВЫСОТЫ РЕБРА ТРУБ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ ТЕПЛООТДАЧИ ОДНОРЯДНОГО ПУЧКА В РЕЖИМАХ СВОБОДНОЙ КОНВЕКЦИИ И ПРИ ЕЕ ИНТЕНСИФИКАЦИИ С ПОМОЩЬЮ ВЫТЯЖНОЙ ШАХТЫ

Теплообменники воздушного охлаждения (ТВО), отличающиеся друг от друга конструктивными особенностями и функциональным назначением широко распространены в различных отраслях промышленности для охлаждения и конденсации технологических продуктов и энергоносителей. К ТВО также относятся аппараты воздушного охлаждения (АВО) и воздухонагреватели (например, калориферы, теплообменники систем отопления и вентиляции зданий и сооружений). Теплообменные аппараты в основном эксплуатируются в режиме вынужденной конвекции воздуха на привод которых затрачивается огромное количество электроэнергии.

Одним из действенных направлений реализации энергосберегающих технологий является расширенное применение свободной конвекции с уменьшением или исключением теплообменных процессов с вынужденной конвекцией. Однако существенным недостатком такого режима являются небольшой коэффициент теплопередачи для повышения которого используется ребрение. Поэтому важными являются исследования, связанные с разработкой методов интенсификации теплообмена, которые позволят изменить геометрию теплопередающей поверхности, ее компоновочные характеристики, а также характер течения воздуха через теплообменные секции для их эффективной эксплуатации в режиме свободной конвекции. Одним из таких пассивных методов интенсификации внешнего свободно-конвективного теплообмена, способствующего увеличению силы естественной тяги воздуха, является установка вытяжной шахты над теплообменным пучком ТВО.

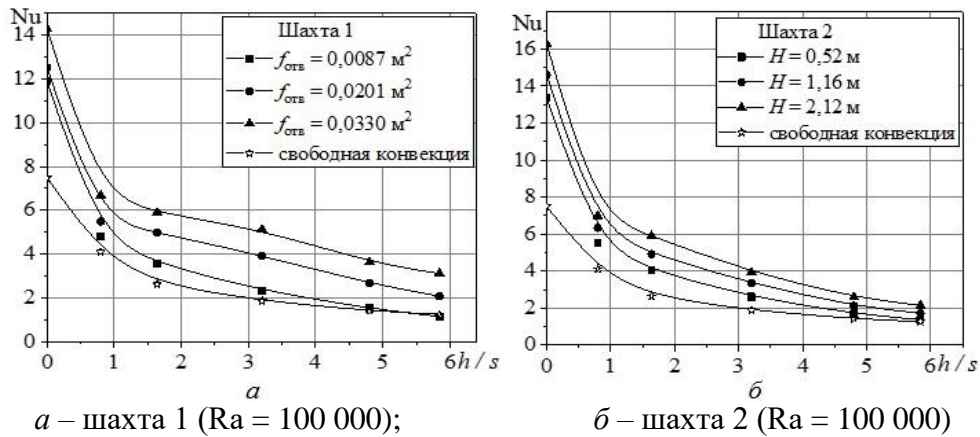
В работе проведена оценка влияния высоты ребра труб на интенсивность теплоотдачи горизонтального однорядного пучка в режимах свободной конвекции и при ее интенсификации с помощью вытяжной шахты на основе экспериментальных исследований работ [1–3].

Геометрические размеры биметаллических оребренных труб со спиральными накатными ребрами следующие: наружный диаметр оребрения $d = 56,0$ 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; коэффициент оребрения трубы $\phi = 19,3$ (I тип, $h / s = 5,84$). Материал ребристой оболочки – алюминиевый сплав АД1М, материал несущей трубы – углеродистая сталь, длина трубы $l_n = 330$ мм (теплоотдающая длина $l = 300$ мм). Диаметр несущей трубы $d_n = 25$ мм, толщина стенки $\delta = 2$ мм. Для изменения высоты оребрения трубы ее ребра ставились путем шлифования с образованием новых типов труб, а компоновка однорядных пучков проводилась с постоянным относительным поперечным шагом $\sigma_1 = S_1 / d = 1,14 = \text{const}$ (тип труб соответствует типу пучка): II тип – $h / s = 4,80$; III тип – $h / s = 3,20$; IV тип – $h / s = 1,64$; V тип – $h / s = 0,80$; VI тип – условно гладкая труба [4], $h / s \approx 0$. Отношение h / s (относительная высота ребра – это высота ребра, отнесенная к его шагу) использовалось для последующего обобщения полученных экспериментальных данных.

Для интенсификации свободно-конвективного теплообмена воздуха над однорядными пучками труб различных типов I–VI устанавливались два типа шахт – с регулируемым проходным сечением с площадью выходного отверстия $f_{\text{отв}} = 0,0087\text{--}0,0330$ м², высотой $H = 0,52$ м (шахта 1) и регулируемой высотой $H = 0,52\text{--}2,12$ м с площадью выходного отверстия $f_{\text{отв}} = 0,0087$ м² (шахта 2) [2–3].

Для оценки влияния относительной высоты ребра труб h / s на интенсивность теплоотдачи однорядного пучка (типы I–VI) с установленной над ним вытяжной шахтой и сопоставления различных типов пучков по тепловой эффективности, при этом сравнивая полученные данные с результатами по свободной конвекции при постоянном числе Релея $Ra = 100\ 000$, были построены зависимости $Nu = f(h / s)$, $Nu = f(Nu \phi)$, представленные на рисунках 1, 2.

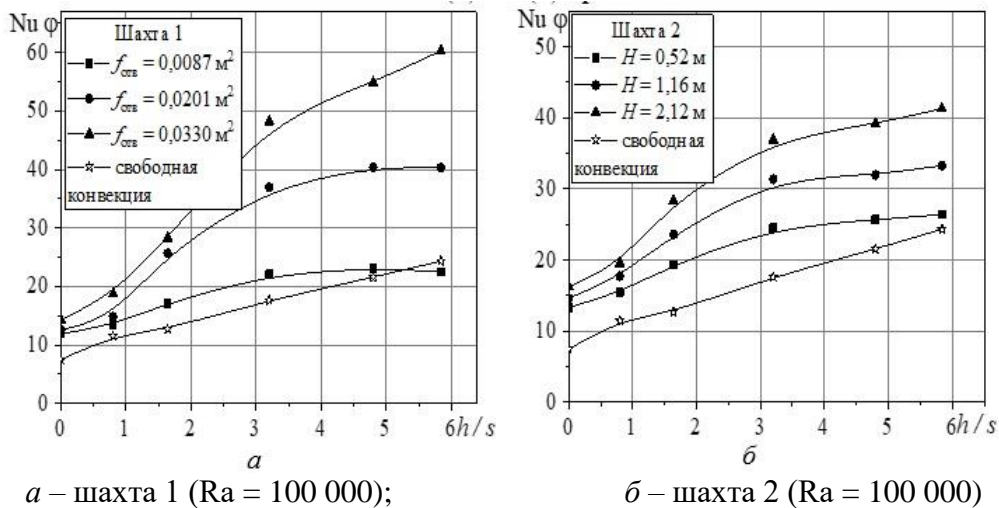
Из рисунке 1 видно, что при уменьшении высоты ребра труб однорядного пучка (типы I–VI) интенсивность теплоотдачи в обоих режимах возрастает. При этом наибольшей теплоотдачей в режиме свободной конвекции, интенсифицированной с помощью вытяжной шахты, обладает гладкий однорядный пучок (тип VI), которая, при $Ra = 100\ 000$ больше минимальной и максимальной теплоотдачи однорядных пучков соответственно: I типа – в 10,2 и 5,2 раз; II типа – в 7,8 и 4,5 раза; III типа – в 5,1 и 3,2 раза; IV типа – в 3,3 и 2,8 раза; V типа – в 2,5 и 2,3 раза.



a – шахта 1 ($Ra = 100\ 000$);

б – шахта 2 ($Ra = 100\ 000$)

Рисунок 1 – Влияние относительной высоты ребра труб h/s на интенсивность теплоотдачи однорядного пучка (типы I–VI), отнесенной к полной оребренной поверхности труб в режиме свободной конвекции



a – шахта 1 ($Ra = 100\ 000$);

б – шахта 2 ($Ra = 100\ 000$)

Рисунок 2 – Влияние относительной высоты ребра труб h/s на интенсивность теплоотдачи однорядного пучка (типы I–VI), отнесенной к поверхности труб по основанию ребер в режиме свободной конвекции

При оценки тепловой эффективности однорядных пучков с различной высотой ребра труб, представленной на рисунке 2 получено, что наибольшая теплоотдача однорядного пучка, отнесенная к площади поверхности труб по основанию ребер, характерна для пучка I типа (с наибольшей относительной высотой ребра, $h/s = 5,84$, $\phi = 19,3$), величина которой больше для пучка II типа в 1–1,1 раза, III типа – в 1–1,5 раза; IV типа – в 1,3–2,1 раза; V типа – в 1,6–3,5 раза и VI типа – в 1,8–4,3 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Данильчик Е. С. Экспериментальные исследования эффективности однорядного пучка из биметаллических оребренных труб с различной высотой оребрения при свободно-конвективном теплообмене с

воздухом / Е. С. Данильчик, А. Б. Сухоцкий, В. Б. Кунтыш // Известия высших учебных заведений. ПРОБЛЕМЫ ЭНЕРГЕТИКИ. 2020. Т.22, № 5. С. 128–141.

2. Sukhotski, A. B. Convective heat exchange of single-row bundles from tubes with rolled aluminum fins of various height at a low values of the Reynolds number / A. B. Sukhotski, E. S. Danilchik // Energetika. Proc. CIS Higher Educ. Inst. and Power Eng. Assoc. 2021. Vol. 64, № 4. P. 336–348 (in Russian).

3. Danilchik, E. S. Influence of an exhaust shaft airflow section on single-row bundle air cooling comprising tubes with spiral fins of different heights / E. S. Danilchik, A. B. Sukhotski, T. B. Karlovich // Chemical and Petroleum Engineering. 2022. Vol. 58, № 3–4. P. 315–322.

4. Данильчик Е. С. Экспериментальные исследования теплоотдачи одиночной биметаллической ребристой трубы с различной высотой оребрения к воздуху в режиме свободной конвекции // Тепло- и массоперенос – 2019 : сб. науч. тр. / НАН Беларуси, Ин-т тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова ; редкол.: О. Г. Пенязьков (гл. ред.) [и др.]. Минск, 2020. С. 42–52.

УДК 66.02

Д.Г. Калишук, доц., канд. техн. наук;
А.Э. Левданский, зав. кафедрой ПиАХП, д-р техн. наук;
Н.П. Саевич, доц., канд. техн. наук;
А.А. Ковалева, асп.; Е.Г. Федарович, инж.
(БГТУ, г. Минск)

ПРЕДЛОЖЕНИЯ ПО МОДЕРНИЗАЦИИ УСТАНОВКИ РЕГЕНЕРАЦИИ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПОЛИСУЛЬФОНОВОГО ВОЛОКНА

На ПУП «ФреБор» (г. Борисов) выпускают продукцию медицинского назначения, в том числе и гемодиализаторы. Мембранные элементы гемодиализаторов – полые полисульфоновые волокна. В ходе технологических процессов по производству указанных волокон образуются жидкие гомогенные отходы, состоящие из воды, диметилацетамида и примесей. Ценные компоненты данной смеси (диминерализованную воду и диметилацетамид) с целью их возврата в производственный цикл выделяют, используя многоступенчатую ректификационную установку непрерывного действия. При этом также уменьшают объем не утилизируемых отходов. Ректификационная установка включает в свой состав тарельчатые (с ситчатыми и колпачковыми тарелками) и роторный пленочный аппараты.

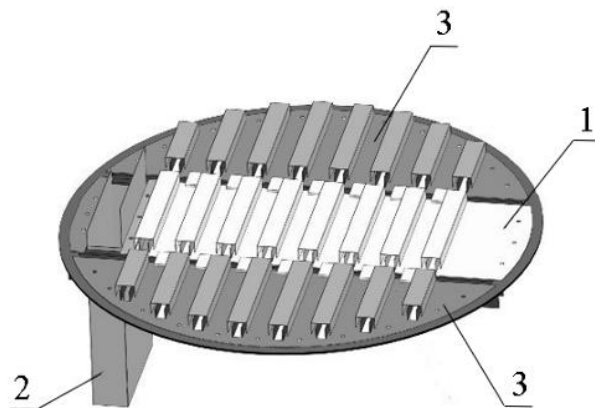
Из-за уменьшения спроса на гемодиализаторы ПУП «ФреБор» сократило объем их производства. Это повлекло снижение количества отходов, поступающих в ректификационную установку регенерации. Установка регенерации по указанной причине в настоящее время эксплуатируется в полунепрерывном режиме. При значительном уменьшении расхода жидких отходов основное оборудование установки не обеспечивает работу колонных аппаратов в оптимальных гидродинамических режимах, необходимых для сохранения их разделительной способности. Поэтому отходы накапливают, а затем разделяют в течение некоторого промежутка времени в непрерывном режиме при ранее установленной регламентной производительности установки. Такая работа вызывает повышенные удельные расходы греющего пара, электроэнергии и охлаждающей воды, усложняет управление процессом. Кроме того, возникает проблема занятости технологического персонала установки. Замена установки на соответствующую уменьшенной производительности требует больших капиталовложений.

Сотрудниками БГТУ разработано техническое предложение по модернизации установки регенерации жидких отходов производства полисульфонового волокна при сохранении непрерывного режима ее работы, при этом не требующее замены существующих ректификационных колонн и их пленочных испарителей.

При значительно сниженной производительности в существующих тарелках сильно уменьшается скорость истечения пара через их отверстия (для ситчатых) или щели (для колпачковых). В таком случае ситчатые тарелки переходят в малоэффективный провальный гидродинамический режим работы [1–4]. У колпачковых тарелок при этом также ощутимо снижается эффективность [1–4]. Из-за указанных явлений качество разделения смеси ухудшается.

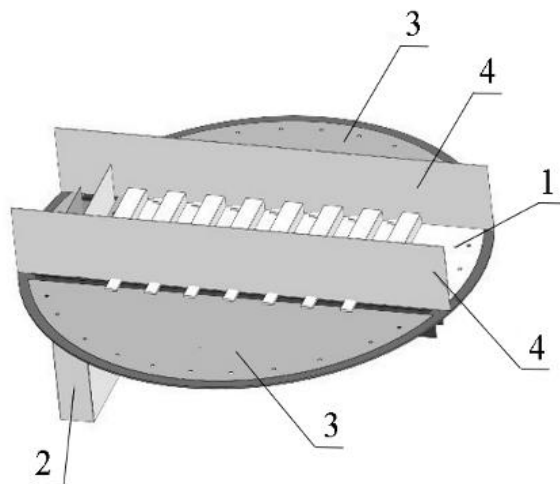
С целью сохранения высокой эффективности и непрерывного режима работы установки регенерации при сниженном расходе жидких отходов производства полисульфонового волокна нами предложено изменить конструкции массообменных тарелок в существующих ректификационных колоннах. Сущность предлагаемой модернизации на примере туннельных колпачковых тарелок колонны DE5 показана на рисунках 1, 2.

Общая черта модернизации тарелок – уменьшение их относительного свободного сечения. При этом в отверстиях ситчатых тарелок обеспечивается скорость пара, не допускающая провального режима работы. Скорость пара через щели колпачков сохраняет высокое значение, необходимое для эффективной работы тарелок.



1 – центральное полотно с колпачками; 2 – труба сливная;
3 – боковые полотна с колпачками

Рисунок 1 – Колпачковая тарелка колонны DE5 существующая



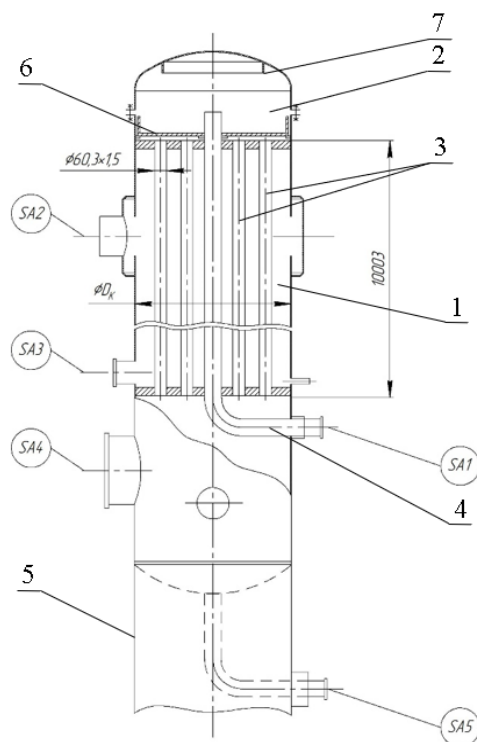
1 – центральное полотно с колпачками; 2 – труба сливная;
3 – боковые глухие полотна; 4 – направляющие перегородки

Рисунок 2 – Конструкция модернизированной колпачковой тарелки колонны DE5

Обеспечивая указанное выше, уменьшают суммарную площадь отверстий у ситчатых тарелок и суммарную площадь теплопроводящих патрубков у колпачковых тарелок. Для этого демонтируют существующие боковые полотна тарелок, а на место демонтированных устанавливают глухие полотна. Предотвращая течения байпасных потоков жидкости по тарелкам, снижающих их эффективность, устанавливают направляющие перегородки.

Пленочные испарители DE06 – DE10 ректификационной установки регенерации схожи конструктивно. Испарители DE06 – DE9 имеют по 116 теплообменных труб, а испаритель DE10 – 72 теплообменные трубы.

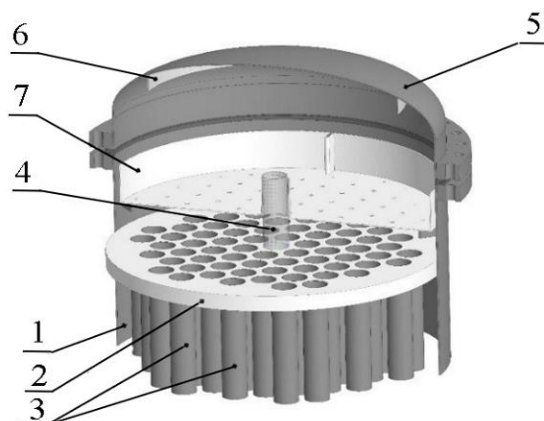
На рисунке 3 представлен пленочный испаритель.



1 – трубчатка; 2 – крышка; 3 – теплообменные трубы; 4 – труба подачи жидкости; 5 – опора; 6 – распределитель; 7 – отбойник. Штуцера: SA1 – вход жидкости; SA2 – вход греющего пара; SA3 – выход конденсата греющего пара; SA4 – выход пара в колонну; SA5 – выход жидкости в колонну

Рисунок 3 – Устройство пленочных испарителей DE06 – DE10

Конструкция верхней части пленочного испарителя с распределителем жидкости показана на рисунке 4. Распределитель жидкости представляет собой невысокий стакан с перфорированным днищем.



1 – кожух; 2 – трубная решетка; 3 – теплообменные трубы; 4 – труба подачи жидкости; 5 – крышка; 6 – отбойник; 7 – распределитель жидкости

Рисунок 4 – Верхняя часть пленочного испарителя с распределителем жидкости

В результате обследования испарителей, расчетов [5] и анализа выяснено, что устойчивая работа данных аппаратов обеспечиваются за счет циркуляции жидкости в контурах испаритель – куб ректификационной колонны, обеспечиваемой насосами. При уменьшении производительности установки необходимо пропорционально снизить подачу греющего пара в испарители DE06 и DE10. Также необходимо пропорционально снизить расходы подаваемой в ректификационные колонны флегмы. С целью сохранения стабильных гидродинамических режимов работы пленочных испарителей DE06 – DE10 не следует снижать подачу в них циркулирующей жидкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кафаров В. В. Основы массопередачи. – М.: Высшая школа, 1979. – 379 с.
2. Александров И. А. Ректификационные и абсорбционные аппараты: Методы расчета и основы конструирования. – М.: Химия, 1978. – 280 с.
3. Рамм В. М. Абсорбция газов. – М.: Химия, 1976. – 656 с.
4. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. – М.: Альянс, 2004. – 751 с.
5. Справочник по гидравлике. Под ред. В. А. Большакова. – Киев: Вища школа, 1977. – 280 с.

УДК 661.152.3.099.2:622.788.36(476)

Н.А. Высоцкая, асп. (ЗАО «СИПРсОП», г. Солигорск);
В.С. Францкевич, зав. кафедрой МиАХиСП, канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

РАСЧЕТ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ В БАРАБАННОМ ГРАНУЛЯТОРЕ, ИЗГОТОВЛЕННОМ В ЗАО «СОЛИГОРСКИЙ ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ С ОПЫТНЫМ ПРОИЗВОДСТВОМ»

Во многих отраслях промышленности, а также в сельском хозяйстве широкое применение получили гранулированные материалы [1-3].

У потребителей большим спросом пользуются гранулированные НРК-удобрения, содержащие в составе азот, фосфор, калий. Правильно выбранные методы и условия гранулирования обеспечивают получение готового продукта с требуемыми качественными показателями [2, 4].

Ежегодно ОАО «Беларуськалий» производит 240 тыс. тонн NPK-удобрений.

На рисунке 1 представлен барабанный гранулятор.



Рисунок 1 – Барабанный гранулятор

На третьей сильвинитово-обогатительной фабрике ОАО «Беларуськалий» гранулирование происходит методом окатывания в барабанном грануляторе, разработанном и изготовленном в ЗАО «Солигорский Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (см. рис.1).

Коэффициент распределения гранул продукта по размерам η определяется по формуле (1):

$$\eta = \frac{1}{A + B d_{cp}} = \frac{1}{0,144 - 0,029 \cdot 3} = 17,54, \quad (1)$$

где A, B – экспериментально полученные значения для удобрений, $A = 0,144, B = -0,029$.

Распределение гранул по размерам находится из формулы (2)

$$f(d_{cp}) = \frac{\eta^\eta}{\Gamma(\eta)} \cdot \frac{1}{d_{cp}} \left(\frac{d_p}{d_{cp}} \right)^{\eta-1} \exp \left(-\eta \cdot \frac{d_p}{d_{cp}} \right) = \frac{17,54^{17,54}}{9,5 \cdot 10^{13}} \cdot \frac{1}{3} \left(\frac{0,8}{3} \right)^{16,54} \times \\ \times \exp \left(-17,54 \cdot \frac{0,8}{3} \right) = 0,651. \quad (2)$$

где $\Gamma(\eta)$ – гамма-функция.

Для $\eta = 17,54$ $\Gamma(\eta) = 9,5 \cdot 10^{13}$. Содержание гранул со средним размером 3 мм составит $f(3) = 0,651$.

Средний диаметр гранул определяется уравнением (3):

$$d_{cp} = d_0 \exp \left[m \left(\frac{P}{1 - \xi + \xi (d_0/d_p)} - P_0 \right)^n \right], \quad (3)$$

где m и n – коэффициенты для фосфорсодержащих удобрений при различных температурах, $m = 23, n = 1,15$.

Вычислив неизвестное, получим, $P = 0,11$.

Влагосодержание шихты W определяется из формулы (4):

$$P = \frac{W + WS + i}{1 - WS - i}, \text{ кг/кг.} \quad (4)$$

Откуда $W = \frac{P}{1 + S + PS} = \frac{0,11}{1 + 1 + 0,11} = 0,052 \text{ кг/кг.}$

Расход воды с компонентами G_B определяется из выражения (5):

$$G_B = \frac{G_{\text{пр}} W}{1 - \xi} = \frac{32 \cdot 0,052}{1 - 0,75} = 6,66 \text{ т/ч.} \quad (5)$$

Расход рецикла $G_{\text{рет}}$, находится, как (6)

$$G_{\text{рет}} = G_{\text{пр}} \left(\frac{\xi}{1 - \xi} \right) = 32 \frac{0,75}{1 - 0,75} = 96 \text{ т/ч.} \quad (6)$$

Объемная производительность гранулятора G определяется уравнением (7):

$$G = \frac{G_{\text{пр}}(1 + W)}{\rho_n(1 - \xi)} = \frac{32(1 + 0,052)}{1,08(1 - 0,75)} = 124,7 \text{ м}^3/\text{ч} \quad (7)$$

Коэффициент заполнения барабана Φ определяется по формуле (8):

$$\Phi = \frac{1}{2\pi}(\varphi - \sin \varphi) = \frac{1}{2 \cdot 3,14}(1,9 - 0,95) = 0,15 = 15 \%, \quad (8)$$

где φ – центральный угол обхвата в барабане, $\varphi = \pm 108^\circ$.

Скорость подъема материала около стенки барабана:

$$v_{\text{под}} = v_{\text{ск}} \left(\frac{(1 - \psi)\varphi}{2\psi \sin(\varphi/2)} \right) = 2 \left(\frac{(1 - 0,6) \cdot 1,9}{2 \cdot 0,6 \sin 54^\circ} \right) = 1,56 \text{ м/с,} \quad (9)$$

где ψ – коэффициент, для грануляторов $\psi = 0,55 - 0,60$.

Угловая скорость барабана:

$$\omega = \frac{2v_{\text{под}}}{D} = \frac{2 \cdot 1,56}{3} = 1,04 \quad (10)$$

Диаметр отверстия подпорного кольца D_0 определяется по формуле (11):

$$D_0 = D \cos(\varphi/2) + 2H = 3 \cos(108/2) + 2 \cdot 0,1 = 1,96 \text{ м,} \quad (11)$$

где H – высота, $H = 0,05 - 0,15$ м, в зависимости от производительности и свойств материала [3].

Анализ научно-технической информации показал, что процесс гранулирования сложно-смешанных минеральных удобрений методом окатывания на сегодняшний день еще недостаточно изучен. Применение метода окатывания при гранулировании минеральных удобрений позволяет получить однородные гранулы, обладающие правильной шарообразной формой, уменьшить слеживаемость и предотвратить разрушение продукта при транспортировании и внесении в почву [4, 5].

Недостаток данной методики расчета процесса гранулирования методом окатывания заключается в том, что экспериментально полученные значения для сложно-смешанных удобрений могут варьироваться в зависимости от различных факторов проведения испытаний, а также значения коэффициентов в разных источниках литературы могут отличаться [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Высоцкая, Н.А. Особенности получения НРК-удобрений методом окатывания / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2020. – № 4. – С. 79-85.

2. Высоцкая, Н.А. Влагосодержание шихты комплексных удобрений / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Горная механика и машиностроение. – 2021. – № 1. – С. 63-70.

3. Высоцкая Н.А., Белько С.Л., Салцевич В.В. Основные параметры процесса производства азотно-фосфорно-калийных удобрений в барабанном грануляторе на сильвинитово-обогащительной фабрике ОАО «Беларуськалий» / Горная механика и машиностроение. – 2022. – № 4. – С. 79-86

4. Высоцкая, Н.А. Применение барабанных грануляторов для получения сложносмешанных минеральных удобрений / Н.А. Высоцкая, В.С. Францкевич // Нефтехимия – 2021: IV Междунар. науч.-технич. форум по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22-24 нояб. 2021 г. / БГТУ; рецензенты: И.В. Войтов [и др.]. – Минск, 2021. – С. 224-228.

5. Сковородников, П.В. Особенности процесса гранулирования органоминеральных удобрений методом окатывания / П.В. Сковородников, М.В. Черепанова // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2019. – Т. 330, № 9. – С. 51-59.

**СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ И АППАРАТОВ
ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ГРАНУЛИРОВАННОГО
ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ В УСЛОВИЯХ ОБОГАТИТЕЛЬНЫХ
ФАБРИК ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ»**

Выполнено комплексное исследование технологии и аппаратного обеспечения процесса гранулирования хлористого калия на сильвинитовых обогатительных фабриках ОАО «Беларуськалий», использующих флотационный и галургический методы обогащения. Исследование проводилось по всем технологическим переделам отделений гранулирования: подготовка шихты к процессу сушки; сушка шихты; прессование (компактирование) шихты; дробление плитки и классификация гранул; облагораживание гранулированного полуфабриката. При этом ставилась задача оценить уровень существующих технологических решений, соответствие их выработанным теоретическим представлениям и рекомендациям; выявить проблемные места разных переделов технологического процесса; выработать рекомендации по совершенствованию технологии гранулирования и модернизации технологического оборудования.

Установлено, что подготовка шихты к процессу сушки на флотационных обогатительных фабриках в целом осуществляется с учетом рекомендаций научной работы [1] в части необходимости агломерирования исходного продукта в смесителях-агломераторах с использованием структурообразующего реагента, в качестве которого используется 15 % водный раствор кальцинированной соды (Na_2CO_3). При этом выявлены следующие недостатки, снижающие эффективность технологического процесса. Во-первых, используемые смесители-агломераторы имеют ряд конструктивных недостатков, не позволяющих достаточно эффективно осуществлять гомогенизацию шихты и механоактивацию частичек хлористого калия. Во-вторых, имеет место избыточная дозировка реагента относительно значения его стехиометрии по отношению к хлоридам кальция и магния. Для устранения выявленных недостатков предложено заменить существующие смесители-агломераторы на специально разработанный нами аппарат для непрерывного крупнотоннажного агломерирования мелкозернистых и пылевых частиц хлористого калия – турболопастной смеситель-агломератор ТЛА-080 с перемешивающими элементами шнекового, лопаточного и стержневого типа, производство которого налажено в ЗАО «Солигорский

Институт проблем ресурсосбережения с Опытным производством» (СИПР). После внедрения аппаратов предложено снизить расход структурообразующего реагента до расчетных значений – 0,09–1,0 кг на тонну готового продукта.

Турболопастной смеситель-агломератор ТЛА-080 представлен на рисунке 1.

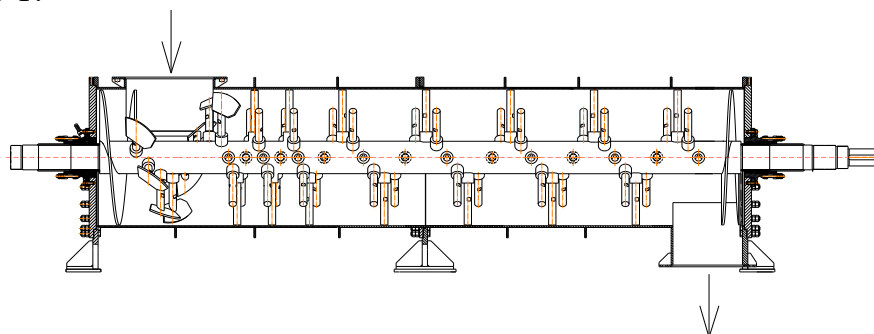


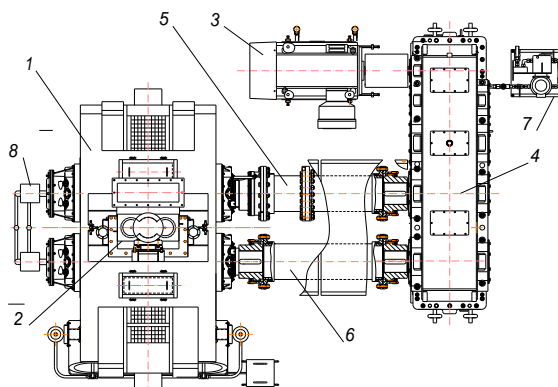
Рисунок 1 – Турболопастной смеситель-агломератор ТЛА-080

В отличие от флотационных обогатительных фабрик на галургической фабрике подготовка шихты к процессу сушки технологической схемой не предусмотрена, что приводит к снижению физико-механических и физико-химических свойств готового гранулированного продукта по сравнению с продуктом флотационного происхождения. По результатам выполненных исследований разработано предложение по модернизации технологического процесса путем внедрения операции агломерирования обезвоженного в центрифугах продукта совместно с мелкими классами частиц потока гранулирования, полученными после классификации прессата, без добавления раствора структурообразующей соли, с обеспечением плотности потока шихты порядка 400–500 т/ч·м² при температуре 60–80 °С в турболопастном смесителе-агломераторе ТЛА-080.

Установлено, что в условиях существующих технологических линий сушки флотационной и галургической шихты невозможно без модернизации сушильных установок добиться устойчивого обезвоживания продукта до содержания влаги не более 0,2 % массовой доли воды при температурах нагрева продукта ниже 100 °С. Сушка шихты флотационного хлористого калия должна производиться путем нагрева ее до температуры 100–130 °С, в том числе и для обеспечения процесса снижения на 10–15 % содержания в ней остаточных аминов путем частичной термодеструкции реагента и термодесорбции с поверхности частиц.

Результаты выполненных исследований показали, что одним из путей повышения производительности установок гранулирования мелкозернистого галургического хлористого калия является повышение

температуры прессования, по меньшей мере, до 140–145 °С. При этом в процессе исследования была выявлена серьезная технологическая проблема, ограничивающая возможность непосредственного внедрения режима повышенных температур прессования в технологический процесс, а именно – при температурах прессования свыше 130 °С происходит интенсификация адгезионного взаимодействия солей хлористого калия и рабочих поверхностей валков. Достаточно быстро формирующие элементы на рабочих поверхностях валков заполняются налипшим прессуемым материалом. Валки становятся практически гладкими, покрытыми слоем припекшийся соли. Соответственно снижается производительность процесса. По результатам исследования нами было предложено модернизировать установки гранулирования путем замены существующих вальц-прессов на модернизированные, оборудованные системой охлаждения валков, конструкция которых разработана автором совместно со специалистами СИПР (см. рис. 2).



1 – вальц-пресс; 2 – подпрессовщик; 3 – электродвигатель; 4 – редуктор;
5 – вал регулировочный; 6 – вал соединительный; 7 – маслостанция;
8 – система охлаждения

Рисунок 2 – Установка прессования с охлаждаемыми валками

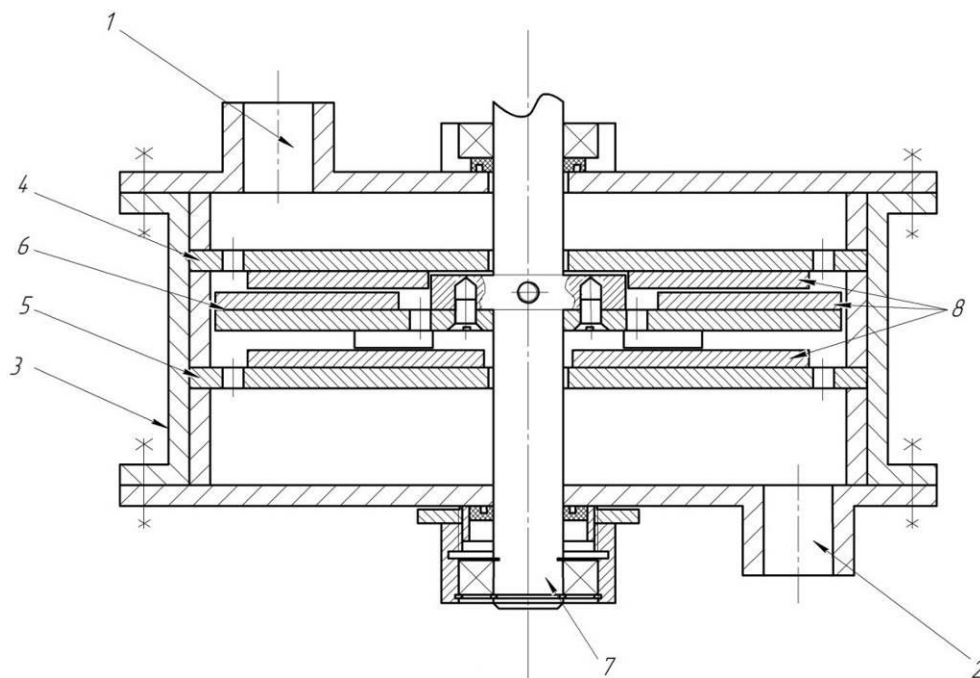
При исследовании процесса гидротермального облагораживания гранулированного полуфабриката на всех флотационных и галургической обогатительной фабрики была установлена возможность исключения операции предварительной классификации и сухого окатывания гранулята на начальном этапе процесса облагораживания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дихтиевская, Л. В. Разработка технологии получения гранулированных калийных удобрений с улучшенными физико-химическими и механическими свойствами / Л. В. Дихтиевская, В. В. Шевчук, Н. П. Крутько // Докл. Нац. акад. наук Беларуси. – 2010. – Т. 54, № 6 – С. 57–61.

КЛАССИФИКАЦИЯ РОТОРНО-ДИСКОВЫХ СМЕСИТЕЛЕЙ

Процессы эмульгирования, перемешивания и диспергирования получили широкое распространение в химической, нефтехимической, фармацевтической и других отраслях промышленности. Качество и стоимость конечного продукта (смеси) во многом зависит от используемого смесительного устройства. В настоящее время известно большое количество смесителей, отличающихся как конструктивными особенностями, так и способом воздействия на обрабатываемую среду [1]. Малообъемные роторные смесители, в последние годы, получили широкое распространение в промышленности. Они обладают высокой эффективностью перемешивания и производительностью, малыми габаритными размерами и низким удельным энергопотреблением. К роторным смесителям относятся: роторно-дисковые смесители (РДС) (см. рис. 1) и роторно-пульсационные аппараты (РПА) (см. рис. 2).



1,2 – входной и выходной патрубки соответственно; 3 – корпус;
4,5 – неподвижные диски; 6 – подвижный диск; 7 – ротор;
8 – дополнительные рабочие элементы (зубья)

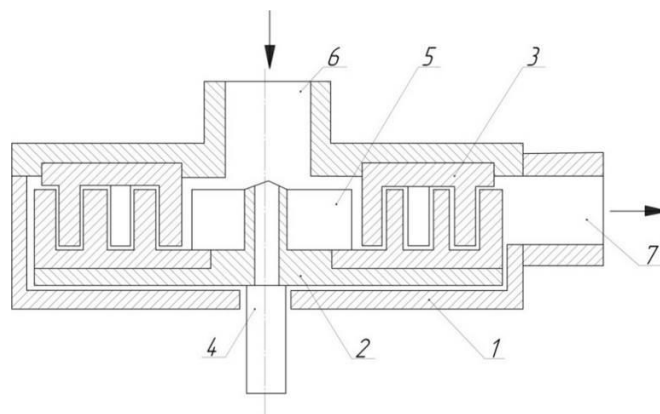
Рисунок 1 – Типовая конструкция роторно-дискового смесителя

Отличие заключается в направлении движения обрабатываемой среды в аппарате, в РДС – осевое, в РПА – радиальное. Перемешивание

среды в РПА происходит за счет высокого напряжения сдвига создаваемого стенками ротора и статора, а также ударных гидродинамических воздействий на среду. Пульсации скоростей в РПА генерируются за счет перекрытия проходных отверстий в кольце статора стенками ротора. Перемешивание в РДС происходит за счет интенсивного гидродинамического воздействия со стороны рабочих органов (дисков) при прохождении среды через каналы рабочих органов, кроме того дополнительные рабочие элементы (если имеются), расположенные на поверхностях дисков создают дополнительные турбулентные потоки [2].

Наибольшее распространение получили РДС и РПА проточного типа. Как правило, такие аппараты изготавливают с возможностью регулирования зазора за счет осевого смещения ротора. Эта особенность конструкции позволяет компенсировать неточности изготовления и регулировать режим работы смесителя. Чаще всего РПА и РДС применяются в пищевой и фармацевтической промышленности, реже на предприятиях химии и нефтехимии. Для защиты аппарата от действия агрессивных сред корпус и рабочие органы изготавливают из стойких к среде сталей, зачастую выбирают сталь 10Х18Н10Т, 09Г2С либо титан марок ВТ1-0, ВТ1-00, углеродистые стали практически не используют [3].

Для разных производственных условий и технологических требований создано множество конструктивных решений. Классификация роторных смесителей приведена в таблице.



1 – корпус; 2 – ротор; 3 – статор; 4 – вал; 5 – лопасти; 6, 7 – входной и выходной патрубки соответственно

Рисунок 2 – Типовая конструкция роторно-пульсационного аппарата

РПА, в отличие от РДС, в промышленности получили более широкое распространение вследствие наличия методики расчета и более развитой конструкции рабочих органов по сравнению с РДС с гладкими перфорированными дисками [4].

Таблица – Классификация роторных смесителей

Признак	Классификация
По исполнению	- погружные; - проточные; - встроенные.
По направлению движения среды	- от центра к периферии; - от периферии к центру; - осевое направление.
По способу подачи среды	- с подачей в общий патрубок; - раздельная подача.
По положению ротора	- вертикальное; - горизонтальное.
По количеству камер	- однокамерные; - многокамерные.
По способу соединения камер	- последовательное соединение; - параллельное соединение; - смешанное соединение.
По количеству ступеней	- одноступенчатые; - многоступенчатые.
По геометрии прорезей	- прямые радиальные; - прямые под углом; - с переменным сечением.
По наличию дополнительных рабочих органов	- без дополнительных рабочих органов; - с жесткозакрепленными дополнительными органами; - с рабочими телами не связанными с основными органами.
По наличию и виду дополнительных перемещений основных рабочих органов	- без перемещений; - с осевым перемещением; - с колебательным движением.
По типу поверхности рабочих органов	- с гладкой поверхностью; - с рифленой поверхностью.
По способу связи рабочих органов	- с непосредственным контактом рабочих органов; - с электроизолированными органами.

Создание РДС с дополнительными рабочими органами позволило значительно повысить эффективность перемешивания и производительность, снизить удельные энергозатраты и в связи с этим, его все чаще стали применять на предприятиях для перемешивания неоднородных систем «жидкость–жидкость», «жидкость–газ», «жидкость–твердые частицы».

Основными достоинствами РДС являются: простота конструкции, высокая эффективность перемешивания и производительность, низкое удельное энергопотребление, малые габаритные размеры, простота установки, высокий ресурс, простота ремонта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шулаев Н.С., Николаев Е.А., Боев Е.В., Иванов С.П. Разработка конструкций малообъемного роторно-дискового дезинтегратора-смесителя для получения гетерогенных смесей / химическая промышленность сегодня. – 2008. – № 3. – С. 42–44.
2. Роторный дезинтегратор-смеситель: пат. № 59441 РФ. Опубл. 27.12.2006.
3. Роторный измельчающий смеситель: пат. №161841 РФ. Опубл. 10.05.2016.
4. Лапонов С.В. Перспективы применения роторно-дисковых смесителей в процессах химической технологии / Лапонов С.В. Иванов О.С. // Вестник молодого ученого УГНТУ – 2015 № 1(01). – С. 16–19.

УДК 66.023.2

С.В. Лапонов, доц., канд. техн. наук;
А.Н. Ерушонков, преп.
(ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Стерлитамак)

РОТОРНО-ДИСКОВЫЕ СМЕСИТЕЛИ НА ХИМИЧЕСКИХ И НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

Роторно-дисковые смесители (РДС) предназначены для создания дисперсий и эмульсий высокого качества. Дисперсность смеси зависит от многих факторов, таких как: конструкция смесителя, природа подаваемых компонентов, время нахождения сред в аппарате, частота вращения ротора, рабочий объем аппарата, наличие дополнительных рабочих элементов и др.

Роторные смесители делятся на два типа: роторно-пульсационные аппараты (РПА) и роторные дезинтеграторы-смесители (РДС). Отличие РПА и РДС в том, что обрабатываемая среда в РПА движется в радиальном направлении, а в РДС - в осевом [1, 2].

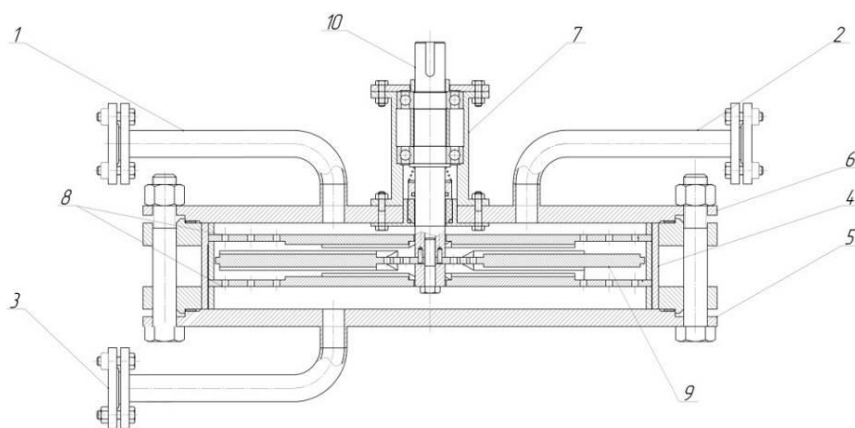
Роторно-пульсационным аппаратам было уделено достаточное внимание для изучения и внедрения. Благодаря чему они успешно используются на многих предприятиях как в России, так и за рубежом. Роторно-дисковые смесители, в отличие от РПА, не нашли широкого применения вследствие отсутствия унифицированной методики расчета и достаточного количества опытных испытаний. В последнее время активно разрабатываются новые, более эффективные, конструкции РДС, что способствует плавному выходу аппарата на рынок.

Процессы перемешивания, эмульгирования и диспергирования, в основном, выполняются в крупногабаритных перемешивающих аппаратах, как правило, в аппаратах с мешалкой. РДС может создавать высококачественные эмульсии, затратив сравнительно меньшее количество энергии на единицу объема продукта. Кроме того, РДС имеет гораздо меньшие размеры, удобен в обслуживании и имеет больший ресурс [3-5].

Рабочая среда поступает в аппарат через патрубки ввода продукта 1 и 2, продвигается к выходному (выгрузному) патрубку 3, подвергаясь интенсивному механическому и гидродинамическому перемешиванию при вращении рабочих дисков [6,7].

Рабочие диски РДС могут быть снабжены дополнительными рабочими органами в виде зубьев, лопаток, лопастей и т.д. Они служат для создания дополнительных высокотурбулентных потоков жидкостей, кроме того расположение зубьев достаточной высоты и под определенными углами может создать "насосный эффект", снизив при этом общее гидравлическое сопротивление аппарата. Приводной вал приводится в движение от электродвигателя. РДС изготавливают материалов, стойких к воздействию обрабатываемых сред и коррозии. Чаще всего применяют нержавеющую сталь марки 08X18H10 или титан марки ВТ1-1 (ВТ3-1Л - для изготовления отливок).

Наличие дополнительных органов на рабочих дисках способствует более интенсивному дроблению капель дисперсной фазы, что приводит к улучшению качества готовой смеси.



1,2 – патрубки ввода сырья; 3 – выходной патрубок; 4 – цилиндрический корпус; 5 – днище; 6 – крышка; 7 – подшипниковый узел; 8,9 – неподвижные и подвижные диски соответственно; 10 – приводной вал

Рисунок 1 – Схема роторного дезинтегратора-смесителя

Рассмотрим энергопотребление РДС рабочим объемом 0,8 литра. В качестве сред используем две несмешивающиеся жидкости (вода – дизельное топливо) при одинаковой температуре (20°C) и с объемным

расходом 0,2 м³/час. Первое исследование проводится с гладкими дисками, имеющими только ряды отверстий. Второе исследование проводится с применением дисков с приваренными к их поверхности зубьями, расположенными радиально, высотой равной толщине диска и в количестве 8 лопаток, по 4 с каждой стороны диска. Исследования показали, что смеситель с установленными дополнительными рабочими элементами на дисках потребляет ~7÷10% больше энергии. Однако усредненный диаметр частиц дисперсной фазы уменьшается в ~2 раза. Следовательно, увеличивается площадь поверхности контакта фаз, что приводит к улучшению массообмена.

Несмотря на видимую сложность конструкции, РДС прост в изготовлении, обслуживании, ремонте, имеет высокую надежность и долговечность. С появлением новых конструкций рабочих органов и методик расчета, упрощается подбор аппарата для конкретных производственных условий и РДС все чаще применяется на предприятиях, как России, так и за рубежом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шулаев Н.С., Николаев Е.А., Иванов С.П. Малообъемные роторно-дисковые смесители. – М.: Химия, 2009. – 186 с.
2. Балабудкин М.А., Голобородкин С.И., Шулаев Н.С. Об эффективности роторно-пульсационных аппаратов при обработке эмульсионных систем. - Об эффективности роторно-пульсационных аппаратов при обработке эмульсионных систем. ТОХТ. – 1990. – Т.24, №4. – С. 502–508.
3. Дисковый смеситель: пат. на полезную модель №178251 РФ. Оpubл. 28.03.2018.
4. Роторный измельчающий смеситель: пат. РФ №161841 РФ. Оpubл. 10.05.2016.
5. Турбинный дисковый смеситель: пат. №174991 РФ. Оpubл. 15.11.2017.
6. Лапонов С.В., Шулаев Н.С., Ибрагимов И.Г., Иванов С.П. Особенности эмульгирования в роторно-дисковых смесителях // Нефтегазовое дело. 2016. – Т14, №4. – С. 126–129.
7. Лапонов С.В. Эмульгирование жидкостей в роторно-дисковых смесителях / Лапонов С.В., Иванов С.П., Шулаева Т.В., Ибрагимов И.Г. // Фундаментальные исследования. – 2018. – № 2. – С. 12–16.

В.Н. Василенко, проф., д-р техн. наук;
Л.Н. Фролова, проф., д-р техн. наук;
И.В. Драган, доц., канд. техн. наук;
И.Ю. Кочкин, асп.; И.Д. Еремин, студ;
Ю.А. Пальчикова, студ.
(ФГБОУ ВО ВГУИТ, г. Воронеж)

ОЦЕНКА ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСТРУДИРОВАННЫХ КОМБИКОРМОВ

Одним из новейших приемов подготовки к скармливанию животным и птице зерна бобовых, злаковых культур и кукурузы, а также переработки биологических отходов является метод экструзии. К новейшим приемам подготовки бобовых культур, зерна злаковых культур и кукурузы, а также переработки биологических отходов относится метод экструдирования. Он совмещает воздействие тепла с резким перепадом давления в момент выброса продукта из экструдера. Умеренный уровень температуры (150 °С) в конце процесса в течение 3–4 сек. (продолжительность всей операции – 30–60 сек.) приводит к равномерной денатурации нативного белка, не нарушая первичные соединения аминокислот и тем самым сохраняя питательную ценность протеина. Активность ферментов снижается до приемлемой нормы, обеспечивающей максимальную кормовую эффективность.

Для исследования влияния удельных энергозатрат на процесс экструзии были применены математические методы планирования эксперимента. Математическое описание данного процесса может быть получено эмпирически. При этом его математическая модель имеет вид уравнения регрессии, найденного статистическими методами на основе экспериментов.

В качестве основных факторов, влияющих на процесс экструзии, были выбраны: x_1 - начальная влажность продукта, %; x_2 - частота вращения шнека, c^{-1} ; x_3 - конструктивный параметр (отношение внутреннего диаметра шнека к наружному); x_4 - живое сечение матрицы (отношение диаметра канала корпуса к диаметру выходного сечения матрицы); x_5 - давление в предматричной, зоне, МПа.

Все эти факторы совместимы и некоррелируемы между собой. Выбор интервалов изменения факторов обусловлен технологическими условиями процесса экструзии, техническими характеристиками экструзионной установки.

Программа исследований была заложена в матрицу планирования эксперимента. Для исследования было применено центральное композиционное ротатабельное униформпланирование и был выбран полный факторный эксперимент 2^{5-1} с дробной репликой $x_5 = x_1 x_2 x_3 x_4$. Порядок опытов рандомизировали посредством таблицы случайных чисел, что исключало влияние неконтролируемых параметров на результаты эксперимента.

При обработке результатов эксперимента были применены следующие статистические критерии: проверка однородности дисперсий – критерий Кохрена, значимость коэффициентов уравнений регрессии – критерий Стьюдента, адекватность уравнений – критерий Фишера. В результате статистической обработки экспериментальных данных было получено уравнение регрессии, адекватно описывающее данный процесс под влиянием исследуемых факторов:

$$y_1 = 0,033 - 0,011x_1 + 0,002x_2 + 0,004x_3 + 0,001x_4 + 0,006x_5 - 0,001x_1x_2 - 0,001x_1x_3 + 0,001x_1x_4 - 0,002x_1x_5 + 0,001x_2x_3 + 0,001x_2x_4 + 0,001x_1^2 + 0,013x_4^2 - 0,002x_5^2, \text{ кДж/кг};$$

Задача оптимизации сформулирована следующим образом: найти такие режимы работы экструдера, которые бы в широком диапазоне изменения входных параметров продукта составляли минимум удельных энергозатрат. На рисунках 1–2 показаны кривые равных значений выходных параметров, которые несут смысл номограмм и представляют практический интерес. Для определения оптимального режима использовали метод "ридж-анализ", который базируется на методе неопределенных множителей Лагранжа.

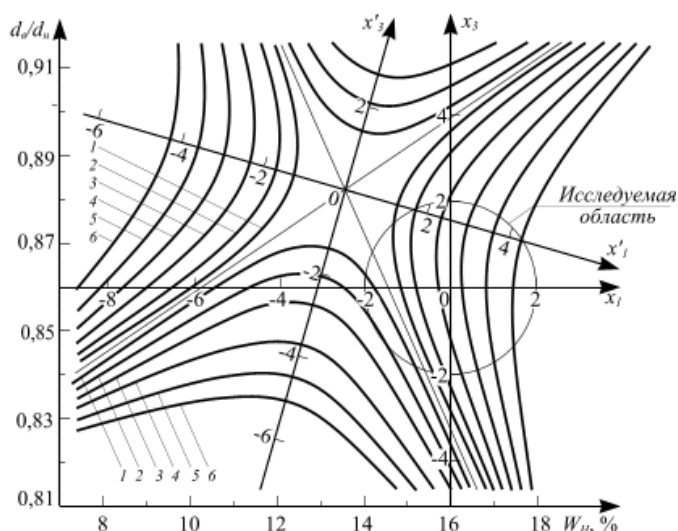


Рисунок 1 – Кривые равных значений удельных энергозатрат (y_1) от начальной влажности продукта W (%) и конструктивного параметра d_v/d_n , кДж/кг: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,05; 6 – 0,06; $P = 6,0$ МПа; $n = 0,8 \text{ с}^{-1}$ $d_{отв}/d_m = 0,192$

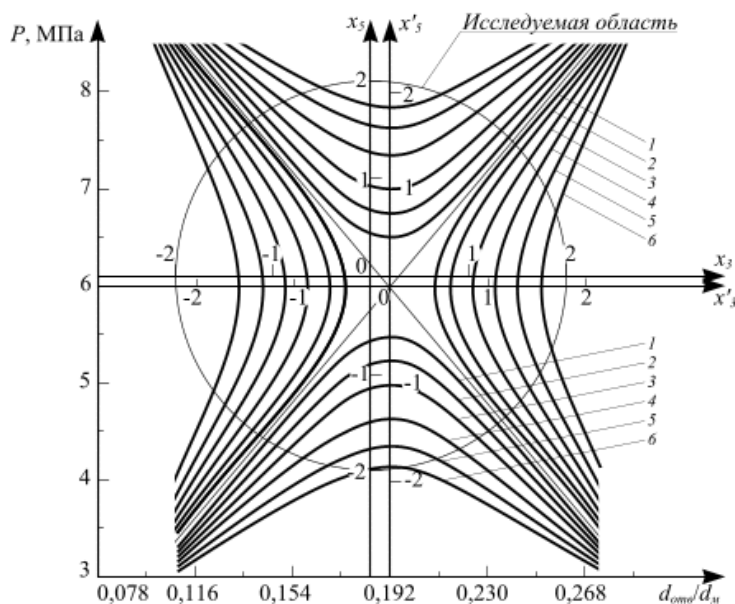


Рисунок 2 – Кривые равных значений удельных энергозатрат (y_1) от живого сечения матрицы d_{om}/d_n и давления в предматричной зоне P (МПа), кДж/кг: 1 – 0,01; 2 – 0,02; 3 – 0,03; 4 – 0,04; 5 – 0,05; 6 – 0,06; $W_n = 16\%$; $n = 0,8$ с-1, $d_v/d_n = 0,86$

В данном случае допустимые значения λ лежали в пределах: $0,002 < \lambda < 0,008$. Задаваясь значениями x из данного интервала был вычислен оптимальный режим процесса экструзии для удельных энергозатрат.

Как уже отмечалось выше, при выборе оптимальных значений удельных энергозатрат необходимо исходить из их минимально допустимых значений при ограничениях на независимые переменные. Для такого режима $\lambda = 0,003$, т.е. $x_1 = 3,814$; $x_2 = -0,688$; $x_3 = -0,979$; $x_4 = -0,008$; $x_5 = -0,591$, или, переходя от кодированных значений x_i к натуральным, имеем начальную влажность продукта $x_1 = 23,6\%$; частоту вращения шнека $x_2 = 0,868$ с⁻¹; конструктивный параметр $x_3 = 0,85$; коэффициент живого сечения матрицы $x_4 = 0,192$; давление в предматричной зоне $x_5 = 5,41$ МПа.

В этом случае удельные энергозатраты имеют значения $y_1 = 0,023$ кДж/кг.

В интервале изменения $\lambda \in [0,002; 0,008]$ значения параметров x_i лежали в следующих интервалах: $x_1 = 18,0...27,4\%$; $x_2 = 0,71...0,78$ с⁻¹; $x_3 = 0,86...0,87$; $x_4 = 0,191...0,193$; $x_5 = 5,73...6,31$ МПа. При таких значениях параметров удельные энергозатраты лежали в диапазоне $y_1 = 0,12...0,23$ кДж/кг. Отмеченные интервалы изменения независимых переменных для параметра оптимизации y_1 следует принять за оптимальные.

Для проверки правильности полученных результатов был поставлен ряд параллельных экспериментов, полученные результаты попали в рассчитанные доверительные интервалы по всем критериям качества. При этом среднеквадратичная ошибка не превышала 3,2 %. Таким образом, в ходе решения задачи с векторным критерием оптимизации было установлено, что удельные энергозатраты являются определяющим параметром процесса, также была получена область оптимальных значений выходных параметров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эксергетический анализ технологических линий по производству функциональных продуктов / Василенко В.Н., Фролова Л.Н., Татаренков Е.А., Пономарев А.В. // Вестник Воронежской государственной технологической академии. 2010. № 1 (43). С.19–24.

2. Патент на изобретение RU 2328171 С1 Линия производства полнорационных экструдированных комбикормов / Остриков А.Н., Василенко В.Н., 10.07.2008. Заявка № 2006145128/13 от 18.12.2006.

3. Техника и технологии экструдированных комбикормов / Василенко В.Н., Остриков А.Н. - Воронеж, 2011, с. 454

4. Создание энергоэффективного оборудования для переработки масличного сырья / Василенко В.Н., Фролова Л.Н., Михайлова Н.А., Русина К.Ю., Таркаева Д.А.//Вестник машиностроения. 2017. № 1. С.87–88.

5. Математическое обеспечение процесса экструдирования аномально-вязких сред методами планирования эксперимента /Василенко В.Н., Фролова Л.Н., Дерканосова А.А., Михайлова Н.А., Щепкина А.А., Давыдов А.М. // Вестник Воронежского государственного университета инженерных технологий. 2018. Т. 80. № 3 (77). С. 37–42.

6. Оборудование для производства высокоэффективных комбикормов нового поколения / Василенко В.Н., Фролова Л.Н., Михайлова Н.А., Драган И.В., Таркаева Д.А. // Вестник машиностроения. 2020. № 6. С.86–87

УДК 544.653.22

А.В. Поспелов, науч. сотр.; А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
М.А. Осипенко, асп.; И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.Р. Цыганов, академик
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД-ГАЛЛУАЗИТОВЫЕ НАНОТРУБКИ НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

Благодаря своим физико-химическим свойствам, таким как низкая плотность, высокая удельная прочность, хорошие демпфирующие характеристики, магний и его сплавы широко используются в автомобильной и аэрокосмической промышленности [1]. Магний также широко изучается для применения в медицине. Хорошая биосовместимость, а также хорошие механические свойства и модуль Юнга, который очень близок к человеческим костям, делает магний и его сплавы одним из перспективных материалов для изготовления ортопедических имплантатов [2].

С учетом положительных свойств и характеристик магния и его сплавов существует и проблема – чрезмерное количество водорода, образующегося в процессе коррозии. Газообразный водород может вызвать осложнения для здоровья, замедлить процесс заживления и уменьшить механический контакт между имплантатом и тканью [3].

Формирование на поверхности магния и его сплавов различных защитных композиционных покрытий могут замедлить выделение водорода в процессе коррозии в физиологических средах. Нанесение конверсионных покрытий является наиболее доступным и простым способом химической обработки поверхности магния. Данным способом могут быть получены покрытия на основе двухводного гидрофосфата кальция (CaP).

Органические покрытия обеспечивают большую гибкость в отношении химических функциональных групп, которые можно комбинировать на поверхности имплантата. Широкое распространение для биоинженерии получил такой биоразлагаемый и биосовместимый полимер, как полилактид (PLA). Кроме того, полимерные покрытия могут быть носителями различных лекарственных форм.

Цель работы – получение и изучение свойств композиционных покрытий полилактид-галлуазитовые нанотрубки на магниевом сплаве WE43.

В качестве подложки для нанесения покрытия использовали магниевый сплав WE43.

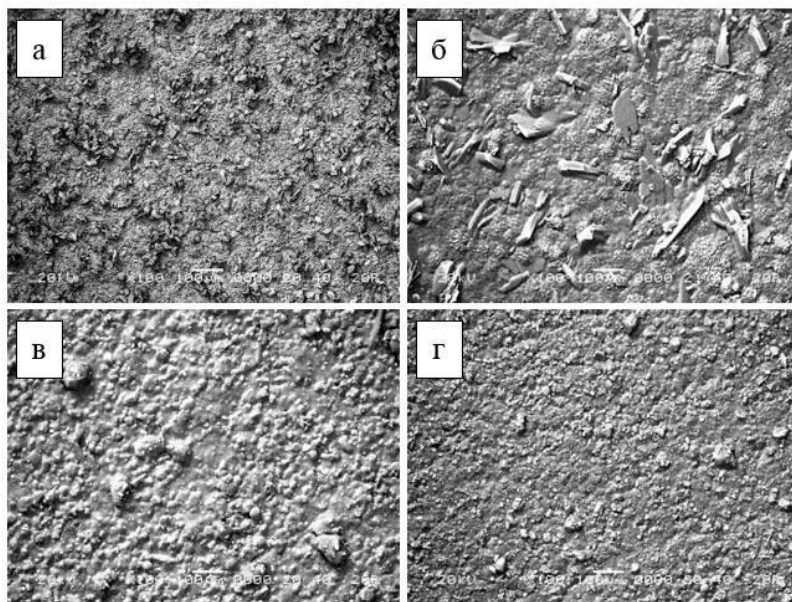
Фосфатирование поверхности сплава WE43 осуществляли в растворе следующего состава, моль/дм³: H₃PO₄ – 0,2; Ca(NO₃)₂ – 0,2 (pH = 3). Фосфатирования поверхности образцов сплава WE43 осуществляли при температуре раствора 70 ± 2 °С в течении 60 мин.

Нанесение полимерных покрытий на поверхность подложек после предварительного фосфатирования проводили методом их окунания в 5 % раствор полилактида в хлороформе (образец CaP–PLA), а также в 5 % раствор полилактида в хлороформе, содержащий пустые и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (образец CaP–PLA–GNT и CaP–PLA–GNT–MET). Сушку образцов с нанесенными покрытиями PLA проводили в течении 48 ч при комнатных условиях.

Оценка защитных свойств полученных покрытий приводили в растворе Хэнка (pH 7,4).

Электрохимические исследования коррозионных процессов образцов проводили с помощью потенциостата/гальваностата Autolab PGNST 302N в трехэлектродной ячейке с нижним креплением рабочего электрода. Активная площадь рабочего электрода составляла 1 см².

На рис. 1 представлены СЭМ изображения поверхности образцов сплава WE43 после фосфатирования (рис. 1 а), с нанесенным полимерным покрытием PLA (рис. 1 б), а также композиционного полимерного покрытия, содержащего пустые и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (рис. 1 в, г).



а – CaP; б – CaP–PLA; в – CaP–PLA–GNT; г – CaP–PLA–GNT–MET

Рисунок 1 – СЭМ изображения поверхности сформированных покрытий на поверхности магниевого сплава WE43

В таблице 1 представлен элементный состав полученных покрытий.

Таблица 1 – Данные EDX анализа поверхности исследуемых образцов (область сканирования 500×500 мкм)

Элементы	Элементный состав, масс. %				
	WE43	CaP	CaP-PLA	CaP-PLA-GNT	CaP-PLA-GNT-MET
Mg	93,7	–	–	–	–
Zr	0,4	–	–	–	–
Y	3,9	–	–	–	–
Nd	1,6	–	–	–	–
Gd	0,3	–	–	–	–
Dy	0,1	–	–	–	–
C	–	–	53,6	52,8	50,5
O	–	31,7	42,7	38,1	41,7
Al	–	–	–	4,3	1,2
Si	–	–	–	3,9	1,9
P	–	22,2	0,9	0,2	1,4
S	–	–	–	–	0,2
Cl	–	–	1,2	0,3	0,3
Ca	–	46,1	1,6	0,4	3,0

Отсутствие в составе полученных композиционных покрытий элементов, соответствующих сплаву WE43, свидетельствует о формировании сплошных и бездефектных пленок.

Присутствие в композиционных покрытиях незначительного количества Al, Si обусловлено встраиванием в полимерную матрицу нанотрубок галлуазита. Наличие Cl вызвано использованием, в качестве растворителя полилактида, хлороформа. В образце CaP-PLA-GNT-MET наблюдается небольшое содержание S, это обусловлено использованием, в качестве наполнителя нанотрубок, алифатической серосодержащей α -аминокислоты.

В табл. 2 представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов в растворе Хэнка. Плотность тока коррозии исходного образца сплава WE43 составляет $1,66 \cdot 10^{-5}$ А/см². Покрытие CaP способствует снижению скорости коррозии сплава WE43 практически в 5 раз, покрытие CaP-PLA – в 15 раз по сравнению с исходным сплавом. При этом плотность тока коррозии составляет $3,16 \cdot 10^{-6}$ и $1,13 \cdot 10^{-6}$ А/см² соответственно.

Таблица 2 – Электрохимические параметры процесса коррозии образцов сплава WE43

Образец	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$E_{корр}$, В	$I_{корр}$, А/см ²
WE43	-1,31	0,04	-2,74	-0,26	-1,5	$1,66 \cdot 10^{-5}$
CaP	0,15	0,30	-2,53	-0,19	-1,5	$3,16 \cdot 10^{-6}$
CaP-PLA	1,06	0,44	-4,04	-0,42	-1,5	$1,13 \cdot 10^{-6}$
CaP-PLA-GNT	0,34	0,28	-3,41	-0,32	-1,4	$5,19 \cdot 10^{-7}$

CaP-PLA-GNT-MET	1,37	0,44	-3,73	-0,34	-1,49	$2,77 \cdot 10^{-7}$
-----------------	------	------	-------	-------	-------	----------------------

Формирование композиционных полимерных покрытий, содержащих пустые (CaP-PLA-GNT) и заполненные метионином нанотрубки галлуазита (CaP-PLA-GNT-MET) позволяют снизить скорость коррозии образца в 30 раз ($i_{\text{корр}} = 5,19 \cdot 10^{-7} \text{ А/см}^2$), и практически в 60 раз по сравнению с исходным сплавом ($i_{\text{корр}} = 1,66 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$).

Высокая защитная способность композиционных полимерных покрытий, вероятно, обусловлена заполнением микротрещин фосфатного защитного слоя, что приводит к его уплотнению и в дальнейшем препятствует непосредственному контакту коррозионной среды с магниевой матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. DebRoy T. et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties // Progress in Materials Science. – 2018. – Vol. 92. – P. 112–224.
2. Hermawan H. Updates on the research and development of absorbable metals for biomedical applications // Progress in Biomaterials. – 2018. – Vol. 7. – P. 93–110.
3. Esmaily M. et al. A detailed microstructural and corrosion analysis of magnesium alloy WE43 manufactured by selective laser melting // Additive Manufacturing. – 2020. – Vol. 35. – P. 101321.

УДК 544.653.22

А.В. Поспелов, науч. сотр.;
М.В. Дяденко, доц., канд. техн. наук;
А.А. Касач, ассистент, канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
А.Р. Цыганов, академик
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ БИОСОВМЕСТИМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ПОЛИЛАКТИД-БИОСТЕКЛО НА СПЛАВАХ МАГНИЯ

Увеличение продолжительности жизни и численности населения Земли сопровождаются ростом рисков, связанных с ухудшением здоровья людей, в том числе с переломами и заболеваниями костей. Очевидно, что данная тенденция приводит к существенному увеличению спроса на материалы, используемые в качестве ортопедических имплантатов.

В случае переломов костей текущая стандартная процедура заключается в фиксации сломанной части до ее полного заживления и последующего удаления фиксирующего устройства при проведении повторной операции. Хирургическое удаление имплантата не только травматично для организма человека, может сопровождаться осложнениями и рисками заражения, но и существенно увеличивает затраты на здравоохранение, а также срок восстановления пациента. Решением проблем, позволяющим избежать повторной операции, является использование материалов для «временной» фиксации кости или костнозамещающих материалов [1], биорезорбирующихся с той же скоростью, что и скорость восстановления костной ткани [2].

Перспективным биорезорбируемым материалом для изготовления ортопедических имплантатов является магний и его сплавы. Однако высокая скорость коррозии магния напрямую влияет на механическую стабильность и целостность имплантата, которые необходимо поддерживать до тех пор, пока кость не образовалась и не минерализовалась до полного достижения ее естественных несущих свойств. Кроме того, слишком быстрая биодеградация магния в физиологических средах сопровождается образованием большого количества водорода, что, в свою очередь, приводит к накоплению газа в мягких тканях пациента [3].

Снизить скорость коррозии/биодеградации магния и его сплавов в физиологических средах организма позволяет нанесение на его поверхность различных функциональных покрытий. Кроме того, некоторые покрытия могут стимулировать процессы заживления вблизи имплантата.

К основным способам формирования на поверхности магния и его сплавов как неорганических, так и органических функциональных покрытий можно отнести химические методы осаждения. Так, методом конверсии могут быть получены покрытия на основе двухводного гидрофосфата кальция (CaP), которые помимо высокой химической устойчивости в физиологических средах обладают остеокондуктивными свойствами, что позволяет им постепенно замещаться вновь образующейся тканью [4].

В настоящее время в биоинженерии широкое распространение получил такой биоразлагаемый и биосовместимый органический материал, как полилактид (PLA), обладающий механическими свойствами, схожими со свойствами мягких тканей человека [5]. Модификация полимерной полилактидной матрицы различными биосовместимыми наполнителями и наноконтейнерами для лекарственных препаратов

позволяет получать композиционные материалы медицинского назначения с уникальными свойствами. Перспективной модифицирующей добавкой для имплантационных материалов является биоактивное стекло на основе кремнезема (БС), которое дает более прочные связи с костной тканью, чем искусственный гидроксипатит [6].

Цель работы – формирование композиционных покрытий на поверхности магниевого сплава AZ91 на основе полилактида, модифицированного биоактивным стеклом (БС) и исследование его состава, структуры и защитных свойств.

В качестве объекта исследования использовали сплав магния AZ91. Элементный состав сплава AZ91, масс. %: Al – 8,6; Zn – 0,8; Mn – 0,1; Si – 0,06; Cu – 0,04; Mg – остальное. Перед нанесением покрытий образцы сплава размером 20×20×5 мм шлифовали в среде этанола с последовательным использованием наждачной бумаги различной зернистости (P800–P2000), после чего подвергали ультразвуковой очистке в 96 % этаноле в течение 5 мин.

Формирование конверсионных фосфатсодержащих покрытий на поверхности образцов сплава AZ91 (образец CaP) осуществляли в течение 60 мин в растворе следующего состава, моль/дм³: H₃PO₄ – 0,2; Ca(NO₃)₂ – 0,2; NaOH до pH 3. Температура раствора – 70 ± 2 °C.

Для улучшения биоактивности формируемых покрытий в качестве модифицирующей добавки использовали биоактивное стекло следующего состава, масс. %: Na₂O – 25,4; Al₂O₃ – 2,5; SiO₂ – 49,1; P₂O₅ – 1,7; CaO – 8,7; ZnO – 12,6. Формирование полимерных покрытий на поверхности образцов после предварительного фосфатирования проводили методом их окунания в 5 % раствор полилактида в хлороформе (образец CaP–PLA), а также в 5 % раствор полилактида в хлороформе, содержащий мелкодисперсные частицы биоактивного стекла (образец CaP–PLA–БС (10 %)). Сушку образцов с нанесенным покрытием PLA проводили в течение 48 ч при температуре 20 ± 2 °C.

Элементный состав и структуру поверхности исследуемых образцов изучали при помощи сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой элементного анализа EDX JED-2201 (JEOL, Япония).

На рис. 1 представлены СЭМ изображение полученных покрытий. Поверхность сплава AZ91 со сформированным конверсионным покрытием (образец CaP) характеризуется плотной глобуловидной (20–80 мкм) и кристаллической структурой с разветвленными границами зерен (рис. 1 а). Погружение предварительно фосфатированного образца AZ91 (образец CaP) в 5 % раствор полилактида приводит к формированию на его поверхности сплошного полимерного покрытия

(рис. 1 б). Погружение предварительно фосфатированного образца AZ91 (образец CaP) в 5 % раствор полилактида, наполненного мелко-дисперсными частицами БС, приводит к формированию композиционного полимерного покрытия с включениями размером 10–50 мкм (рис. 1 в).

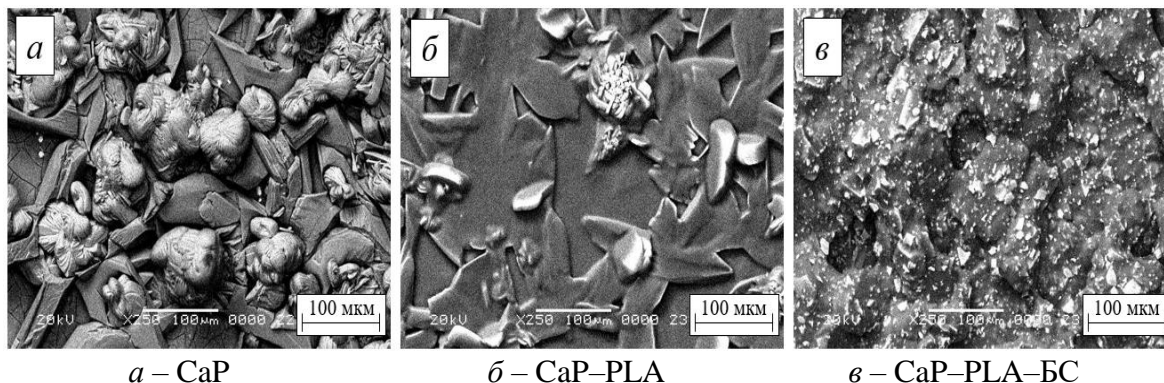


Рисунок – ЭМ изображения поверхности образцов сплава AZ91 с сформированными покрытиями

Качественный и количественный EDX анализ приведен в табл. 1. В составе полученного композиционного покрытия присутствует незначительное количество Al, Si, Ca и Zn. Это обусловлено встраиванием БС в матрицу полимера.

Таблица – Данные EDX анализа поверхности образцов сплава AZ91 с сформированными покрытиями (область сканирования 100×100 мкм)

Образец	Элементный состав, масс. %									
	C	O	Na	Mg	Al	Si	P	Cl	Ca	Zn
CaP	–	–	–	0,1	5,5	–	27,2	–	67,2	–
CaP-PLA	53,1	44,3	–	–	0,2	–	0,8	0,4	1,3	–
CaP-PLA- BC 10 %	52,8	43,1	1,2	–	0,1	1,5	0,1	0,2	0,4	0,6

Предварительное фосфатирование приводит к формированию на поверхности сплава AZ91 защитного покрытия (CaP), способствующее снижению скорости коррозии сплава в растворе Хэнка практически в 10 раз. Нанесение на фосфатированную поверхность сплава AZ91 полилактида и полилактида, наполненного биоактивным стеклом, приводит к снижению скорости коррозии в растворе Хэнка в ≈100 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Heise S., Virtanen S., Voccaccini A. Tackling Mg alloy corrosion by natural polymer coatings - A review // Journal of Biomedical Materials Research Part A. – 2016. – Vol. 104 (10). – P. 2628–2641.

2. Peng W., Lili T., Ke Y. Surface Modification on Biodegradable Magnesium Alloys as Orthopedic Implant Materials to Improve the Biocompatibility: A Review // Journal of Materials Science & Technology. – 2016. – Vol. 32 (9). – P. 827–834.

3. Li X., Liu X., Wu S., Yeung K.W.K., Zheng Y., Chu P.K. Design of magnesium alloys with controllable degradation for biomedical implants: From bulk to surface // Acta Biomater. – 2016. – Vol. 45. – P. 2–30.

4. Hornberger H., Virtanen S., Boccaccini A.R. Biomedical coatings on magnesium alloys – A review // Acta Biomater. – 2012. – Vol. 8. – P. 2442–2455.

5. Denkena A. Biocompatible magnesium alloys as absorbable implant materials – Adjusted surface and subsurface properties by machining Processes // CIRP Annals - Manufacturing Technology. – 2007. – Vol. 56. – P. 113–116.

6. Patel N., Best S.M., Boneld W., Gibson I.R., Hing K.A., Damien E., Revell P.A. A comparative study on the in vivo behavior of hydroxyapatite and silicon substituted hydroxyapatite granules // Journal of Materials Science: Materials in Medicine. – 2002. – Vol. 13(12). – P. 1199–1206.

УДК 621.794.61

А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук; А.А. Ширвель, магистрант;
Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук; А.В. Поспелов, науч. сотр.;
Д.С. Дорошук, инж. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПЭО ТИТАНА НА ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОРМИРУЕМЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ

В современной медицине титан и его сплавы широко используются в качестве имплантатов благодаря таким свойствам, как биосовместимость, высокая трещино- и коррозионная стойкость, усталостная и удельная прочность, относительно невысокий модуль упругости, а также низкая токсичность. Однако поверхность титана характеризуется невысокой биоактивностью и остеоинтеграцией, что приводит к низкой скорости роста новой костной ткани [1–3].

Одним из способов повышения биоактивности и обеспечения прочного соединения костной ткани с имплантатом является нанесение на его поверхность кальций-фосфатных покрытий, которые имеют высокое биологическое сродство к кости [4]. Для получения таких покрытий используют различные физические и химические методы [1–4], среди которых наиболее перспективным является плазменно-

электролитическое оксидирование (ПЭО). Данный метод позволяет получать на поверхности металлов вентильных групп защитные многофункциональные биокерамические покрытия с улучшенными износ- и коррозионной стойкостью, развитой морфологией поверхности, широким спектром физическо-химических свойств.

Несмотря на достаточно широкое применение в современной медицине имплантатов на основе титана и его сплавов по-прежнему недостаточно изученными остаются кинетические особенности и механизмы коррозии титана, в том числе после нанесения на его поверхность биосовместимых композиционных покрытий, в различных физиологических средах организма человека.

Целью исследования являлось получение методом ПЭО на сплавах титана композиционных биосовместимых покрытий и изучение *in vitro* их коррозионной устойчивости в модельных растворах, имитирующих физиологические среды организма (раствор Хэнкса и раствор искусственной слюны).

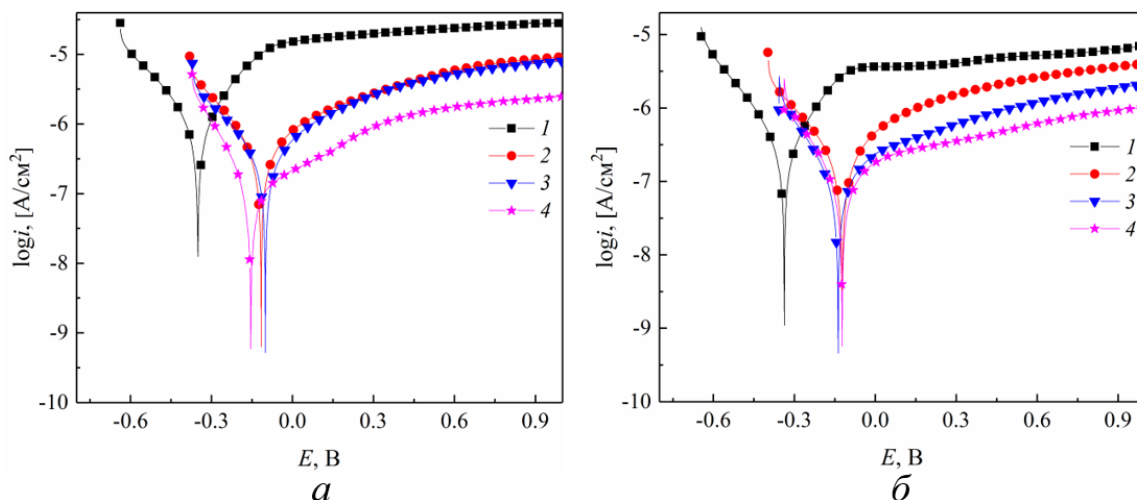
Плазменно-электролитическому оксидированию подвергали образцы технического титана марки ВТ1-0 размером 2 см x 2 см и толщиной 2 мм. Предварительная обработка поверхности образцов включала обезжиривание в 96 % водном растворе этанола в течение 3 мин и последующую сушку на воздухе.

Процесс ПЭО проводили в импульсном режиме при различных величинах частот импульсов тока (0,5; 1; 2 и 3,3 Гц) и анодных плотностях тока (15, 30 и 60 А/дм²) в электролите, содержащем, г/дм³: NaH₂PO₄ – 12; Ca(OH)₂ – 10; (NH₂)₂CO (мочевина) – 12; Na₂SiO₃ – 8. Длительность электролиза составляла 300 с. В качестве катода использовали нержавеющую сталь марки Х18Н9Т.

В результате плазменно-электролитической обработки поверхности титана на его поверхности сформированы композиционные покрытия, характеризующиеся высокопористой структурой с преимущественно открытыми изометричными порами диаметром от 0,6 до 4,2 мкм.

Электрохимические исследования коррозии титана, а также защитных свойств ПЭО-покрытий в модельных средах проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT 302N, оснащенном модулем импедансной спектроскопии FRA 32N в трехэлектродной ячейке с боковым креплением электрода. На рис. 1 представлены поляризационные кривые исследуемых образцов титана ВТ1-0, снятые в растворах Хэнкса и искусственной слюны. Установлено, что плазменно-электролитическое оксидирование титана ВТ1-0 при анодных плотностях тока

15, 30 и 60 А/дм² способствует смещению потенциала коррозии образцов на 0,16–0,24 В в область положительных значений.



Анодная плотность тока импульса ПЭО, А/дм²: 2 – 15; 3 – 30; 4 – 60.

Рисунок 1 – Поляризационные кривые исходных образцов титана VT1-0 (кривая 1) и после ПЭО (кривая 2–4) в растворах Хэнкса (а) и искусственной слюны (б)

На анодных ветвях ПК при потенциалах отрицательнее $-0,15$ В наблюдается широкая область пассивации. На величину анодной плотности тока пассивации ($i_{\text{пас}}$) оказывают параметры ПЭО исходного образца, а также состав используемой коррозионной среды. Значения $i_{\text{пас}}$ исходного образца титана VT1-0 в подкисленном растворе Хэнкса и растворе искусственной слюны, составляют 25 и 5 мкА/см² соответственно. Различие скоростей протекания анодных процессов титана VT1-0 в этих коррозионных средах обусловлено тем, что раствор искусственной слюны характеризуется более низким содержанием депассивирующих ионов Cl^- по сравнению с раствором Хэнкса. ПЭО титана VT1-0 способствует снижению значений $i_{\text{пас}}$ в исследуемых средах за счет образования на его поверхности структурированного оксидного слоя. По мере роста анодной плотности тока наблюдается снижение $i_{\text{пас}}$, что обусловлено увеличением толщины формируемых покрытий, а также снижением их пористости.

В таблице представлены электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов, рассчитанные по данным поляризационных измерений.

Согласно полученным данным плотность тока коррозии необработанного титана VT1-0 в растворе Хэнкса составила $9,4 \cdot 10^{-7}$ А/см², а в растворе искусственной слюны в 3,2 раза ниже – $i_{\text{кор}} = 2,47 \cdot 10^{-7}$ А/см². Наиболее низкой коррозионной устойчивостью в растворе Хэнкса характеризовался образец титана VT1-0, ПЭО которого проводилось при плотности тока импульса 15 А/дм². По сравнению с

необработанным титаном образец, оксидированный при плотности тока 60 А/дм^2 , характеризовался в 30 и 3,8 раз более низкой скоростью коррозии в растворах Хэнкса и искусственной слюны соответственно.

Таблица – Электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов

Плотность тока ПЭО, А/дм^2	a_a , В	b_a , В	a_k , В	b_k , В	$i_{кор}$, А/см^2	$E_{кор}$, В	Z, %
Раствор Хэнкса							
исходный образец	0,93	0,21	-1,78	-0,24	$9,40 \cdot 10^{-7}$	-0,34	–
15	1,24	0,19	-0,16	-1,24	$8,32 \cdot 10^{-8}$	-0,12	91,15
30	1,32	0,21	-1,68	-0,24	$8,14 \cdot 10^{-8}$	-0,11	91,34
60	1,47	0,24	-1,49	-0,21	$3,05 \cdot 10^{-8}$	-0,10	96,76
Раствор искусственной слюны							
исходный образец	0,79	0,17	-1,67	-0,20	$2,47 \cdot 10^{-7}$	-0,32	–
15	1,96	0,31	-1,72	-0,24	$1,83 \cdot 10^{-7}$	-0,15	25,91
30	1,89	0,28	-1,39	-0,18	$8,18 \cdot 10^{-8}$	-0,18	66,88
60	1,32	0,20	-1,39	-0,18	$6,53 \cdot 10^{-8}$	-0,11	73,56

Установлено, что плазменно-электролитическая обработка образцов титана при различных частотах импульсов тока (от 0,5 до 3,3 Гц) приводит к снижению скорости коррозии в 1,83–3,33 раза в растворе искусственной слюны и в 10–25,8 раз – в растворе Хэнкса.

Установлено, что наибольшей коррозионной устойчивостью в растворе искусственной слюны характеризуется образец, ПЭО которого проводилось при частоте импульсов тока 2 Гц. Плотность тока коррозии данного образца составляет $7,41 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что в 1,82 раза ниже по сравнению $i_{кор}$ образца, оксидированного при частоте импульсов тока 3,3 Гц.

В растворе Хэнкса наиболее высокой коррозионной устойчивостью характеризуется титан, электролитно-плазменная обработка которого проводилась при частоте импульсов тока 3,3 Гц. Плотность тока коррозии данного образца в исследуемой среде составляет $3,63 \cdot 10^{-8} \text{ А/см}^2$, что в 2,34 раза ниже по сравнению с плотностью тока коррозии образцов, оксидированных при частоте импульсов тока 0,5 Гц.

На основании результатов проведенных исследований показана перспективность модификации поверхности титана марки ВТ1-0, широко применяемого в имплантационной хирургии, методом плазменно-электролитического оксидирования. Установлено, что варьирование анодной плотности и частоты импульса тока при ПЭО позволяет понижать скорость коррозии образцов в исследуемых коррозионных средах в 1,83–30 раз по сравнению с необработанными образцами титана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Lu J., Chen C. Biological properties of calcium phosphate biomaterials for bone repair: a review // RSC Advances. – 2018. – Vol. 8. – P. 2015–2033.

2. Гнеденков С. В. и др. Функциональные покрытия для имплантационных материалов / Тихоокеанский медицинский журнал. – 2012. – № 1 (47). – С. 12–19.

3. Sartori M. et al. Nanostructure and biomimetics orchestrate mesenchymal stromal cell differentiation: An in vitro bioactivity study on new coatings for orthopedic applications // Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 123. – P. 112031(17).

4. Montazerian M. et al. Bioceramic coatings on metallic implants: An overview // Ceramics International. – 2022. – Vol. 48. – P. 8987–9005.

УДК 54-165.2+536.21+537.31+537.32+666.654

Н.С. Красуцкая, ассист.;
М.А. Тарайковский, студ.;
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, Минск)

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОИЗВОДНЫХ $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$

Слоистый кобальтит натрия (Na_xCoO_2) является перспективной основой для разработки материалов *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов и катодов натрий-ионных аккумуляторов из-за его уникальных электротранспортных свойств, высокой термической стабильности и нетоксичности [1, 2]. Физико-химические и функциональные характеристики слоистого кобальтита натрия сильно зависят от содержания в нем натрия [3, 4] и могут быть улучшены путем частичного замещения катионов кобальта катионами других переходных или тяжелых металлов [5].

Образцы твердых растворов состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($M = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Bi}, \text{W}$) синтезировали методом твердофазных реакций на воздухе при 1133 К в течение 12 ч по методике [4]. Кажущуюся плотность (ρ_k) керамики определяли по размерам и массе образцов, а пористость полученных материалов вычисляли как $\Pi = (1 - \rho_k/\rho_T) \cdot 100\%$, где ρ_T – рентгенографическая плотность образцов. Идентификацию образцов и определение параметров их кристаллической структуры проводили при помощи рентгенофазового анализа (РФА) (рентгеновский дифрактометр Bruker D8 XRD Advance, $\text{CoK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру образцов изучали при помощи сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM–5610 LV. Электропроводность (σ) и термо-ЭДС (S) спеченной керамики исследовали на воздухе в интервале температур 300–1100 К по методикам [4]. Теплопроводность (λ) образцов изучали на воздухе в интервале

температур 298–423 К. Значения фактора мощности (P), показателя ее термоэлектрической добротности (ZT) и фактора самосовместимости (s) керамики вычисляли как $P = S^2 \cdot \sigma$, $ZT = (P \cdot T) / \lambda$, $s = ((1 + ZT)^{1/2} - 1) / (S \cdot T)$. На основании экспериментальных данных по методикам [6, 7] были рассчитаны значения взвешенной подвижности (μ_p) и концентрации (p) основных носителей заряда («дырок») в $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$, а также величины электронного фактора добротности (B_E) и фактора добротности (B) этих фаз.

После завершения синтеза, согласно результатам РФА, образцы были однофазными и имели структуру $\gamma\text{-Na}_x\text{CoO}_2$ с параметрами элементарной ячейки $a = 0,2822\text{--}0,2834$ нм и $c = 1,094\text{--}1,116$ нм, что хорошо согласуется с литературными данными [8]. Кажущаяся плотность синтезированной керамики $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ уменьшалась при замещении кобальта вольфрамом, возрастала при замещении кобальта висмутом или никелем и изменялась в пределах $3,20\text{--}3,46$ г/см³, что отвечает пористости 31–38 %.

Зерна полученной керамики $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ были анизометричными и представляли собой пластинки толщиной $0,5\text{--}3$ мкм и шириной $5\text{--}15$ мкм, форма которых была близка к шестиугольной, что характерно для гексагональных кобальтитов натрия (рис. 1). Согласно данным РФА, размер кристаллитов (определенный по величине областей когерентного рассеяния) слоистых оксидов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ составлял $51\text{--}74$ нм, что свидетельствует о том, что зерна керамики были поликристаллическими и содержали порядка $10^6\text{--}10^7$ кристаллитов каждое.

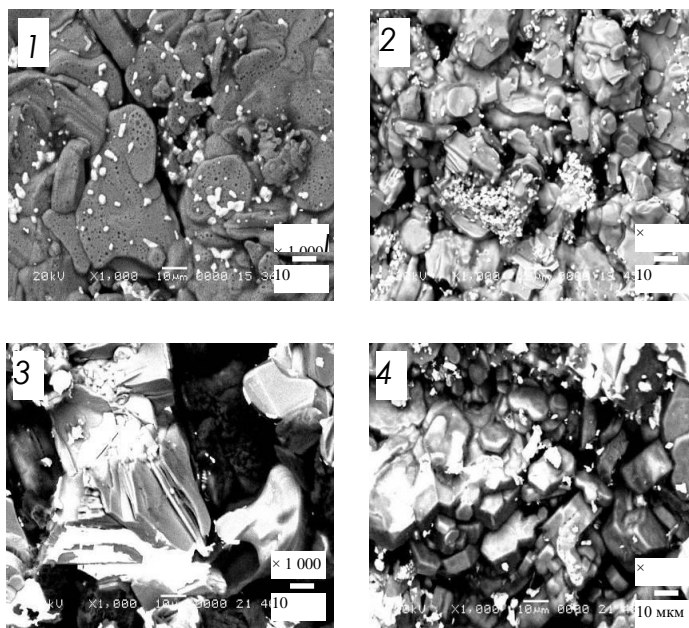


Рисунок 1 – Электронные микрофотографии сколов керамики $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$: $M = \text{Co}$ (1), Ni (2), Bi (3), W (4)
 $M = \text{Co}$ (1), Ni (2), Bi (3), W

Как видно из рис. 2 а, электропроводность $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и его производных $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ носит металлический характер ($\partial\sigma/\partial T < 0$), а положительные и достаточно высокие значения коэффициента термо-ЭДС керамики указывают на то, что основными носителями заряда в ней являются «дырки». Величина S кобальтитов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ возрастала при увеличении температуры (рис. 2 б), причем наибольшее значение коэффициента термо-ЭДС наблюдалось для висмут-замещенного твердого раствора (625 мкВ/К при 1100 К).

Значения фактора мощности спеченной керамики $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{CoO}_2$ увеличивались с ростом температуры (рис. 2 в) и при замещении кобальта никелем или висмутом, а максимальное значение фактора мощности для никель-замещенного образца составило 918 мкВт/(м·К²) при 1100 К, что в 1,1 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$.

Значения теплопроводности кобальтита $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ незначительно изменялись, а для твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Bi}$) увеличивались с ростом температуры (рис. 2 г). Величина безразмерного показателя термоэлектрической добротности (ZT) кобальтитов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ в интервале температур 298–423 К увеличивалась с ростом температуры (рис. 2 д) и достигала наибольшего значения для керамики состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ – 0,218 при температуре 423 К, что в 4,2 раза больше, чем для незамещенного кобальтита натрия $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ при той же температуре ($ZT_{423} = 0,0514$). Оценочные значения ZT_{1100} , найденные по формуле $ZT_{1100} = (P_{1100} \cdot 1100) / \lambda_{423}$, составили 1,12 и 0,83 для $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_2$ соответственно, что позволяет рекомендовать данные материалы для использования в p -ветвях высокотемпературных термоэлектрогенераторов.

Значения фактора самосовместимости $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и висмут-замещенного твердого раствора с ростом температуры возрастают, а для $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ – монотонно уменьшаются с ростом температуры, при этом значения фактора самосовместимости $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$ варьировались в пределах 1,3–1,6 В⁻¹ (рис. 2 е), а величины безразмерного относительного фактора самосовместимости этих материалов составили 15 %, 27 % и 57 % для $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,10}\text{O}_2$, $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,10}\text{O}_2$ соответственно. При комнатной температуре подвижность основных носителей заряда – «дырок» – в твердых растворах $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ была порядка 10^0 см²/(В·с), что характерно для сильно коррелированных систем, а концентрация носителей заряда имела порядок 10^{20} см⁻³, что близко к величине 10^{21} см⁻³, найденной в [9] для тонких пленок Na_xCoO_2 .

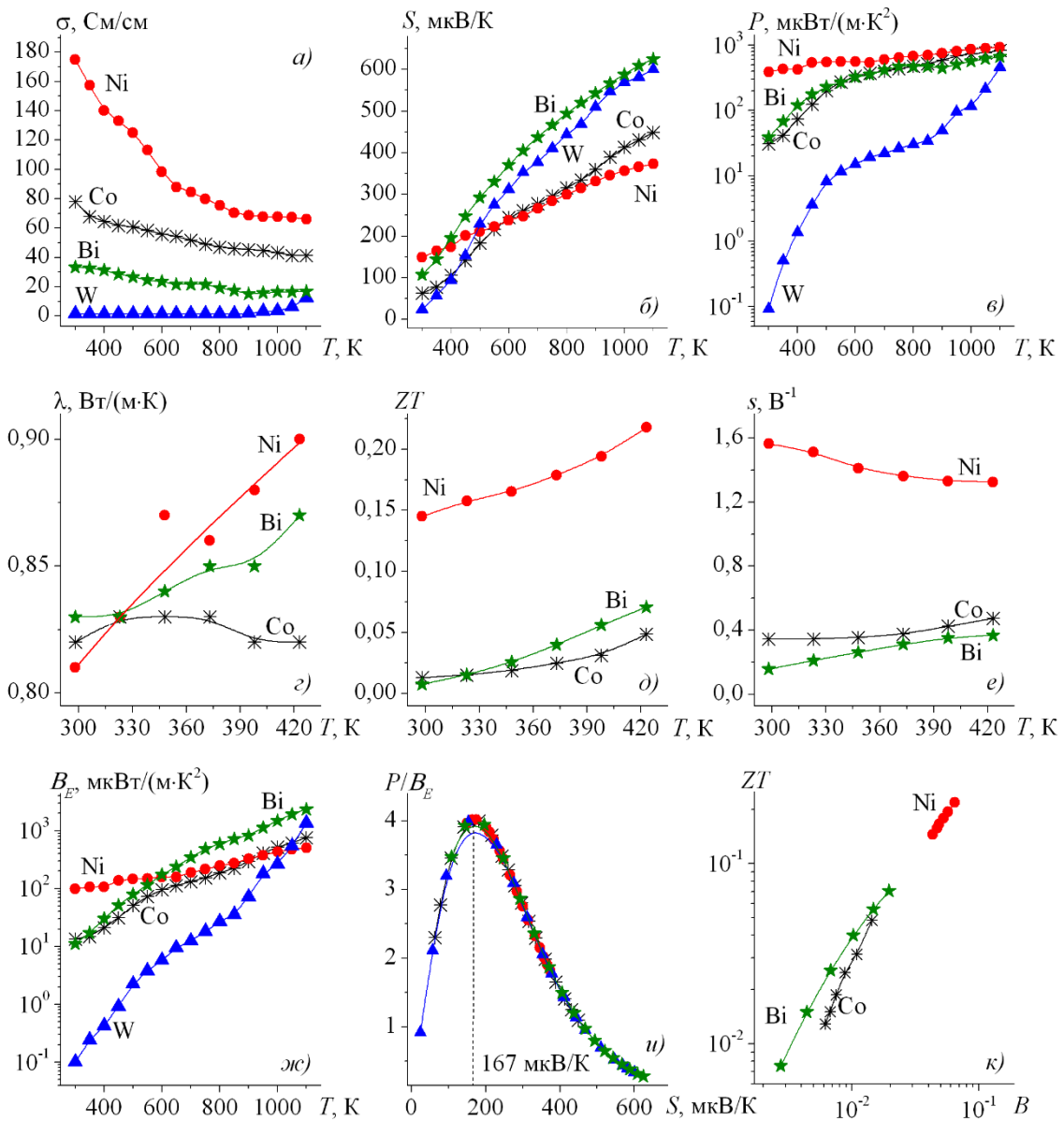


Рисунок. 2 – Температурные зависимости удельной электропроводности (σ) (a), коэффициента термо-ЭДС (S) (б), фактора мощности (P) (в), теплопроводности (λ) (г), показателя термоэлектрической добротности (ZT) (д), фактора самосовместимости (s) (е) и электронного фактора добротности (B_E) (ж), а также зависимости масштабированного фактора мощности (P/B_E) от коэффициента термо-ЭДС (и) и показателя термоэлектрической добротности (ZT) от фактора добротности (B) (к) для кобальтитов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{O}_2$

Величины фактора электронной добротности фаз $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Mo}_{0,10}\text{CoO}_2$ увеличивались с ростом температуры и возрастали при частичном замещении кобальта висмутом (рис. 2 ж). Ход зависимостей $B_E = f(T)$ для исследованной керамики указывает на то, что рассеивание носителей заряда («дырок») в них происходит не только

на акустических фонах (имеют место и другие механизмы рассеивания). Напротив, зависимости $P/B_E = f(S)$ для всех исследованных в работе кобальтитов совпадают и ложатся на универсальную кривую [7] с максимумом вблизи 4 при $S \approx 167$ мкВ/К (рис. 2 б). Взаимосвязи ZT и B для всех твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{CoO}_2$ также были подобны (рис. 2 к) и ложились на общую зависимость (в логарифмических координатах близкую к линейной и выпуклую к оси ординат), характерную для типичных термоэлектриков.

Таким образом, методом твердофазных реакций синтезированы керамические фазы состава $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{M}_{0,10}\text{O}_2$ ($M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Bi}, \text{W}$), изучены их кристаллическая структура, микроструктура, электротранспортные (электропроводность, коэффициент термо-ЭДС), теплофизические (теплопроводность) и термоэлектрические свойства (фактор мощности, показатель термоэлектрической добротности, фактор электрической добротности и фактор добротности). Показано, что частичное замещение в $\text{Na}_{0,89}\text{CoO}_2$ кобальта никелем или висмутом позволяет улучшить термоэлектрические характеристики этой фазы – так, значения фактора мощности и показателя термоэлектрической добротности твердых растворов $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_2$ и $\text{Na}_{0,89}\text{Co}_{0,90}\text{Bi}_{0,1}\text{O}_2$ при температуре 1100 К достигают 918 и 660 мкВт/(м·К²) и 1,12 и 0,83 соответственно, что позволяет рекомендовать эти материалы на практике для высокотемпературной термоэлектроконверсии. Проанализирована взаимосвязь между различными термоэлектрическими характеристиками синтезированных и исследованных в работе сложнооксидных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Z.-X. Huang, Z.-Y. Gu, Y.-L. Heng [et al.]. Advanced layered oxide cathodes for sodium/potassium-ion batteries: Development, challenges and prospects. – Chem. Engin. J. – 2023. – Vol. 452. – P. 139438 (5 pages). DOI:10.1016/j.cej.2022.139438.
2. K. Koumoto, I. Terasaki, R. Funahashi. Complex oxide materials for potential thermoelectric applications. – MRS BULLETIN. – 2006. – Vol. 31. – P. 206–210. DOI:10.1557/mrs2006.46.
3. C.T. Lin, D.P. Chen, A. Maljuk [et al.]. Sodium cobaltates: Crystal growth, structure, thermoelectricity, and superconductivity. – J. Cryst. Growth. – 2006. – Vol.292. – P.422–428. DOI:10.1016/j.jcrysgro.2006.04.104.

4. Н.С. Красуцкая, А.И. Клындюк, Л.Е. Евсева. Оксидные термоэлектрики Na_xCoO_2 ($x = 0,55, 0,89$): синтез и свойства. – Неорганические материалы. – 2016. – Т. 52. – № 4. – С. 438–444. DOI:10.1134/S0020168516030079.

5. A. Klyndyuk, N. Krasutskaya, L. Evseeva [et al.]. Effect of the cobalt substitution on the structure and properties of the layered sodium cobaltate derivatives. – Univ. J. of Mat. Sci. – 2015. – Vol. 3 – № 2. – P. 27–34. DOI:10.13189/ujms.2015.030202.

6. G. J. Snyder, A. Snyder, M. Wood. Weighted mobility – Advanced Materials. – 2020. – 2001537(5). DOI:10.1002/adma.202001537.

7. X. Zhang, Zh. Bu, X. Shi [et al.]. Electronic quality factor for thermoelectric – Advanced Materials. – 2020. – Vol. 6. – P. 1–5. DOI:10.1126/sciadv.abc0726.

8. Cl. Delmas, J.–J. Braconnier, Cl. Fouassier [et al.]. Electrochemical intercalation of sodium in Na_xCoO_2 bronzes. – Solid State Ionics. – 1981. – Vol. 3. – P. 165–169.

9. Sh. Wang, Sh. Chen, F. Liu [et al.]. Laser-induced voltage effects in c-axis inclined Na_xCoO_2 thin films – App. Surf. Sci. – 2012. – Vol. 258. – P. 7330–7333. DOI:10.1016/j.apsusc.2012.03.186.

UDC 535.372

E.K. Yukhno, assistant, PhD (Chemistry);
G.S. Petrov, associate professor, PhD (Chemistry)
(BSTU, Minsk)

PHOTOLUMINESCENT PROPERTIES OF THE SOLID SOLUTIONS BASED ON LANTHANUM INDATE DOPED WITH PRASEODYMIUM, SAMARIUM, TERBIUM IONS

The study of the physicochemical properties of solid solutions based on lanthanum indate LaInO_3 doped with ions of rare earth and a number of other elements, including transition elements, is an urgent scientific and practical problem [1–3]. Solid solutions of composition $\text{La}_{1-x}\text{Ln}_x\text{InO}_3$, where Ln is a rare-earth ion, are promising magnetic and photoluminescent materials for the development of microelectronics, spintronics and optoelectronics devices. In [3], the photoluminescence excitation spectra and photoluminescence spectra of $\text{LaInO}_3: \text{Ln}^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}, \text{Pr}, \text{Tb}$) solid solutions obtained by the sol–gel method, which exhibit red-orange, blue-green, and green photoluminescence, respectively, upon excitation by ultraviolet radiation, were

studied. However, only a small number of works are devoted to the synthesis and study of the properties of photoluminophores based on lanthanum indate doped simultaneously with several different rare-earth ions emitting red, green, and blue light.

In this work, we study the photoluminescent properties of ceramic samples of solid solutions based on lanthanum indate doped with one or simultaneously several ions of the rare earth elements Pr, Sm, and Tb.

The samples were synthesized by the ceramic solid-phase method from the corresponding high-purity oxides. Oxides of lanthanum and rare earth elements were preliminarily calcined in air at a temperature of 1273 K. Measurements of photoluminescent properties were conducted in the Institute of Physics named after B.I. Stepanov of National Academy of Sciences of Belarus. Modernized spectrometry complex SDL-2 (LOMO, USSR) was used for investigations.

In the photoluminescence spectrum of $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ (Fig. 1 *a*), obtained at the excitation wavelength of samarium ions ($\lambda_{\text{ex}} = 405$ nm), only photoluminescence bands of Sm^{3+} ions are observed, and there are no photoluminescence bands of Pr^{3+} ions. In the photoluminescence spectrum of $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$, obtained at an excitation wavelength $\lambda_{\text{ex}} = 470$ nm, at which the luminescence of both praseodymium and samarium ions is excited (Fig. 1 *b*), photoluminescence bands of Pr^{3+} and Sm^{3+} ions are observed. In the photoluminescence spectrum at $\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm, photoluminescence bands of Pr^{3+} (623, 655, 693, and 741 nm) and Sm^{3+} (603, 718 nm) ions are observed. Such a shape of the photoluminescence spectrum of $\text{La}_{0,977}\text{Pr}_{0,003}\text{Sm}_{0,02}\text{InO}_3$ at $\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm is probably due to the fact that when this solid solution is excited by light with a wavelength of $\lambda_{\text{ex}} = 500$ nm, the energy is preferentially absorbed by Pr^{3+} ions and, to a lesser extent, by Sm^{3+} ions.

An analysis of the photoluminescence spectrum of $\text{La}_{0,92}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$ at $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm (Fig. 2 *a*) shows that it simultaneously contains photoluminescence bands of Sm^{3+} ions and bands of Tb^{3+} ions with $\lambda_{\text{max}} = 543$ nm (green region of the visible spectrum).

In the photoluminescence spectrum of $\text{La}_{0,917}\text{Pr}_{0,003}\text{Sm}_{0,02}\text{Tb}_{0,06}\text{InO}_3$, obtained at $\lambda_{\text{ex}} = 320$ nm (Fig. 2 *b*), there are intense photoluminescence bands of Sm^{3+} and Pr^{3+} ions, as well as bands of Tb^{3+} ions, the intensity of which is much lower.

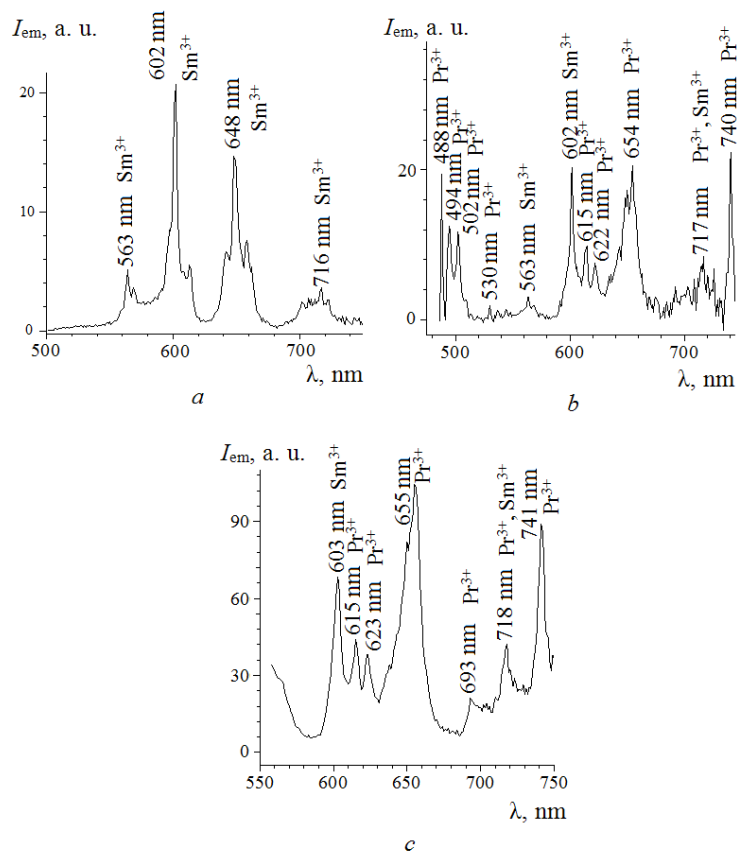


Figure 1 – Photoluminescence spectra of $\text{La}_{0.977}\text{Pr}_{0.003}\text{Sm}_{0.02}\text{InO}_3$ at $\lambda_{\text{ex}} = 405 \text{ nm}$ (a), 470 nm (b) and 500 nm (c)

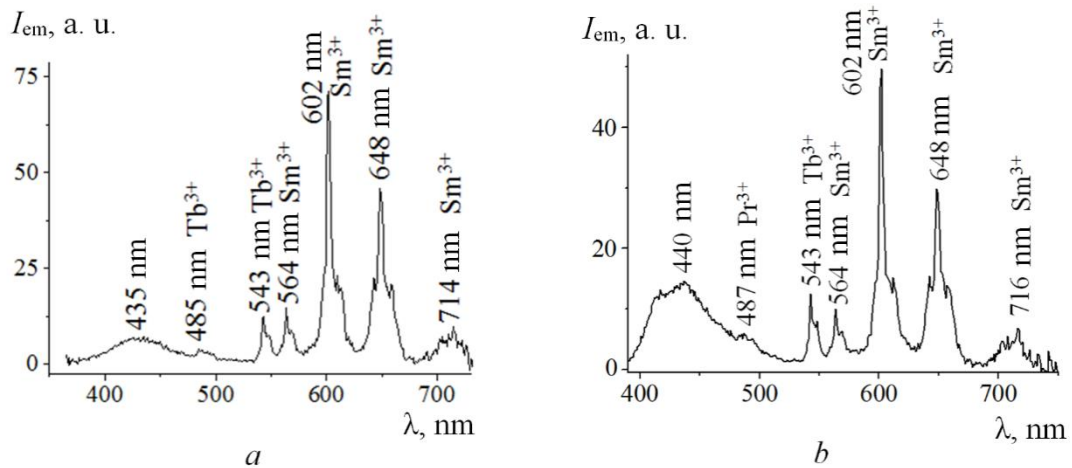


Figure 2 – Photoluminescence spectra of $\text{La}_{0.92}\text{Sm}_{0.02}\text{Tb}_{0.06}\text{InO}_3$ (a) and $\text{La}_{0.917}\text{Pr}_{0.003}\text{Sm}_{0.02}\text{Tb}_{0.06}\text{InO}_3$ (b) at $\lambda_{\text{ex}} = 320 \text{ nm}$

The results obtained in the work can be used in fundamental and applied scientific works devoted to solving the problems of physics and chem-

istry of magnetic materials, photoluminophores based on LaInO_3 with a perovskite structure doped with ions of rare earth elements, and their use in the manufacture of white light LEDs and other electronic devices technology.

LITERATURE

1. X. Hu [et al.]. White light emission and energy transfer processes in LaInO_3 doped with Bi^{3+} , Tb^{3+} and Eu^{3+} – Journal of Alloys and Compounds. – 2021. – Vol. 899. – P. 163344. Doi: 10.1016/j.jallcom.2021.163344.

2. T. Hu [et al.]. Dy^{3+} doped LaInO_3 : A host-sensitized white luminescence phosphor with exciton-mediated energy transfer – Journal of Materials Chemistry C. – 2021. – Vol. 9 (6). DOI: 10.1039/D1TC01317C.

3. X. Liu [et al.] Synthesis and luminescent properties of LaInO_3 : RE^{3+} ($\text{RE} = \text{Sm}, \text{Pr}$ and Tb) nanocrystalline phosphors for field emission displays. – Solid State Sci. – 2009. – Vol. 11. – P. 2030–2036. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.09.014.

УДК 666.3

О.А. Сергиевич, ассист., канд. техн. наук;

Р.Ю. Попов, доц., канд. техн. наук;

Е.М. Дятлова, доц., канд. техн. наук;

Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ХИМИЧЕСКОЕ ОБОГАЩЕНИЕ ПЕРВИЧНОГО КАОЛИНА МЕСТОРОЖДЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ «ДЕДОВКА»

Целью процесса химического обогащения каолинов является, в первую очередь, наиболее полное удаление красящих соединений. Применительно к белорусским каолинам данный метод наиболее актуален, т.к. природные запасы нежелезненного и маложелезистого сырья крайне ограничены. Усредненные значения железосодержащих примесей составляют в пересчете на Fe_2O_3 0,46 масс. % для природного каолина и 1,05 масс. % для гидравлически обогащенной ситовым кондиционированием каолиновой суспензии.

Анализ данных [1, 2] определяет этот способ как наиболее эффективный, однако необходимо учитывать влияние химических реагентов на физико-химические свойства обработанного каолина. Восстановление $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ в каолине производили гидросульфитным отбеливанием в солянокислой среде по следующей методике.

В приготовленную каолиновую суспензию влажностью 60 масс. % вводили переменное количество концентрированной соляной кислоты (в количестве от 2 до 8 г на 100 г сухого вещества). После тщательного перемешивания в суспензию вводился гидросульфит

натрия (NaHSO_3) в количестве 3 г на 100 г сухого вещества. Суспензию тщательно перемешивали, закрывали пленкой для предотвращения доступа кислорода из воздуха и выстаивали в течение 4 ч для взаимодействия с реагентами по реакции:



Таблица 1 – Результаты химического обогащения каолина «Дедовка»

Индекс пробы	Реактивы		Содержание Fe_2O_3 в обработанном каолине, %	
	соляная кислота (HCl), г/100 г сухого вещества	гидросульфит натрия (NaHSO_3), г/100 г сухого вещества	природный	обогащенный
1	Без обработки		0,46	1,05
2	2	3	0,38	0,75
3	4	3	0,33	0,73
4	6	3	0,32	0,68
5	8	3	0,32	0,70

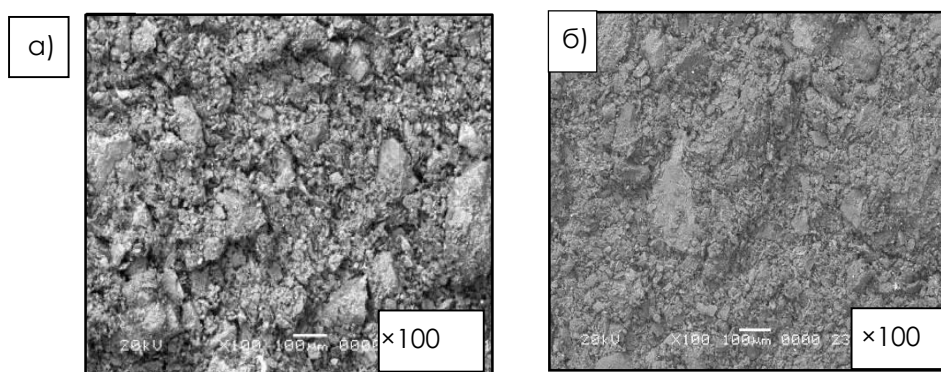
Суспензию вновь перемешивали, определяли значение pH и фильтровали под вакуумом с последующей промывкой трехкратным объемом воды и фильтрованием под вакуумом с высушиванием в электрическом сушильном шкафу при температуре 100 ± 10 °С. Содержание соединений железа (в пересчете на Fe_2O_3) определяли с помощью волнового рентгенофлюоресцентного спектрометра Asios (PANalytical, Нидерланды).

Максимальное количество Fe_2O_3 в обогащенном каолине обусловлено его наибольшим содержанием в тонкодисперсных фракциях преимущественно каолинита. Согласно полученным данным видно, что увеличение количества HCl от 2 до 6 г на 100 г сухого вещества приводит к максимальному снижению содержания соединений железа на 0,37 масс. % в пересчете на Fe_2O_3 в пробе 4 для природного и обогащенного каолина.

Анализируя данные табл. 1, можно сделать вывод, что ионы Fe^{3+} , расположенные в решетке каолинитового минерала в изоморфно замещенном состоянии, не вступают в непосредственное взаимодействие с концентрированной соляной кислотой. При дальнейшем увеличении количества концентрированной соляной кислоты до 8 г на 100 г сухого вещества способность эффективного растворения железосодержащих примесей в каолине «Ситница» будет снижаться.

Значения pH пробы каолиновой суспензии без обработки составляет 7,9. С увеличением количества HCl в пробах каолина «Дедовка» pH среды снижается до 0,9, повышая, таким образом, общую кислотность, т. е. возникает необходимость в использовании нейтрализующих растворов и отбеливателей для обогащения каолиновых суспензий с целью предупреждения коррозии обогатительного оборудования.

Из высушенных проб с наименьшим содержанием Fe_2O_3 были сформованы экспериментальные образцы, у которых в обожженном при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ состоянии определялась белизна на блескомере ФБ-2 с использованием в качестве эталона 100 %-ной белизны баритовой пластинки. Показатель белизны для обработанного каолина «Дедовка» путем химического обогащения повысился на 10–15 %. Наилучшие результаты были получены при введении соляной кислоты 6 г/100 г сухого вещества и гидросульфита натрия – 3 г/100 г сухого вещества в пробе 4: белизна увеличилась от 59 до 68,3 %, а содержание Fe_2O_3 составило 0,68 %. Изучение структуры опытных проб каолина «Дедовка» до и после химического обогащения осуществлялось с помощью установки JEOL JSM-5610 LV методом электронной микроскопии (рис. 1).



а – без обработки; б – после химического обогащения

Рисунок 1 – Микрофотография пробы каолина «Дедовка»

Анализируя полученные результаты видно, что исследуемая проба до обогащения характеризуется однородностью структуры с присутствием крупнодисперсных агрегатов неправильной формы.

Характер структуры исследуемых проб образцов незначительно изменяется после химического обогащения и определяется повышением степени дисперсности частиц каолинита, гидрослюды, а также полевошпатовых, кварцевых и других примесных включений, т. е. изменения качественного состава каолина «Дедовка» после обработки не происходит.

Таким образом, содержание оксида железа (III) снизилось в 1,5 раза до 0,68 масс. % при использовании способа химического обогащения первичного каолина «Дедовка», а белизна увеличилась от 59 до 68,3 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гальперина, М. К. Внедрение усовершенствованных методов контроля литейного шликера при отливке санитарно-строительных изделий / М. К. Гальперина, Т. Х. Федорова // Строительная керамика:

информ. материалы / Гос. ком. по пром-сти строит. материалов при Госстрое СССР, Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики. – М., 1960. – Вып. 2. – С. 12–21.

2. Квятковская, К. К. Очистка каолинов Кампановского месторождения от красящих окислов железа химическим способом / К. К. Квятковская // Труды / Гос. науч.-исслед. ин-т строит. керамики. – М., 1969. – Вып. 30. – С. 73–80.

УДК 547.539.1

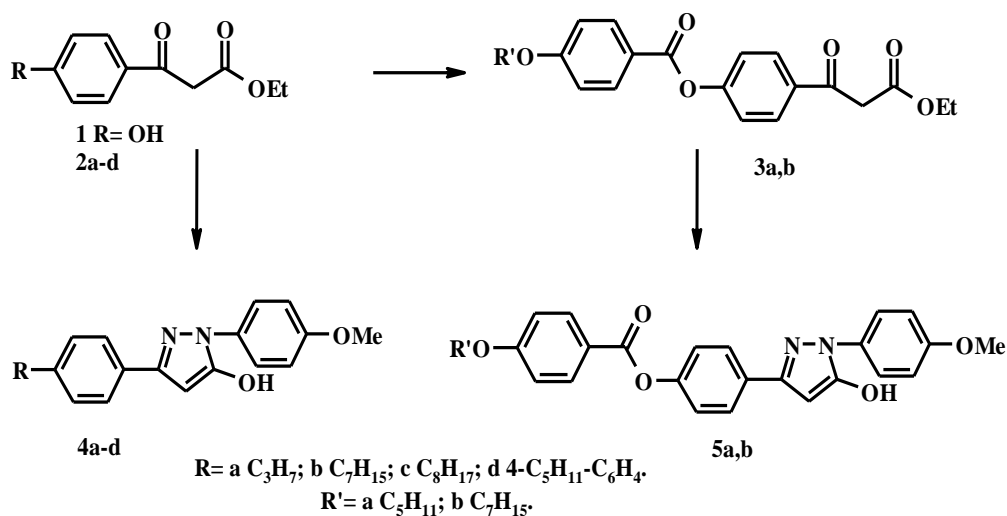
В.Н. Ковганко, доц., канд. хим. наук;
Д.С. Дорощук, инж. (БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ МЕЗОГЕННЫХ 1,3- И 3,5-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПИРАЗОЛОВ НА ОСНОВЕ 3-КЕТОЭФИРОВ

Замещенные азолы относятся к перспективным гетероциклическим мезогенам [1–4]. Так, в настоящее время разработаны методы синтеза жидкокристаллических 2-изоксазолинов, изоксазолов и пиразолов [1–4].

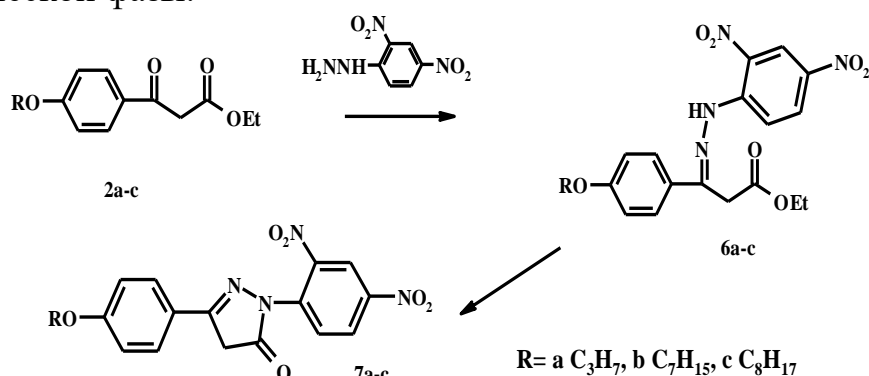
Нашей исследовательской группой на протяжении последних лет также синтезирован ряд новых мезогенных 1,3- и 3,5-дизамещенных пиразолов на основе 3-кетоэфиров.

В основе одного из разработанных нами подходов лежит взаимодействие мезогенных 3-арил-3-кетоэфиров с 4-замещенными арилгидразинами. В результате могут быть получены мезогенные 1,3-диарилпиразолы.

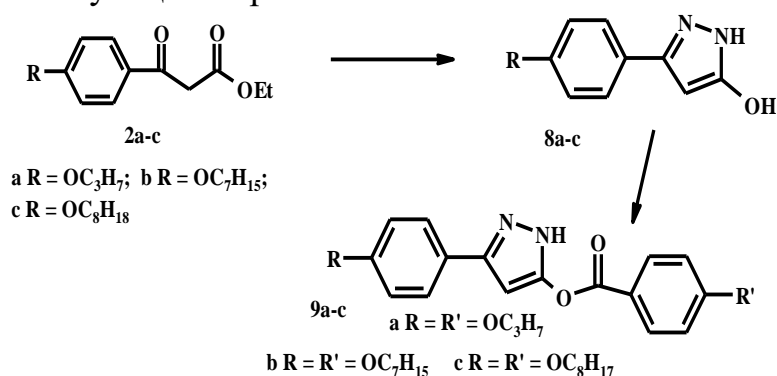


Замещенные пиразолы **4a-d** и **5a, b** получены сплавлением кетоэфиров **2b-d** и **3a, b** с гидрохлоридом 4-метоксифенилгидразина и ацетатом натрия в присутствии инертных хлорида или сульфата натрия при 100°C. Выходы целевых пиразолонов составили 60–90 %.

Строение синтезированных соединений **4, 5** подтверждено данными УФ, ИК и ЯМР спектров. Так, в ЯМР ¹H спектрах соединений **4, 5** отсутствуют характерные триплеты и квартеты этилокси группы, которые наблюдаются в спектрах исходных β-кетоэфиров **2, 3**. Для соединений **5a, b** установлено наличие монотропной жидкокристаллической нематической фазы.



Аналогичная схема синтеза использована также для получения мезогенных 1-(2,4-динитрофенил)-3-арилпиразол-5-онов **7a-c**. Замещенные кетоэфиры **2a-c** вводили в реакцию с 2,4-динитрофенилгидразином. Полученные гидразоны **6a-c** далее подвергали внутримолекулярной циклизации под действием метилата натрия. При этом получены соответствующие пиразолоны **6a-c**.



Нами также получены новые жидкокристаллические эфиры 3-арил-5-гидрокипиразолов **9a-c**. Для этого реакцией гидразин гидрата с кетоэфирами **2a-c** синтезированы 3-арилпиразолоны **8a-c**.

Далее нами использована этерификация соединений **8a-c** хлорангидридами кислот. Необходимые хлорангидриды синтезированы из со-

ответствующих 4-алкоксибензойных кислот взаимодействием с тионилхлоридом. Этерификацию соединений **8a-c** осуществляли в присутствии пиридина.

Строение синтезированных соединений **9a-c** подтверждено данными УФ, ИК и ЯМР спектроскопии. В ИК спектрах этих соединений присутствуют полосы C=O связи, характерные для беноатов при 1735–1738 см⁻¹. В ЯМР ¹H спектрах пиразолов **9** присутствуют сигналы протонов алкоксильных групп и ароматических заместителей. Данные по интегральной интенсивности указывают, что в процессе синтеза к соединениям **8** присоединяется только один остаток бензойной кислоты. Протонам 4-СН пиразольного цикла веществ **9** соответствуют синглеты при δ 6,61 м. д. В ЯМР ¹³C спектре пиразолов **9** сигнал углерода 4-С пиразольного гетероцикла присутствует около 93 м. д.

Изучение температур фазовых переходов показало, что для соединений **9a-c** характерно наличие термотропных жидкокристаллических фаз. Для соединения **9a** обнаружена нематическая фаза в интервале 21°C. Для соединений **5b,c** обнаружены смектические и нематические жидкокристаллические фазы.

Приведенные данные подтверждают перспективность синтеза новых мезогенных пиразолов с использованием разработанных подходов.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия» (подпрограмма Синтез и направленное модифицирование регуляторов биопроцессов) (Биорегуляторы), задание 2.1 (НИР 8).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ковганко В. Н., Ковганко Н. Н., Дорощук Д. С. // Доклады НАН Беларуси. – 2015. – Т. 59, № 4. – С. 63–67.
2. Kauhanka U. M., Kauhanka M. M. // Liq. Cryst. – 2006. – Vol. 33, № 1. – P. 121–127.
3. Tavares A., Toldo J. M., Vilela G. D., Gonçalves P. F., Bechtold I. H., Kitney S. P., Kellyd S. M., Merlo A. A. // New J. Chem. – 2016. – Vol. 40, № 1. – P. 393–401.
4. Tavares A., Ritter O. M. S., Vasconcelos U. B., Arruda B. C., Schrader A., Schneider P. H., Merlo A. A. // Liq. Cryst. – 2010. – Vol. 37, № 2. – P. 159–169.

А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Т.А. Шичкова, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ПРОЦЕСС ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЯ КОМПОЗИТНОГО ПОКРЫТИЯ Cu-Sn-TiO₂ И ЕГО СВОЙСТВА

Благодаря интенсивному развитию нанотехнологий и появлению новых способов синтеза наноразмерных частиц электроосаждение в настоящее время привлекает все большее внимание как способ получения различных нанокompозитных покрытий, которые имеют не только улучшенные, но и совершенно новые свойства по сравнению с традиционными гальванопокрытиями [1]. Например, сплавы меди с оловом, вследствие их привлекательного внешнего вида и достаточно высокой коррозионной устойчивости широко используются в качестве защитных и декоративных покрытий [2].

В последнее время медьсодержащие сплавы нашли достаточно широкое применение и в качестве противомикробных покрытий, поскольку ионы меди способствуют разрушению биопленок микроорганизмов на поверхности кожи человека [3]. Перспективным направлением в области создания антимикробных поверхностей является модификация медьсодержащих покрытий допантами оксидов переходных металлов, в частности, диоксидом титана [4]. По сравнению с другими допантами, диоксид титана, используемый в качестве инертной фазы, имеет ряд преимуществ, таких как более низкая стоимость, химическая устойчивость во многих растворителях. Однако склонность к агрегации и, как следствие, низкая агрегативная устойчивость частиц TiO₂ в водных растворах, вызывают определенные сложности для их включения в гальванопокрытия. Для решения этой проблемы перспективным направлением является использование соноэлектрохимического осаждения композиционных покрытий, поскольку ультразвуковая обработка способствует деагломерации частиц инертной фазы в электролите и, как следует ожидать, более равномерному распределению частиц в металлической матрице.

В данной работе исследовано влияние ультразвукового воздействия, а также токовой нагрузки на количественный состав, микроструктуру, распределение частиц TiO₂ в металлической матрице, физико-механические свойства формируемых композитных покрытий

Cu–Sn–TiO₂, а также бактерицидные свойства их поверхности к бактериям *E. Coli* (кишечная палочка) и *S. Aureus* (золотистый стафилококк).

Композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂ были получены из щавелевокислого электролита бронзирования, дополнительно содержащего 4 г/дм³ дисперсной фазы TiO₂. Состав электролита и условия электрохимического нанесения композиционного покрытия Cu–Sn–TiO₂ представлены в таблице.

Таблица – Состав электролита и параметры электролиза для получения покрытия Cu–Sn–TiO₂

Состав электролита, г · дм ⁻³		Параметры процесса электролиза	
CuSO ₄ ·5H ₂ O	20	Катодная плотность тока, А · дм ⁻²	0,5–1,5
SnSO ₄ · H ₂ O	6	рН	5 ± 0,1
(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	55	Температура, °С	25 ± 1
C ₂ H ₃ O ₂ Na	20	Частота ультразвуковых колебаний, кГц	26
TiO ₂	4	Мощность ультразвуковых колебаний, Вт · дм ⁻³	32

В качестве инертной фазы использовали TiO₂ (модификация – рутит) с размером частиц 10–30 нм. Измерение рН проводили при помощи автотитратора TitroLine Easy с точностью ± 0,1. 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 32 Вт·дм⁻³. Расстояние между пьезоэлектрическим излучателем и катодом составляло 30 мм. Постоянную температуру электролита поддерживали при помощи термостата ВТЗ–1. Для нанесения покрытия Cu–Sn использовали электролит аналогичного состава (см. табл.), не содержащий дисперсную фазу TiO₂, при тех же условиях электролиза толщина покрытий составляла 15 мкм. Состав и морфологию формируемых покрытий определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV, оснащенного системой химического анализа EDX JED-2201 JEOL. Для определения количественного содержания титана в составе покрытия использовали волновой рентгенофлуоресцентный спектрометр Axios (PANalytical). Микротвердость полученных покрытий исследовали по шкале Викерса при помощи оптического микроскопа–твердомера AFRI-MVDM8.

Изучение процесса соноэлектрохимического осаждения сплава Cu–Sn–TiO₂ показало, что введение в электролит наночастиц TiO₂ в количестве 4 г/дм³ практически не влияет на ход зависимости катодной поляризационной кривой, однако наложение УЗ-воздействия приводит

к приводит к смещению поляризационной кривой в область более положительных потенциалов, тем самым увеличивая значение предельного диффузионного тока от 1,0 до 2,5 А/дм².

В отсутствие УЗ-обработки при катодной плотности тока 0,5 А/дм² количественное содержание частиц TiO₂ в металлической матрице составило 0,28 масс. %, а в условиях соноэлектрохимического осаждения наблюдалось снижение содержания TiO₂ в покрытии до 0,22 масс. %. Повышение катодной плотности тока при наложении УЗ-обработки приводит к увеличению массового содержания TiO₂ в покрытии. Так, при катодной плотности тока 1,5 А/дм² формируются покрытия, включающие до 0,43 масс. % TiO₂.

Изучение морфологии композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂, полученных при катодной плотности тока 0,5 А/дм² в условиях ультразвуковой обработки показало, что наблюдается формирование более однородных покрытий, на поверхности которых отсутствуют дендриты, характерные для покрытий, полученных без воздействия ультразвука. При этом наиболее однородные композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂ формируются при катодной плотности тока 1 А/дм², а увеличение плотности тока до 1,5 А/дм² приводит к увеличению размеров кристаллитов и шероховатости формируемых покрытий, что может быть обусловлено более интенсивным катодным выделением водорода.

Установлено, что при катодной плотности тока 0,5 А/дм² формируются покрытия Cu–Sn с микротвердостью 310 HV, а из электролита, содержащего частицы TiO₂, при той же плотности тока в стационарных условиях и в УЗ поле формируются покрытия с микротвердостью 358 и 367 HV соответственно. Тот факт, что покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученные соноэлектрохимическим способом, несмотря на более низкое содержание TiO₂ и олова, обладают более высокими значениями микротвердости по сравнению с покрытиями, полученными в стационарных условиях, вероятно, можно объяснить более равномерным распределением TiO₂ в матрице сплава при наложении УЗ поля. Дальнейшее увеличение катодной плотности тока до 1,5 А/дм² приводит к увеличению микротвердости формируемых покрытий, что обусловлено большим включением TiO₂.

Данные об антимикробной способности покрытий были получены для Cu–Sn и Cu–Sn–TiO₂, осажденных при катодной плотности тока 1,0 А/дм² и мощности УЗ-воздействия 32 Вт/дм³, т. к. при данном режиме электролиза формировались наиболее качественные и однородные покрытия. Установлено, что композиционные покрытия Cu–Sn–TiO₂, содержащие до 0,4 масс. % TiO₂, обладали более высокими бактерицидными свойствами по сравнению с покрытиями Cu–Sn. Так,

модификация сплава Cu–Sn, содержащего 67 масс. % Cu и 33 масс. % Sn, наноразмерными частицами TiO₂ приводит к увеличению антимикробных свойств поверхности по отношению к бактериям кишечной палочки и золотистого стафилококка практически в 10 раз.

Считается, что повышенная бактерицидная активность композиционных покрытий Cu–Sn–TiO₂ при действии УФ облучения обусловлена рядом причин [5], среди которых: инактивация клеток на уровне сигнализации и регуляции; подавление коферментно-независимых дыхательных цепей; снижение способности ассимилировать и транспортировать железо и фосфор. Это, в совокупности с нарушением структуры клеточных стенок, является основным фактором, объясняющим более высокие биоцидные характеристики композитных покрытий Cu–Sn–TiO₂.

Таким образом, покрытия Cu–Sn–TiO₂, полученные соноэлектрохимическим способом, характеризуются более равномерным распределением наночастиц TiO₂ по поверхности электрода и более высокими значениями микротвердости, чем покрытия, полученные без УЗ-воздействия. При этом модификация сплава Cu–Sn наноразмерными частицами TiO₂, приводит к увеличению антимикробных свойств поверхности медьсодержащего сплава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zhou N., Wang S., Walsh F. C. Effective particle dispersion via high-shear mixing of the electrolyte for electroplating a nickel-molybdenum disulphide composite // *Electrochimica Acta*. – 2018. – Vol. 283. – P. 568–577.
2. Walsh F. C., Low C. T. J. A review of developments in the electro-deposition of tin-copper alloys // *Surface and Coatings Technology*. – 2016. – Vol. 304. – P. 246–262.
3. Eser O. K., Ergin A., Hascelik G. Antimicrobial activity of copper alloys against invasive multidrug-resistant nosocomial pathogens // *Current microbiology*. – 2015. – Vol. 71. – № 2. – P. 291–295.
4. Peng C. et al. Effect of annealing temperature on mechanical and antibacterial properties of Cu-bearing titanium alloy and its preliminary study of antibacterial mechanism // *Materials Science and Engineering: C*. – 2018. – Vol. 93. – P. 495–504.
5. Kubacka A. et al. Understanding the antimicrobial mechanism of TiO₂-based nanocomposite films in a pathogenic bacterium // *Scientific reports*. – 2014. – Vol. 4. – P. 4134.

И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
Г.П. Дудчик, доц., канд. хим. наук;
В.И. Куницкая, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПРИМЕНЕНИЕ РАСТВОРИМОГО ИНГИБИТОРА КОРРОЗИИ СМЕСИ ФОСФАТА НАТРИЯ И ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ МАРКИ СТАЛЬ 3

Как известно, коррозия – это самопроизвольное, естественное явление, которое выражается в стремлении металлов и сплавов перейти в термодинамически более стабильную форму путем взаимодействия их с окружающей внешней средой. Следствием коррозии является неизбежное разрушение материалов и соответствующего оборудования, что приводит к существенным затратам на поддержание, временное отключение и на ликвидацию серьезных поломок в работе соответствующих устройств. Коррозия – весьма дорогостоящее явление. Но в последние годы различными университетами, исследовательскими институтами, международными и национальными лабораториями получено много результатов, имеющих важное значение для управления коррозионными процессами. Научная и практическая значимость знаний о коррозии подтверждается количеством соответствующих научных и технических периодических изданий, число которых составляет более 30 наименований [1].

Чтобы использовать эти знания для противодействия коррозии в естественных или производственных условиях, в том числе в химической, горнодобывающей, нефте- и газодобывающей, перерабатывающей промышленности, в производстве удобрений, электрооборудования, продуктов питания и напитков, в энергетике, в электронной технике, строительстве и других отраслях техники и промышленности, используют ряд методов, которые включают себя выбор коррозионно-стойких материалов (пластмасс, композитов, керамики), применение красок и покрытий, препятствующих коррозионному разрушению, а также катодную защиту металлов и сплавов с применением таких активных металлов, как алюминий, магний и их сплавы.

Широко применяемой и интенсивно развивающейся техникой защиты от коррозии является ингибирование. Это направление используется по всему миру для различных технологических и промышленных применений. Эффективные ингибиторы коррозии (ИК) – это вещества, которые, находясь в коррозионной среде в достаточной концентрации,

сильно замедляют либо практически вообще прекращают коррозионное разрушение металла. Ими может быть, как одно, так и смесь нескольких неорганических или органических соединений [2]. Понимание процессов коррозии и коррозионной защиты основывается на строгом учете термодинамической и кинетической моделей электрохимических процессов, которые определяют явление коррозии. Одним из важнейших, но не единственным показателем эффективности действия данных ИК является смещение потенциала коррозии $E_{\text{корр}}$ в область положительных значений потенциалов в присутствии ингибитора, что свидетельствует об ослаблении процесса окисления металла. Отдельная группа ИК, активно исследуемая в самые последние годы, относится к известной области знаний «Зеленая химия». Изучение «зеленых ингибиторов» коррозии, также называемых «эко-дружественными», представляет интерес в связи со всё возрастающим пониманием необходимости охраны окружающей среды, а также вследствие изменения правил, которые предусматривают ограничения в применении в качестве ИК нитратов, бензоатов, соединений хрома, свинца, мышьяка, токсичных и опасных для здоровья человека и для окружающей среды [1, 2]. Основными источниками для синтеза этих ингибиторов являются экстракты растений, цветов, фруктов, семян, листьев, которые содержат активно действующие органические соединения, и оказывают положительное влияние на антикоррозионные свойства металлов (в частности, углеродистой стали) в агрессивных средах.

На современном этапе развития мировой экономики в странах с развитой структурой сельского хозяйства постоянно возрастают объемы производства и потребления минеральных удобрений, в том числе жидких. Следствием этой осязаемой тенденции является необходимость исследований, направленных на разработку эффективных растворимых ингибиторов коррозии углеродистых сталей, широко применяемых в качестве изготовления емкостей для хранения и транспортировки жидких удобрений. Отметим при этом, что проблема защиты металлических стальных поверхностей была и по-прежнему остается весьма актуальной, несмотря на достаточно большое количество разрозненных исследований в области, охватывающей научные и прикладные вопросы антикоррозионной защиты стали.

Целью данного сообщения являлось изучение коррозии углеродистой стали марки Сталь 3 на границе раздела фаз электролит–металл в среде водной карбамида-аммиачной питательной смеси (КАС) в присутствии ингибитора коррозии – 30%-ной смеси фосфата натрия и этиленгликоля. Ранее подобные исследования выполнены при изучении свойств трех других ингибиторов коррозии углеродистой стали в среде

КАС – триэтаноламина и фосфата натрия [3], а также этиленгликоля [4].

Совокупность полученных результатов дает возможность получить согласованную картину действия изученных ингибиторов и выбрать наиболее оптимальные варианты для контроля процессов коррозии в зависимости от природы ингибиторов и условий их применения.

Методами исследования являлись потенциодинамическая поляризация, электрохимическая импедансная спектроскопия, электронная микроскопия и весовой метод.

На рисунке представлены результаты поляризационных исследований влияния ингибирующего действия на поверхность углеродистой стали растворимого ингибитора – смеси фосфата натрия и этиленгликоля.

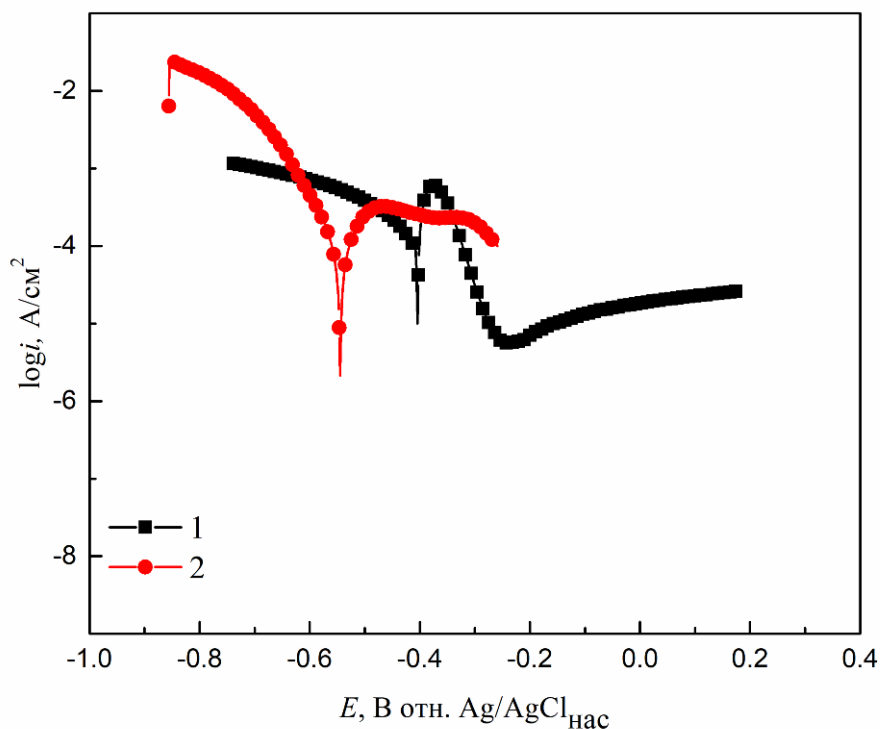


Рисунок – Потенциодинамические поляризационные кривые образцов углеродистой стали в растворах КАС в присутствии смеси фосфата натрия и этиленгликоля (1) и без ингибитора коррозии (2)

Поляризационными исследованиями с использованием метода тафельской экстраполяции установлено, что в растворе КАС в отсутствие ингибитора (смесь фосфата натрия и этиленгликоля) плотность тока коррозии составляет $i_{\text{корр}} = 1,43 \cdot 10^{-4} \text{A/cm}^2$, а потенциал коррозии $E_{\text{корр}} = -0,55 \text{В}$. При увеличении времени контакта с коррозионной средой от 4 до 120 ч средний весовой показатель коррозии снижается от 0,0548 до 0,0027 г/(м²·ч). Введение в систему 30 %-ной смеси фосфата натрия и этиленгликоля смещает потенциал коррозии $E_{\text{корр}}$ в область

положительных значений и составляет – 0,43 В, а плотность тока коррозии уменьшается до $i_{\text{корр}} = 3,23 \cdot 10^{-5} \text{ А/см}^2$. Защитный эффект смеси ингибиторов составляет 77,41 %. При времени экспозиции образца стали в течение 120 ч средние значения весового и глубинного показателей коррозии составляют соответственно 0,014 г/(м²·ч) и 0,016 мм/год. Среднее значение показателя защитного эффекта ингибитора составило 44,47 %, что соответствует уменьшению скорости коррозии углеродистой стали в 2,0 раза. Балл коррозионной стойкости стали при этом равен 4. Это означает, что углеродистая сталь в присутствии смеси фосфата натрия и этиленгликоля относится к группе стойких. Среднее значение показателя защитного эффекта ИК в течение 120 ч эксплуатации составило 44,8 %, что соответствует уменьшению скорости коррозии в 1,99 раза. Балл коррозионной стойкости стали при этом равен 3. Таким образом, можно сделать вывод о том, что углеродистая сталь в присутствии исследуемого ингибитора относится к группе весьма стойких.

ЛИТЕРАТУРА

1. Corrosion Inhibitors, Principles and Recent Applications. Edited by Mahmood Aliofkhaezrai (Tarbiat Modares University, Iran), Intech-Open, 2018. – 262 p. <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.70101>.
2. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии: учеб. для вузов / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов. – М: Физматлит, 2006. – 376 с.
3. Афанасенко, Я. А. Исследование процессов коррозионной защиты углеродистой стали марки Сталь 3 с использованием ингибиторов – ортофосфата натрия и триэтаноламина / Я. А. Афанасенко, М. А. Осипенко, И. И. Курило, Г. П. Дудчик // Материалы 86-й науч.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междунар. участием), г. Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – УО «БГТУ». – Минск: 2022. – 373 с. – С. 164–167.
4. Липпинг, Я. А. Исследование процессов антикоррозионной защиты углеродистой стали марки Сталь 3 с использованием растворимого ингибитора – этиленгликоля / Я. А. Липпинг, А. А. Черник, Г. П. Дудчик // Тез. докл. XVI студенческой науч. – практ. конф. факультета технологии органических веществ «Наука – шаг в будущее», Минск, 30 ноября – 1 декабря 2022 г. [Электронный ресурс] / Минск: БГТУ. – БГТУ, факультет ТОВ, 2022. – 87 с. – С. 45.

И.А. Черник, асп.;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

Никель и сплавы на его основе получили широкое распространение для защиты от коррозии деталей машин, работающих в загрязненной атмосфере, для получения функциональных покрытий, а также для конструкционных целей благодаря специфическим свойствам.

Вопросам интенсификации процессов получения никелевых покрытий и сплавов уделяется повышенное внимание со стороны разработчиков и потребителей процессов никелирования, в частности, в автомобильной промышленности, машино- и приборостроении. Первостепенными являются вопросы повышения прочности, износостойкости и долговечности покрытий. Вместе с этим важное значение имеет экономическая целесообразность, простота и эффективность применяемой технологии.

Одним из способов придания новых свойств никелевым покрытиям является их легирование различными металлами. При этом в зависимости от применяемых легирующих компонентов значительно варьируются свойства покрытий.

Применение железа в качестве легирующей добавки при получении никелевых покрытий электрохимическим методом является перспективным направлением. Наряду с повышением прочности покрытий, такое легирование позволяет также уменьшить конечную стоимость покрытия.

Для защиты деталей от коррозии возможна замена никелевых покрытий на железо-никелевые при условии, что последние содержат менее 40 % железа.

В ряде случаев никель-железные покрытия можно использовать не только как защитные, но и как декоративные, вместо никелевых покрытий, ввиду высокой стоимости последних. Сами блестящие сплавы железо-никель не пригодны для декоративных целей, так как по истечении некоторого времени они покрываются желтой пленкой, однако сплав железо-никель можно применять как подслоя для осаждения основного покрытия, что в конечном итоге позволяет достичь значительной экономии

В данной работе исследуется осаждение покрытий Fe-Ni в импульсном и стационарном режимах. Особое внимание уделяется

именно нестационарному режиму электролиза, так как применение импульсного тока позволяет намного сократить время осаждения за счет улучшения функциональных свойств осадка, а также во многих случаях позволяет управлять качеством и составом получаемого покрытия.

Установлено, что в случае применения импульсного электролиза твердость покрытий увеличивается при увеличении плотности тока в импульсе. Кроме того, на рост твердости покрытия оказывает влияние длительность времени паузы. Это может быть обусловлено образованием большего количества новых кристаллических зародышей на поверхности катода. Если же увеличивать время импульса, то это приводит к уменьшению твердости. Все эти факторы в первую очередь связаны с кинетикой катодного процесса электрокристаллизации и составом получаемого сплава.

Зависимость выхода по току сплава от времени импульса представлена на рис. 1. Показано, что с ростом времени импульса наблюдается существенное увеличение выхода по току сплава с 20 до почти 90%. Это обусловлено высоким перенапряжением разряда ионов железа и никеля. Разряд этих ионов лимитируется электрохимической стадией. При увеличении длительности импульса прикатодное пространство обедняется ионами водорода и, как следствие, выделение водорода будет лимитироваться скоростью диффузии. Соответственно это приведет к тому, что выход по току сплава будет возрастать.

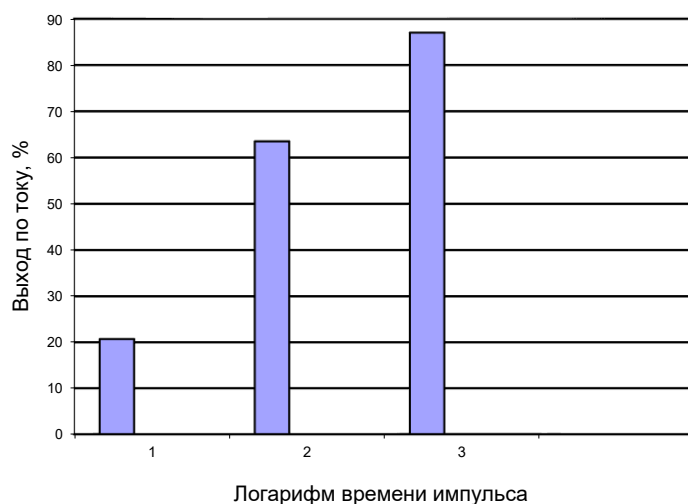


Рисунок 1 – Влияние времени импульса на выход по току покрытия.

В ходе работы проводился анализ содержания никеля в сплаве. Содержание никеля в сплаве увеличивается при уменьшении времени

импульса и увеличении времени паузы. Сопоставляя эти данные с данными по твердости покрытия, можно сделать вывод, что увеличение твердости покрытий также обусловлено ростом содержания никеля в сплаве.

Важным фактором осаждения качественных покрытий с определенным содержанием компонентов является поддержание постоянного состава электролита по ионам Ni^{2+} , Fe^{2+} и Fe^{3+} . Исследования показали, что содержание никеля в электролите остается постоянным на протяжении всего периода электролиза, а концентрация ионов железа незначительно растет. Содержание ионов Fe^{3+} увеличивается приблизительно на $0.1 \text{ г/дм}^3 \cdot \text{ч}$. Такие изменения концентраций компонентов раствора на качество покрытий не влияют.

Таким образом, с увеличением плотности тока в импульсе, времени паузы и времени импульса наблюдается увеличение содержания железа в сплаве. Оптимальной плотностью тока следует считать $30\text{-}40 \text{ А/дм}^2$ при этом выход по току составляет $60\text{-}87\%$, изменение плотности тока как в большую, так и меньшую сторону приводит к снижению выхода по току. Выход по току, также как и состав сплава, является функцией используемых технологических параметров. Установлено, что он увеличивается с ростом времени катодного импульса. Аналогично на выход по току влияет и увеличение времени паузы. При этом улучшается внешний вид покрытия.

Таким образом, анализ всех данных позволяет проследить динамику осаждения сплава железо-никель методом импульсного режима. С увеличением длительности катодного импульса увеличивается скорость образования кристаллических зародышей и скорость роста кристаллов. В зависимости от длительности паузы происходит полное или частичное выравнивание концентрации катионов в католите. Внешний вид полученных покрытий позволяет сделать вывод о том, что с увеличением катодного импульса наблюдается улучшение качества покрытия и увеличение его блеска.

Анализируя внешний вид полученных покрытий и условия их осаждения, можно сделать следующие выводы: с ростом катодного тока наблюдается ухудшение качества покрытия и уменьшение блеска. Аналогичные результаты наблюдаются с уменьшением времени паузы. Проведение электролиза при плотности тока 5 А/дм^2 и времени паузы 1 мс приводит к получению зеркально-блестящих осадков; изменяя время импульса, можно регулировать содержание никеля в сплаве в широком интервале.

Е.О. Черник, зав. отделом.;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;
(БГТУ, г. Минск)

ФОРМИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ НИКЕЛЬ-АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ В УСЛОВИЯХ ИМПУЛЬСНОГО ЭЛЕКТРОЛИЗА

Среди промышленных технологий изготовления алмазного шлифовального и режущего инструмента наибольшими преимуществами обладает гальванический метод. К достоинствам инструмента полученного гальваническим способом относятся:

- плотная упаковка зерен на поверхности заготовки и, как следствие, высокие режущие свойства;
- возможность изготовления достаточно мелких форм инструмента для супертонкой работы, что практически невозможно для других способов;
- отсутствие необходимости в прессовом оборудовании и в изготовлении прессформ;
- возможность изготовления самого широкого спектра форм инструмента;
- относительная простота изготовления и низкое содержание в нем алмазных зерен, позволяющая изготавливать инструмент с наименьшими затратами.

Технология нанесения алмазного слоя включает две основные стадии: закрепление алмазного слоя на поверхности и зарастивание алмазов на высоту равную 70-90% размера алмазных частиц. Последняя стадия является наиболее медленной.

Для создания инструмента используются синтетические алмазы зернистостью по ГОСТу 9206–76 от 28/20 до 1000/800 мкм. Толщина слоя закрепляющего металла – от десятков до сотен микрон, продолжительность получения инструмента – до нескольких десятков часов. особенно критичным становится временной фактор при использовании алмазов высокой кратности.

Нанесение покрытий с такой толщиной сопряжено с рядом трудностей: образование дендритов, значительная продолжительность процесса, неравномерность толщины покрытия на изделиях сложной конфигурации.

Значительное улучшение качества осадков и ускорение процесса выделения многих металлов достигается при электролизе импульсным или реверсным током.

Целью данной работы является отработка технологии нанесения толстых блестящих слоев никеля с использованием режима импульсного и реверсного электролиза. Для осаждения покрытий и зарастивания алмазных зерен использовался электролит Уоттса. Температура и рН электролита поддерживались в интервале соответственно $47 \pm 2^\circ\text{C}$ и 5-5.5. Процесс осаждения проводился при непрерывном перемешивании с помощью сжатого воздуха. Перед осаждением покрытий электроды подвергались шлифовке, обезжириванию, травлению, промывке.

Время осаждения зависело от параметров электролиза. При осаждении покрытий в импульсных режимах электролиза (пульсирующий ток) изменяемыми параметрами были: импульсная плотность тока ($i_{\text{имп}}$), время паузы ($\tau_{\text{п}}$), а неизменным оставалось время импульса ($\tau_{\text{и}}=1$ мс). Плотность импульсного тока изменялась в интервале от 20 до 50 А/дм². Время паузы изменялось от 2 до 20 мс. При использовании реверсного режима электролиза (периодический ток) варьировалось время катодного периода ($\tau_{\text{к}}$) от 2 до 20 мс, а также плотность тока катодного ($i_{\text{к}}$) и анодного периода ($i_{\text{а}}$) от 10 до 50 А/дм²; время анодного периода $\tau_{\text{а}}=1$ мс оставалось неизменным.

Во всех случаях получены блестящие покрытия с различной фактурой, при этом при снижении плотности тока с 40 до 30 А/дм² наблюдалась тенденция к увеличению твердости получаемого покрытия. Наиболее качественные покрытия при $i_{\text{и}}=40$ А/дм² получаются при $\tau_{\text{п}}=5$ мс, тогда как при снижении тока в импульсе до $i_{\text{и}}=30$ А/дм² лучшие качество покрытия выше при времени паузы $\tau_{\text{п}} = 2; 20$ мс.

Покрытия наименьшей твердостью получают при использовании времени паузы 5 мс. При более коротких и более длинных временах паузы твердость покрытия возрастала как при плотности тока 30, так и при 40 А/дм². Это может быть связано с более упорядоченной структурой осадка полученного при таких режимах электролиза.

Следует отметить, что электролит никелирования вообще не содержал блескообразующих добавок. Таким образом, импульсный ток выступает в качестве своеобразного блескообразователя, обеспечивающего необходимую поляризацию электрода за счет использования высоких амплитудных плотностей тока. Кроме того, покрытия, полученные на импульсном токе, обладают более высокой твердостью, чем покрытия, полученные на постоянном токе.

Известно, что электролиты никелирования обладают низкой рассеивающей способностью. Поэтому, при осаждении толстых покрытий, в особенности на мелкие детали, возможно образование дендритов. Поэтому для получения качественных покрытий большой толщины на мелком стоматологическом инструменте (отрабатывались параметры реверсного электролиза).

Установлено, что во всех случаях получаются в той или иной мере блестящие покрытия, отсутствует дендритообразование на острых краях инструмента. Однако при варьировании плотности тока катодного- анодного периода от 20 до 50 А/дм² наиболее блестящие покрытия получаются при $i_{к-а}=30; 40$ А/дм² при отношении $\tau_k: \tau_a$ как 2:1.

При уменьшении плотности тока анодного импульса по отношению к катодному с 40 до 30 А/дм² наблюдалось увеличение блеска покрытия. Образцы приобретали зеркальный блеск. Дальнейшее снижение плотности тока в анодном импульсе приводило к ухудшению качества покрытия, наблюдалась потеря блеска.

Таким образом, установлено, что использование в технологии нанесения композиционных никель-алмазных покрытий режимов нестационарный режим электролиза позволяет повысить качество продукции, а также снизить временные затраты на изготовление готового инструмента. Более высокая производительность достигается за счет сокращения времени процесса, так как при нестационарном электролизе могут использоваться достаточно высокие плотности тока (30-50 А/дм²).

Я.А. Липпинг, магистрант;
А.А. Касач, ст. преп., канд. хим. наук;
С.Л. Радченко, доц., канд. техн. наук;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, Минск, Беларусь)

ВЛИЯНИЕ ИНГИБИРУЮЩИХ КОМПОЗИЦИИ КОРРОЗИИ НА УГЛЕРОДИСТЫЕ СТАЛИ В СРЕДЕ КАРБАМИДНО-АММИАЧНОЙ СМЕСИ

Применяемые в сельском хозяйстве жидкие минеральные удобрения в больших объемах хранятся и транспортируются в стальных емкостях, внутренняя поверхность которых подвергается существенному коррозионному воздействию со стороны реакционно-активных компонентов удобрений. Ежегодные экономические потери в результате коррозии материалов в промышленно развитых странах составляют от 2 до 4 % валового национального продукта, а потери металла, включающие массу вышедших из строя металлических конструкций, изделий, оборудования, составляют от 10 до 20 % годового производства стали.

Объектами исследования являлись образцы углеродистой стали марки Ст08пс, которая наиболее широко применяется на предприятиях Республики Беларусь для изготовления емкостей для хранения и транспортировки растворов карбамидо-аммиачных смесей.

Перед проведением электрохимических испытаний образцы подвергались дополнительной химической подготовке по методике согласно ГОСТ 9.402–2004. После каждой операции образцы промывали дистиллированной водой.

Для определения коррозионной стойкости металлов в электролите проводили испытания при полном погружении в неподвижную коррозионную среду.

Исследования проводили в течение 1 часа, 1, 2, 3, 10 суток для образцов марки Ст08пс, после чего образцы извлекали, промывали, при этом уточняли площадь погружения образца в раствор. Снятие продуктов коррозии проводили в 20% серной кислоте и при комнатной температуре в течение 1 минуты. После этого образцы промывали, сушили и взвешивали. В качестве коррозионных сред использовали карбамидо-аммиачные смеси с добавлением различных ингибиторов коррозии. при температуре 25°C.

Коррозионные свойства ингибиторов исследовали электрохимическим методом – методом снятия катодных и анодных кривых.

Для определения весового показателя коррозии проводилось взвешивание образцов до и после испытаний. Испытания проводили в среде КАС в присутствии ингибитора и без него.

Таблица 1 – Показатели коррозии стали Ст08пс в растворе КАС

№	Время	Среднее значение весового показателя (K_m), г/м ² ·ч	Среднее значение П (мм/год)	Балл стойкости
1	1 час	0,1665	0,1872	6
2	1 сут	0,0750	0,0842	5
3	2 сут	0,0674	0,0757	5
4	3 сут	0,0666	0,0749	5
5	10 сут	0,0365	0,0410	4

По таблице 1 можно увидеть, что с течением времени в чистом растворе КАС скорость коррозии стали замедляется, что обусловлено пассивацией поверхности стальных образцов.

Таблица 2 – Показатели коррозии стали Ст08пс в растворе КАС с добавлением ПЭПА

№	Время	Весовой показатель (K_m), г/м ² ·ч	Среднее значение П (мм/год)	Балл стойкости
1	1 час	0,3528	0,1123	6
2	1сут	0,0326	0,0452	4
3	2 сут	0,0215	0,0242	4
4	3 сут	0,0180	0,0203	4
5	10 сут	0,0062	0,0070	3

Таблица 3 – Результаты защитного действия ингибитора ПЭПА

№	Время	Среднее значение Z%	Среднее значение γ
1	1 час	46,397	1,57
2	1 сут	46,291	1,86
3	2сут	68,070	3,16
4	3 сут	72,915	3,69
5	10 сут	82,831	5,88

Установлено, что при добавлении в раствор КАС ингибитора коррозии ПЭПА, скорость коррозии на 10-й день снижается почти

в 6 раз, что говорит об удовлетворительном действии ингибитора в данной коррозионной среде.

Пассивация обусловлена накоплением на поверхности образца продуктов коррозии, обладающих слабыми защитными свойствами, так как коррозионные потери продолжают, хотя и медленно, расти. Введение в раствор КАС полиэтиленполиамина приводит к уменьшению скорости коррозии вследствие их ингибирующего действия и, следовательно, торможения анодного и катодного процесса.

Полиэтиленполиамин (ПЭПА) относится к ингибиторам смешанного действия. Механизм их действия заключается в образовании на поверхности сплава адсорбционной пленки, которая препятствует переходу ионов металла в раствор. В растворе КАС с нейтральной реакцией среды коррозия стали протекает по электрохимическому механизму с водородной деполяризацией.

Анализ ПК показывает, что в исследуемых средах добавка ПЭПА затормаживает катодную и анодную реакцию. Потенциал коррозии при этом смещается в отрицательную сторону. Коррозия протекает со смешанным катодно-анодным контролем.

УДК:621.352.312

З.С. Сущик, магистрант;
А.В. Кешин, ассист.;
Н.А. Гвоздева, доц., канд. техн. наук;
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ ЦИНКА ИЗ ПЫЛИ ФИЛЬТРОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ЗАВОДА

Металлургические заводы производят большое количество фильтрующей пыли, которая содержит значительное количество цинка и других металлов. Выщелачивание цинка из пыли фильтров металлургических заводов и электроэкстракция его из щелочного электролита является многообещающим и устойчивым методом извлечения ценных металлов и минимизации отходов.

Электроэкстракция цинка из щелочного электролита имеет ряд преимуществ:

— избирательную растворимость амфотерных металлов в щелочных растворах (что особенно важно при переработке сырья, содержащего оксиды цинка и железа);

— возможность применения стали в качестве материала для аппаратуры, в том числе для изготовления электродов;

— повышенную электропроводность щелочных растворов по сравнению с сульфатными.

Главная причина непопулярности этого метода — невозможность получения компактного металла при длительном электролизе: цинк может осаждаться на катоде в компактной форме только в течение первых нескольких минут процесса, далее происходит образование рыхлых губчатых осадков вследствие выделения газообразного водорода на поверхности электрода. По этой причине щелочной электролиз рационально использовать для целенаправленного получения цинкового порошка с заданной крупностью и определенными физико-химическими свойствами.

Целью данной работы является исследование процесса выщелачивания цинка из пыли фильтров металлургических заводов и электроэкстракцию его из щелочного электролита.

Для приготовления электролита 10 г. пыли фильтров металлургического завода (ПФМЗ), содержащего до 30% ZnO растворяется в 200 мл 10%NaOH в течении 30 минут с постоянным перемешиванием. Затем раствор фильтруется, и проводится титриметрический анализ на определение содержания цинка в растворе.

Анализ поляризационных кривых показывает, что область электрохимической кинетики, в которой возможно осаждение компактного цинка находится в интервале от 0,5 до 3 А/дм², затем наступает область смешанной кинетики, где скорость электродной реакции и скорость диффузии имеют сравнимые величины, начиная от плотности тока 10 А/дм², наступает область диффузионной кинетики, где возможно осаждение порошка цинка.

Электроэкстракцию цинка из полученного электролита проводили в течении 5 часов с при плотности тока от 2 до 50 А/дм².

Установлено, что наибольший выход по току (92,1%) наблюдается при плотности тока 10 А/дм², изменение концентрации цинка в электролите представлено на рисунке 1. По мере уменьшения концентрации ионов цинка наблюдается быстрое снижение выхода по току цинка до 10-15%. Для поддержания постоянного значения выхода по току необходимо постепенно снижать рабочую плотность тока.

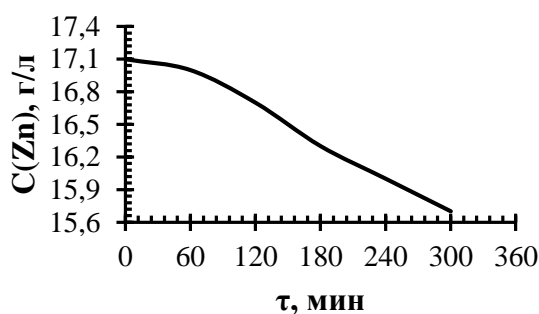


Рисунок 1 – Изменение концентрации цинка в процессе электроэкстракции

Анализ данных микроскопических исследований полученного порошка цинка показал, что электролиз при плотности тока 15 А/дм^2 позволяет получать порошок цинка с более мелкими зернами, в отличие от порошка цинка, полученного при плотности тока 30 А/дм^2 . Однако, порошок, полученный при плотности тока 30 А/дм^2 имеет более однородную структуру.

УДК 546.02/.05

М.А. Осипенко, асп. ;
 А.А. Касач, ассист., канд. хим. наук;
 Е.О. Богдан, доц., канд. техн. наук;
 И.И. Курило, доц., канд. хим. наук
 (БГТУ, г. Минск)

ИЗУЧЕНИЕ КОРРОЗИОННОГО ПОВЕДЕНИЯ МАГНИЕВЫХ СПЛАВОВ AZ31-XLi В 0,05 М РАСТВОРЕ NaCl

Магний и его сплавы благодаря своим уникальным физико-химическим и механическим свойствам получили широкое применение во многих областях промышленности. Однако высокая химическая активность магния ограничивает его использование. Это объясняется тем, что естественная оксидная пленка магния довольно тонкая и не обеспечивает достаточной защиты от коррозии. Наиболее широкое промышленное применение получили алюмосодержащие магниевые сплавы серии AZ (система Mg–Al–Zn). Легирование сплавов магния алюминием и цинком способствует увеличению их коррозионной устойчивости и улучшению ряда физико-механических свойств. Одним из эффективных способов получения сверхлегких сверхпластичных материалов является легирование магния литием. Легирование магния литием приводит к значительному снижению плотности полученных сплавов ($1,3–1,6 \text{ г/см}^3$) и, следовательно, к повышению удельных характеристик их механических свойств.

Целью работы было изучение влияния содержания лития в составе сплава AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) на его коррозионную устойчивость в 0,05 М растворе хлорида натрия.

Оценку коррозионной стойкости сплавов проводили с использованием потенциостата/гальваностата PGSTAT 302N (Methrom Autolab), оснащенного модулем импеданса FRA32M. В исследованиях в качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлоридсеребряный электрод, а вспомогательного электрода – платиновую сетку. Активная площадь рабочего электрода – 1 см^2 . Для всех исследований объем коррозионной среды составлял 60 см^3 .

Потенциодинамические поляризационные кривые (ПК) снимали в диапазоне потенциалов от -300 до $+700$ мВ относительно стационарного потенциала при скорости развертки потенциала 1 мВ/с .

Спектры импеданса регистрировали в диапазоне частот 10^5 – 10^{-2} Гц с амплитудой колебаний тока 10 мВ . Анализ спектров, подбор эквивалентных схем и расчет параметров их элементов проводили с использованием программы ZView 3,2 с.

На рис. 1 показана динамика изменения потенциала разомкнутой цепи ($E_{\text{рц}}$) исследуемых магниевых сплавов в 0,05 М NaCl в течение 1000 с. Для всех образцов резкого падения значений $E_{\text{рц}}$, которое свидетельствует о быстром разрушении пассивной пленки, не наблюдалось. Анализ данных показывает, что для магниевого сплава AZ31 в 0,05 М растворе NaCl начальное значение $E_{\text{рц}}$ составляло около $-1,55 \text{ В}$ и в процессе измерения увеличивалось примерно до $-1,50 \text{ В}$.

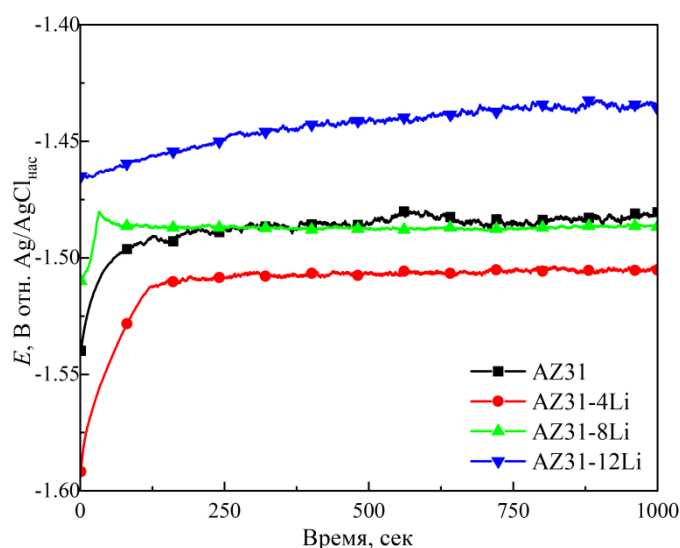


Рисунок 1 – Эволюция $E_{\text{рц}}$ исследуемых сплавов в зависимости от времени экспозиции в 0,05 М растворе NaCl

На рис. 2 представлены результаты импедансной спектроскопии в виде диаграмм Найквиста образцов сплавов магния AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl. На диаграммах можно выделить два характерных участка: высокочастотную ёмкостную петлю и низкочастотную индуктивную петлю, что согласуется с данными других исследователей [1]. Наличие в диапазоне высоких и средних частот ёмкостной петли характеризует поведение двойного электрического слоя и сопротивление поверхностной оксидной пленки, что связано с протеканием химических и электрохимических реакций на поверхности образца. Наличие индуктивной петли при низких частотах может быть обусловлено различными причинами: релаксацией адсорбированных анионов продуктов коррозии, таких как $Mg(OH)_{ads}^+$ или $Mg(OH)_2$ [2]; ускорением процесса анодного растворения или растворением защитной пассивной пленки.

Эквивалентная схема, используемая для подбора спектров импеданса, показана на вставке рис. 2; результаты подбора приведены в табл. 1. В этой схеме R1, CPE1 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующий барьерные свойства пленки поверхности образца покрытой продуктами коррозии; R2, CPE2 – сопротивление и элемент постоянной фазы, характеризующий процесс переноса заряда на границе раздела металл/электролит; R3 – сопротивление, связанное с процессом индуктивности; L – индуктивность. Элемент постоянной фазы (CPE) был использован из-за неоднородности и шероховатости поверхности.

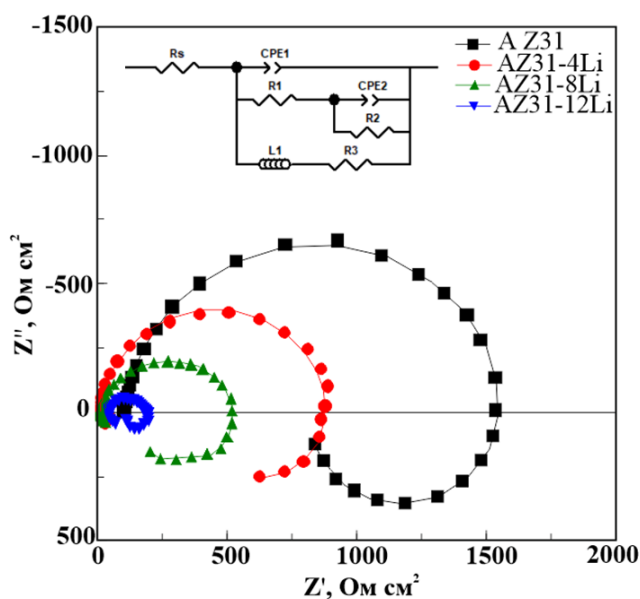


Рисунок 2 – Диаграмма Найквиста сплава AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl

Таблица – Подбор параметров эквивалентной схемы

Сплав	R_1 , Ом·с М ²	R_2 , Ом·с М ²	R_3 , Ом·с см ²	R_p , Ом·с М ²	СРЕ1, Ом·см ⁻² ·с ⁻ⁿ	n_1	СРЕ2, Ом·см ⁻² ·с ⁻ⁿ	n_2	L, Гн ·см ²
AZ31	97,5	1341	1299	682,6	$1,06 \cdot 10^{-6}$	0,96	$8,1 \cdot 10^{-6}$	0,95	1370
AZ31-4Li	20	850	300	223,1	$1,95 \cdot 10^{-5}$	0,95	$1,94 \cdot 10^{-6}$	0,85	650
AZ31-8Li	10	502,4	$\frac{135}{5}$	107,2	$2,976 \cdot 10^{-6}$	0,84	$4,64 \cdot 10^{-6}$	0,88	450
AZ31-12Li	5	145	51,1	38,1	$9,45 \cdot 10^{-5}$	0,75	$1,82 \cdot 10^{-5}$	0,65	341

Как правило, для расчета эффективности ингибирования можно использовать расчет сопротивления поляризации (R_p). Для используемой схемы с учетом того, что частота стремится к нулю, R_p можно рассчитать по следующему уравнению:

$$\frac{1}{R_p} = \frac{1}{R_1 + R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (1)$$

На рис. 3 представлены ПК исследуемых сплавов магния AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl. Как видно из представленных данных, с увеличением содержания лития в исследуемых сплавах наблюдается смещение потенциала коррозии в область электроположительных значений.

Анализ тафельских участков ПК показал, что по мере увеличения содержания лития в сплаве от 0 до 12 масс. % наблюдается увеличение угла наклона (b_k) тафельского участка катодной кривой, что может быть вызвано подщелачиванием приэлектродной области. В свою очередь анализ величин коэффициентов b_a показывает, что они характеризуются низкими значениями, указывающими на процесс активного растворения компонентов исследуемых сплавов.

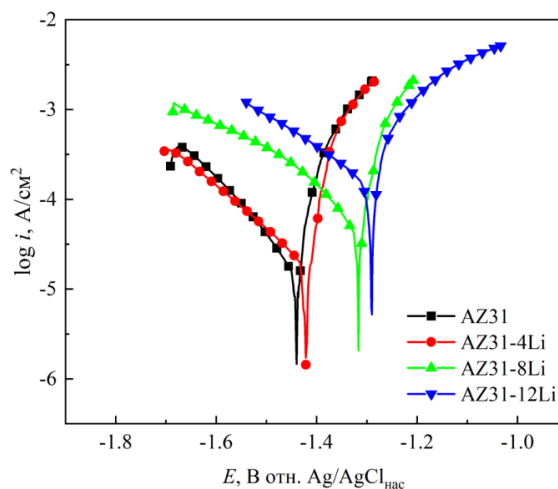


Рисунок 3 – Поляризационные кривые сплава AZ31-xLi в 0,05 М растворе NaCl

Таким образом, комплексные электрохимические исследования образцов сплавов AZ31-xLi ($x = 0, 4, 8, 12$ масс. %) показали, что с ростом содержания лития в структуре магниевого сплава их коррозионная устойчивость значительно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. D. King, N. Birbilis, J. R. Scully. Electrochemical Measurement of Magnesium Corrosion Rates; a Combined Impedance, Mass-Loss and Hydrogen Collection Study. – *Electrochim. Acta.* – 2014. – Vol. 121. – P. 394–406. Doi: 10.1016/j.electacta.2013.12.124.

2. G. Baril, N. Pébère. Corrosion of pure magnesium in aerated and deaerated sodium sulphate solutions. – *Corros. Sci.* – 2001. – Vol. 43. – No. 3. – P. 471–484. Doi: 10.1016/S0010-938X(00)00095-0.

УДК 544.228+537.31/.32

Е.А. Чижова, доц., канд. хим. наук;
С.В. Шевченко, доц., канд. хим. наук;
М.В. Морозов, студ.; Я.Ю. Журавлева, асп.;
А.Н. Филютчик, студ.; А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук
(БГТУ, г. Минск)

КАТИОНДЕФИЦИТНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ $\text{NdBa}(\text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu})_2\text{O}_{5+\delta}$: СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

Слоистые перовскитоподобные сложные оксиды $\text{RBaM}'\text{M}''\text{O}_{5+\delta}$ ($\text{R} - \text{Y}$, редкоземельный элемент (РЗЭ), M' , $\text{M}'' - 3d$ -металл) в последнее время рассматривают в качестве перспективных материалов для создания электродов твердооксидных топливных элементов [1]. Особое место среди них занимает слоистый феррокупрокобальтит неодима–бария, обладающий комплексом интересных свойств [2]. Ранее нами было изучено влияние частичного замещения бария стронцием [3], кальцием [4] или магнием [5] на структуру и физико-химические свойства двойного перовскита $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

В данной работе исследовано влияние дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ на кристаллическую структуру и электротранспортные свойства полученных фаз.

Образцы $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, $\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ получали методом твердофазных реакций из Nd_2O_3 (НО-Л), BaCO_3 (ч.), Fe_2O_3 (ос.ч.), CuO (ч.д.а.), Co_3O_4 (ч.), которые в стехиометрических соотношениях смешивали в мельнице Pulverizette 6.0 фирмы Fritsch (300 об/мин, 1 ч) в среде этанола, прессовали и отжигали на воздухе в

течение 40 ч при 1173 К; затем подвергали измельчению, повторному помолу и прессованию в формы параллелепипедов размером 5×5×30 мм, после чего спекали на воздухе при 1273 К в течение 10 часов.

По результатам рентгенофазового анализа, проведенного при помощи дифрактометра Bruker D8 XRD Advance ($\text{CuK}\alpha$ -излучение), полученные образцы были однофазными и имели тетрагональную структуру, характерную для слоистых перовскитов (пр. гр. симм. $P4/mmm$), параметры которой при изменении катионного состава варьировались незначительно (табл. 1).

Кажущаяся плотность образцов, определенная по их массе и геометрическим размерам, изменялась в пределах 6,06–6,39 г/см³ (табл. 2), что соответствует относительной плотности 90–96 %. Открытая пористость, определенная по водопоглощению, составила 2–6 %, принимая наибольшее значение для базового образца, из чего следует, что создание в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ до 5 мол. % дефицита катионов неодима или бария приводит к улучшению спекаемости образцов.

Таблица 1 – Параметры кристаллической ячейки (a , c , V), степень тетрагонального искажения ($c/2a$) катиондефицитных образцов $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

	a , нм	c , нм	V , нм ³	$c/2a$
$\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3927	0,7727	0,1192	0,9837
$\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3926	0,7710	0,1188	0,9818
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3921	0,7707	0,1185	0,9828
$\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3914	0,7697	0,1179	0,9831
$\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	0,3918	0,7713	0,1184	0,9842

На ИК-спектрах поглощения, полученных с помощью ИК-Фурье спектрометра NEXUS E.S.P., в диапазоне 300–800 см⁻¹ для катиондефицитных перовскитов наблюдалось 4 полосы поглощения с максимумами при 357–374 см⁻¹ (ν_1), 467–468 см⁻¹ (ν_2), 577–580 см⁻¹ (ν_3) и 650–661 см⁻¹ (ν_4), которые, согласно [6], соответствуют валентным (ν_3 , ν_4) и деформационным (ν_1) колебаниям (Fe,Co,Cu)–O–(Fe,Co,Cu) связей в слоях [(Fe,Co,Cu)O₂] (ν_1 , ν_3) и в направлении, перпендикулярном этим слоям (вдоль оси c) (ν_4). Полоса поглощения ν_4 была выражена слабо и носила характер сателлитной. Создание дефицита катионов в А-подрешетке $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ мало влияло на положение экстремумов, что свидетельствует о слабом его влиянии и на энергию металл-кислородных взаимодействий в структуре этой фазы и хорошо согласуется с тем фактом, что дефицит катионов оказывает слабое влияние на параметры кристаллической структуры $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

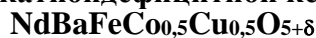
Таблица 2 – Рентгенографическая ($\rho_{\text{рент}}$), кажущаяся ($\rho_{\text{каж}}$) и относительная ($\rho_{\text{отн}}$) плотности, общая (Π), открытая (Π_0) и закрытая (Π_3) пористости катиондефицитных перовскитов на основе $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$

	$\rho_{\text{рент}}$, г/см ³	$\rho_{\text{каж}}$, г/см ³	$\rho_{\text{отн}}$, %	Π , %	Π_0 , %	Π_3 , %
$\text{Nd}_{0,90}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,47	6,08	94,0	6,0	1,9	4,1
$\text{Nd}_{0,95}\text{BaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,59	6,09	92,4	7,6	2,3	5,3
$\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,71	6,06	90,3	9,7	5,7	4,0
$\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,65	6,39	96,1	3,9	1,7	2,2
$\text{NdBa}_{0,90}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$	6,52	6,17	94,6	5,4	1,8	3,6

Согласно данным термического анализа, проведенного при помощи термоаналитической системы TGA/DSC–1/1600 HF на воздухе в интервале температур 300–1100 К, порошки изученных катиондефицитных перовскитов были стабильны на воздухе вплоть до температур 685–735 К, выше которых наблюдалась незначительная потеря массы ($\approx 0,3\text{--}0,5\%$), обусловленная выделением из образцов лабильного кислорода (δ); при этом наибольшая потеря массы и наименьшая температура начала выделения кислорода наблюдалась для стехиометрического состава $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$.

Катиондефицитные двойные перовскиты на базе $\text{NdBaFeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$ являлись полупроводниками p -типа (коэффициент термо-ЭДС во всем исследованном интервале температур был положителен), величины электропроводности которых, измеренные четырехконтактным методом в интервале температур 300–1100 К, с ростом температуры вплоть до 935–1050 К увеличивались, а коэффициента термо-ЭДС – уменьшались. Характер электропроводности (σ) изученных образцов изменялся от полупроводникового к металлическому вблизи 990–1050 К (T_{max} , табл. 3), что, вероятно, обусловлено началом выделения из образцов лабильного кислорода. Низкая пористость керамики затрудняет обмен кислородом между ней и окружающей средой, что и обусловило смещение аномалий электротранспортных свойств образцов в сторону больших температур по сравнению с термической стабильностью порошкообразных образцов того же состава. Подтверждается это результатами исследования электропроводности образца состава $\text{NdBa}_{0,95}\text{FeCo}_{0,5}\text{Cu}_{0,5}\text{O}_{5+\delta}$, кажущая плотность которого составила 5,58 г/см³ (пористость 13 %), а температура перехода от полупроводникового характера электропроводности к металлическому была равна 790 К, что гораздо ближе к температуре начала потери массы порошком того же состава ($T^* = 710\text{ К}$).

Таблица 3 – Значения удельной электропроводности (σ_{max}), коэффициента термо-ЭДС (S_{min}), температур максимумов и минимумов (T_{max} , T_{min}) на зависимостях электротранспортных свойств, энергий активации процесса электропереноса катиондефицитной керамики на основе



	σ_{max} , СМ/СМ	T_{max} , К	S_{min} , мкВ/К	T_{min} , К	E_{σ} , эВ	E_S , эВ	E_m , эВ
Nd _{0,90} BaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	39,1	995	–	–	0,281	–	–
Nd _{0,95} BaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	62,6	990	53,9	935	0,267	0,049	0,218
NdBaFeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	45,8	1035	43,5	1052	0,305	0,067	0,238
NdBa _{0,95} FeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	60,2	1030	44,8	970	0,308	0,069	0,239
NdBa _{0,90} FeCo _{0,5} Cu _{0,5} O _{5+δ}	54,2	1050	60,3	995	0,281	0,087	0,194

Величина кажущейся энергии активации проводимости (E_{σ}), рассчитанная из линейных участков зависимостей $\ln(\sigma T) = f(1/T)$, составила 0,267–0,308 эВ (табл. 3). Энергия активации носителей заряда (E_S), рассчитанная из линейных участков зависимостей $S = f(1/T)$, составила 0,049–0,087 эВ, энергия активации миграции носителей заряда, рассчитанная как $E_m = E_{\sigma} - E_S$, изменялась в пределах 0,194–0,218 эВ.

Как видно, дефицит катионов в А-подрешетке фазы NdBaFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} снижает энергозатраты при переносе заряда в его структуре, что в большей степени проявляется в уменьшении энергии переноса носителей заряда («дырок»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Layered Oxygen-Deficient Double Perovskites as Promising Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells / A. I. Klyndyuk [et all.] // Materials. – 2022. – Vol. 15, N. 1. – P. 141.
2. Double substituted NdBa(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} layered perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells – correlation between structure and electrochemical properties / A. I. Klyndyuk [et al.] // Electrochimica Acta. – 2022. – P. 140062.
3. Klyndyuk, A. I. Crystal structure, thermal and electrotransport properties of NdBa_{1-x}Sr_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} (0,02 ≤ x ≤ 0,20) solid solutions / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu. Zhuravleva, N. N. Gundilovich // Chimica Techno Acta. – 2021. – Vol. 8, N. 3. – P. 20218301.
4. Klyndyuk, A. I., Zhuravleva Ya. Yu. Structure and Physicochemical Properties of NdBa_{1-x}Ca_xFeCo_{0,5}Cu_{0,5}O_{5+δ} Solid Solutions (0,00 ≤ x ≤ 0,40) / A. I. Klyndyuk, Ya. Yu Zhuravleva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2022. – Vol. 67, N. 12. – P. 2084–2089.
5. Структура и электротранспортные свойства твердых растворов Nd(Ba,Mg)(Fe,Co,Cu)₂O_{5+δ} / Е. А. Чиждова [и др.] // Химическая технология и техника: материалы 86-й науч.- техн. конф. профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с междуна-

родным участием), Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. [Электронный ресурс] / БГТУ. – отв. за издание И. В. Войтов; УО «БГТУ». – Минск: 2022. – С. 171–173.

6. Raman- and infrared active phonons in YBaCuFeO_5 : experimental and lattice dynamics / Y. K. Atanassova [et al.] // *Phys Rev B*. – 1993. – Vol. 47. – P. 15201–15207.

UDC 546.87'725:538.9

A.A. Glinskaya, PhD (Chemistry), senior lecturer (BSTU, Minsk);
G.S. Petrov, PhD (Chemistry), associate professor (BSTU, Minsk);
N.N. Lubinskii, PhD (Chemistry), associate professor (BSATU, Minsk);
I.A. Vialikanava, PhD (Chemistry), associate professor (BSTU, Minsk)

ON THE NONMONOTONOUS CHANGE OF SENSOR PROPERTIES OF SOLID SOLUTIONS $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ BASED ON BISMUTH FERRITE BiFeO_3

It is known that bismuth ferrites (BiFeO_3 , $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$), which are multiferroics, also have good sensor properties [1–2]. The most studied are individual (unsubstituted) ferrites, while solid solutions based on them are studied less often. At the same time, the literature data on the dependence of the physicochemical properties of solid solutions on various factors are often quite contradictory.

The aim of this work is to study the dependence of the sensory properties of $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) solid solutions based on bismuth ferrite BiFeO_3 on temperature and the degree of substitution x . The study was carried out on thick-film $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ samples. Synthesis of solid solutions was carried out by the ceramic method in air at 800°C from oxide powders (Bi_2O_3 , La_2O_3 , Fe_2O_3 , Co_3O_4) of high purity. La_2O_3 was preliminarily calcined in air at temperature of 1000°C . From the synthesized powders of bismuth ferrites, thick films (layers) of the appropriate composition were obtained by screen printing, deposited on substrates of titanate - lanthanum - calcium zirconate, which had a similar coefficient of thermal linear expansion with the applied materials. Selection of substrates with a similar coefficient of linear thermal expansion is necessary to prevent cracking and destruction of the film (at heating – cooling) due to different thermal expansion of the film and substrate. From powders of bismuth ferrites carefully ground in ethanol, a mass was prepared, which was deposited on substrates. Then the substrates were dried in air at room temperature and then sintered in air at 1073 K for 2 hours. Silver contacts were deposited on the resulting films (from a suspension of silver in isoamyl acetate).

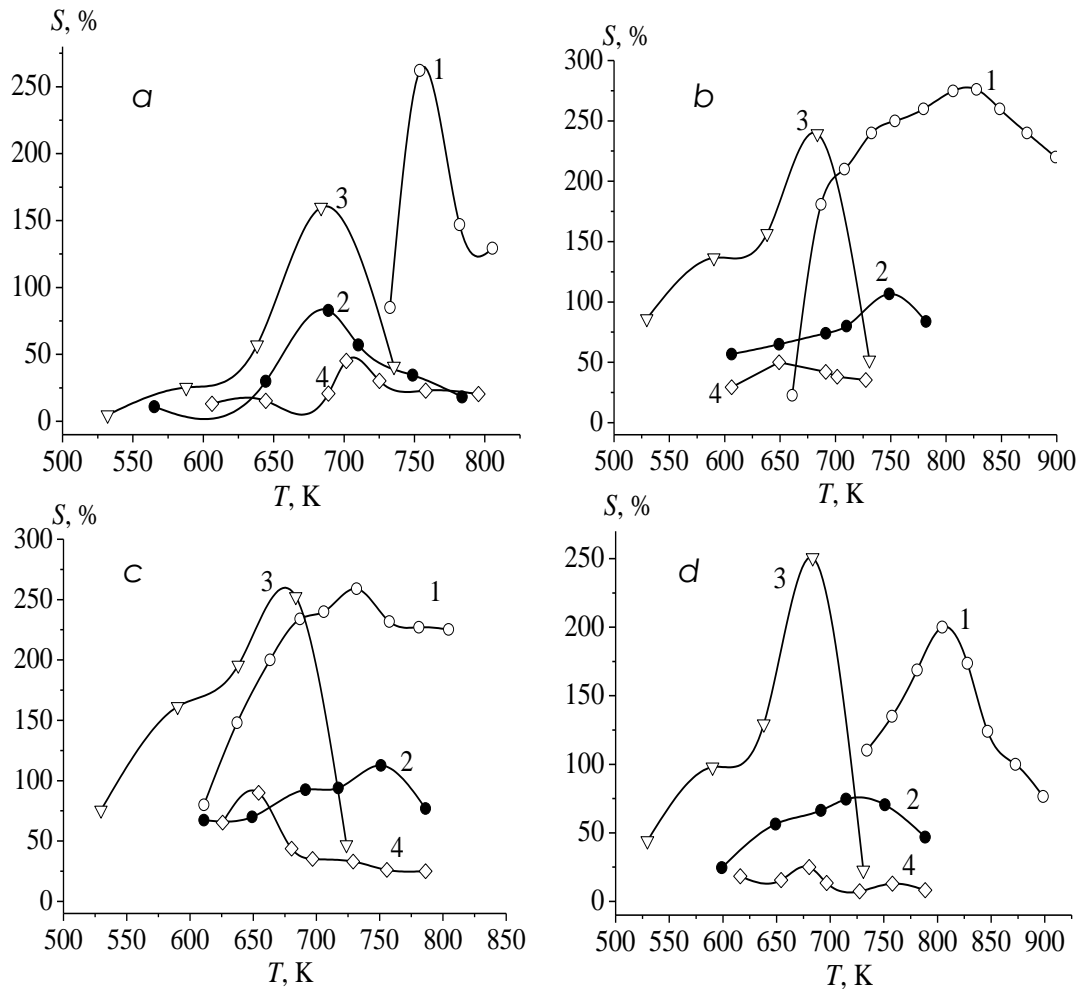
The sensor properties of thick-film samples (their thickness did not exceed 0,5 mm) were evaluated from the change in the electrical resistance

of the films in air (R_{air}) and in air containing a certain amount of vapors of various substances (R_{gas}):

$$S = \frac{R_{gas} - R_{air}}{R_{air}} \cdot 100\%$$

When studying the dependence of S on x and on temperature, the same values of the vapor content of each of the substances in the air were taken.

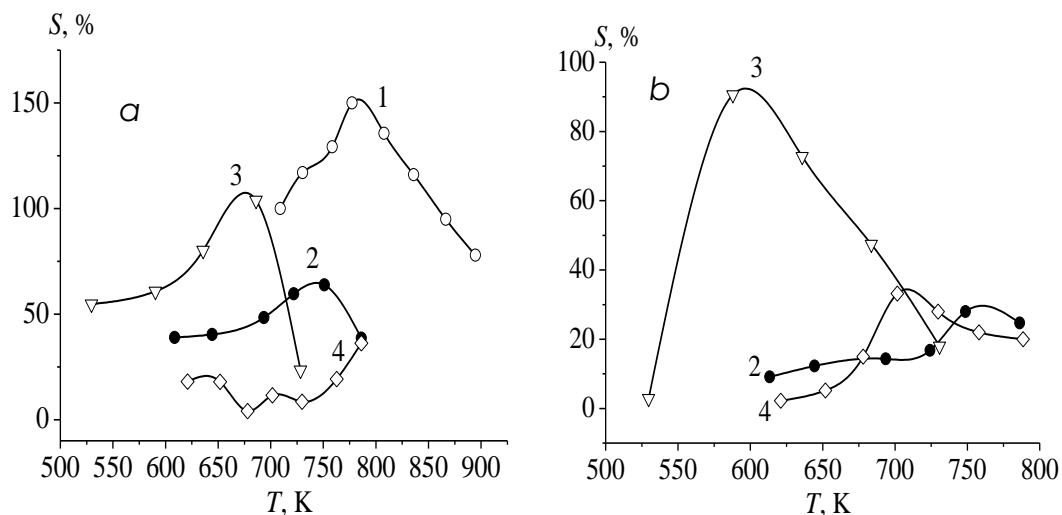
The results of the study of the sensor properties (sensitivity S) of thick-film samples of bismuth, lanthanum cobaltite ferrites $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) for the content of ethanol, butanol, acetone, diethyl ether, gasoline, ethylenediamine vapors in the air depending on the temperature are shown in Figures 1, 2.



$x = 0,1$ (1); $x = 0,2$ (2); $x = 0,3$ (3); $x = 0,5$ (4)

Figure 1 – Dependence of the response value S of thick films based on $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$) on temperature to gasoline (a), acetone (b), diethyl ether (c), ethanol (d) vapors in the air

From fig. 1 and 2, it can be seen that the dependence of S on the temperature and composition of the ferrite (x value) is nonmonotonic. The maximum sensitivity (S) for most samples is observed at temperatures of 650–750 K, which is close to the Curie temperature for BiFeO_3 ferrite.



$x = 0,1(1)$; $x = 0,2$ (2); $x = 0,3$ (3); $x = 0,5$ (4)

Figure 2 – Dependence of the response value S of thick films based on $\text{Bi}_{1-x}\text{La}_x\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ with ($x = 0,1$; $0,2$; $0,3$; $0,5$) on temperature to butanol (a), ethylenediamine (b) vapors in the air

The samples show maximum sensitivity (250–300 %) in relation to the content of acetone, diethyl ether and ethanol vapors in the air.

The data obtained may be used for development of gas sensors based on the above solid solutions.

LITERATURE

1. Barrios Ó., Jiménez R., Ricote J., Tartaj P., Calzada M. L., Bretos Í. A Sustainable Self-Induced Solution Seeding Approach for Multipurpose BiFeO_3 Active Layers in Flexible Electronic Devices // *Advanced Functional Materials*. – 2022. – 2112944.

2. Catalan G., Scott J. F. Physics and applications of bismuth ferrite // *Advanced materials*. – 2009. – Vol. 21(24). – P. 2463–2485.

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ ПОРОШКОВ ЦИНКА ИЗ АКТИВНОЙ МАССЫ ОТРАБОТАННЫХ МАРГАНЦЕВО- ЦИНКОВЫХ ХИМИЧЕСКИХ ИСТОЧНИКОВ ТОКА

Марганцево-цинковые химические источники тока (МЦ ХИТ) используются в больших количествах, и в год их накапливается около 100 т, поэтому необходимо их перерабатывать.

В настоящее время в РБ налажен сбор отработанных МЦ ХИТ на предприятии «БелВТИ», где на первоначальном этапе батарейки вручную сортируют, далее солевые и щелочные элементы поступают на переработку, в результате чего получают две фракции: стальная фракция и фракция активной массы. Активная масса имеет второй класс опасности, и не может быть захоронена на полигонах промышленных отходов. Поэтому её необходимо переработать.

Для исследования процесса переработки марганцево-цинковых источников тока, рассмотрены отработанные солевые и щелочные источники тока. Для выщелачивания активной массы применялись растворы 10 % H_2SO_4 и 10 % $NaOH$.

Для приготовления электролитов (таблица 1) 10 г активной массы солевых и щелочных марганцево-цинковых источников тока растворили в 125 мл растворов 10 % H_2SO_4 или 10 % $NaOH$. Растворение проводилось 1 час без интенсификации. Затем растворы фильтровались с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена. Нерастворенная активная масса в виде осадка на фильтровальной бумаге подвергалась рентгенофазовому анализу, а очищенный электролит собирался в емкость.

Были получены 4 электролита. Два на основе 10 % H_2SO_4 (далее 10 % H_2SO_4 сол.эл., 10 % H_2SO_4 щел.эл.) и два на основе 10 % $NaOH$ (далее 10 % $NaOH$ сол.эл., 10 % $NaOH$ щел.эл.).

После приготовления был проведен анализ электролитов на содержание цинка. Анализ проводился по следующей методике. Отбирается аликвота анализируемого электролита 1 мл, к ней добавляется 50 мл дистиллированной воды и 10 мл аммиачного буфера. После добавляется индикатор хром темно-синий. Затем раствор титруется трилоном Б до изменения окраски с розовой на синюю. Записывается объем титранта и производится расчет на содержание цинка.

Таким же образом была приготовлена еще одна группа электролитов и определены концентрации цинка в них.

Следующим этапом было извлечение порошка цинка из электролитов при различных условиях электролиза. Катодом служила алюминиевая проволока, а анодом графит. Алюминиевая проволока была выбрана так как с нее проще снимается порошок цинка и в ходе электролиза порошок может отделиться и осесть на дно электролизера. Проводимые электролизы и их параметры представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Параметры проводимых электролизов.

Условия электролиза	Электролиты	Параметры электролиза
Стандартный электролиз	10% H ₂ SO ₄ сол.эл 10% H ₂ SO ₄ щел.эл 10% NaOH сол.эл 10% NaOH щел.эл	$\tau=1$ час $i=5, 10, 15$ А/дм ² $T=20$ °С
Электролиз с ультразвуком	10% H ₂ SO ₄ сол.эл 10% H ₂ SO ₄ щел.эл 10% NaOH сол.эл 10% NaOH щел.эл	$\tau=1$ час $i=5, 10, 15$ А/дм ² $T=20$ °С

Во время электролиза через определенное время отбиралась проба электролита для определения содержания цинка. После проведения электролиза была определена конечная концентрация цинка в электролите.

Таким образом, переработка активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока методом электрохимического извлечения порошков цинка из 10% растворов выщелачивания позволяет в значительной степени перевести соединения цинка в растворимую форму, а электроэкстракция позволяет выделить цинка порошка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химические источники тока: Справочник / под редакцией Н. В. Коровина и А. М. Скундина. – М.: Издательство МЭИ, 2003. – 740 с.
2. Алкалиновые батарейки [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://xn--80aabsug3boo.xn--plai/elementpitaniya/83-alkalinovye-batareyki.html>. – Дата доступа: 23.09.2019.
3. Печенова, Г. Г. Электрохимическое извлечение цинка из щелочного электролита выщелачивания активной массы отработанных марганцево-цинковых химических источников тока / Г. Г. Печенова, А.А. Черник, И.В. Каврус; – Минск: Белорусский государственный технологический университет, 2021. – 251 с.

ОСОБЕННОСТИ ДВУХСТАДИЙНОЙ МЕТОДИКИ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК ОКСИДОВ Мо НА ПОРИСТЫХ ПОДЛОЖКАХ АНОДНОГО Al₂O₃

Химической особенностью переходных металлов является многообразие устойчивых оксидных соединений, которые существенно отличаются по структурным характеристикам и физико-химическим свойствам. Полупроводниковые и диэлектрические пленки оксидов переходных металлов находят широкое применение в качестве базовых или вспомогательных материалов для различных элементов в устройствах электронной. При этом, большинство таких оксидов проявляют свойства электронных переключателей, поскольку обладают фазовым переходом металл-диэлектрик или металл-полупроводник.

Аналогично другим переходным металлам молибден образует ряд оксидов, проявляя валентность от II до VI. Наиболее устойчивыми в атмосферных условиях являются ди- и триоксид молибдена [1]. Свойства оксидов MoO₂ и MoO₃ существенно отличаются (таблица 1).

Таблица 1 – Некоторые свойства ди- и триоксида Мо [1, 2]

Наименование и единицы измерения характеристики	MoO ₂	MoO ₃
1. Структура	Цепочечная моноклинная структура из октаэдров MoO ₆ a = 0,5601 нм, b = 0,4843 нм, c = 0,5526 нм, β = 119,45°	Слоистая орторомбическая структура из октаэдров MoO ₆ и тетраэдров MoO ₄ a = 0,3963 нм, b = 1,3855 нм, c = 0,3696 нм
2. Цвет	Фиолетово-коричневый	Белый с зеленоватым оттенком
3. Характер проводимости	Металлический	Полупроводниковый электронный
4. Плотность, г/см ³	6,47	4,69
5. Температура плавления, °С	1100	801
6. Температура возгонки, °С	1000	650
7. Растворимость в воде, г/л	не растворим	0,4 – 2

Как видно из данных таблицы 1, триоксид Мо (α -оксид) в сравнении с диоксидом Мо (δ -оксид) имеет более симметричную кристаллическую структуру, пониженную плотность и повышенную растворимость в воде. Также этот оксид обладает пониженной термической стойкостью, поскольку он расплавляется и заметно сублимирует при температурах существенно меньших, чем 1000 °С.

Для использования в электронных устройствах критично омическое состояние как функциональных, так и вспомогательных материалов. В этой связи примечательно, что оксид MoO_2 обладает достаточно высокой электропроводностью, которая реализуется по безактивационному механизму, что характерно для металлических проводников. Оксид MoO_3 характеризуется высоким электросопротивлением, для уменьшения которого необходимо регулировать стехеометрический состав бинарного соединения или вводить электроактивные примеси. При получении и исследовании пленок оксидов Мо благоприятным фактором является явно выраженная цветовая дифференциация различных оксидов, которая по внешнему виду позволяет отличить непроводящие белые пленки MoO_3 от проводящих пленок MoO_2 , которые при достаточной толщине имеют коричнево-фиолетовую окраску (таблица 1).

В наших исследованиях пленки оксидов молибдена формировались на поверхности пористых диэлектрических подложек Al_2O_3 , которые в свою очередь были получены с использованием двухстадийной методики самоорганизованного роста оксида в результате анодного окисления алюминия [4]. На подложки анодного Al_2O_3 толщиной около 40 мкм методом ионно-плазменного напыления осаждались металлические пленки Мо толщиной 300 или 100 нм в течении 30 или 10 мин соответственно, при температуре подложки 400 °С и рабочем давлении 0,65 Па. Вторым этапом формирования оксидных пленок на подложках Al_2O_3 являлся процесс термообработки подложек с металлическим покрытием в воздушной среде при температурах от 400 до 500 °С (таблица 2).

Визуальные и спектрофотометрические исследования полученных пленок показали, что во всех случаях произошло окисление металла с образованием оксидных пленок, цвет которых изменялся от сине-голубого в случае пониженных температур окисления (до 450 °С) до белого при температурах около 500 °С. Результаты расчета координат цвета по спектрам отражения образцов хорошо согласуются с данными визуальных наблюдений, а также с резистивными измерениями (таблица 2), которые осуществлялись двухзондовым методом.

Таблица 2 – Оптические и электрические параметры окисленных пленок Мо

Но- мер обра- зца	Параметры ме- таллической пленки		Координаты цвета			Электро- сопротив- ление R _s , Ом/□	Пред- по- лагае- мый со- став пленк и
	Тол- щин а, нм	Темпе- ратура отжига, °С	X / x (Red, 700 нм, 680 лм, 243 Вт)	Y / y (green, 546,1 нм, 3121 лм, 4,66 Вт)	Z / z (blue, 435,8 нм, 41 лм, 3,38 Вт)		
0	300	–	1667.1382/ 0.3485	1718.6332 / 0.3592	1398.2490 / 0.2923	< 10 Ом	Мо
1	300	400	339.0094 / 0.2118	393.3442 / 0.2457	868.5825 / 0.5425	2–2.5 кОм	МоО _{2,7}
2	100	400	67.4743 / 0.2529	39.2603/ 0.1471	160.0921/ 0.6000	0.8–1.5 кОм	МоО _{2,7}
3	300	425	103.2205 / 0.2952	117.7943 / 0.3368	128.6988 / 0.3680	0.1 кОм	МоО _{2,7}
4	100	425	319.3329/ 0.2342	372.9648/ 0.2736	670.9198 / 0.4922	1–13 кОм	МоО _{2,7}
5	300	450	775.3352/ 0.4913	579.6865 / 0.3673	223.1938/ 0.1414	0.4–1.3 кОм	МоО _x
6	100	450	343.2130 / 0.3983	364.9045 / 0.4235	153.5514 / 0.1782	> 20 МОм	МоО _x
8	100	475	455.0343/ 0.3358	521.6601/ 0.3850	378.3966/ 0.2792	> 20 МОм	МоО ₃
9	300	500	80.5606/ 0.3324	83.9778/ 0.3465	77.8352/ 0.3211	> 20 МОм	МоО ₃
10	100	500	484.6739/ 0.3788	493.0529/ 0.3853	301.8140/ 0.2359	> 20 МОм	МоО ₃

По результатам можно констатировать, что полное окисление на воздухе напыленной пленки Мо толщиной 300 нм с образованием высокоомного оксида МоО₃ происходит при 500 °С в течении 30 мин. При температуре 400–425 °С образуются проводящие оксиды Мо с промежуточной валентностью, например, состава МоО_{2,7}.

ЛИТЕРАТУРА

1. Никишина Е.Е., Лебедева Е.Н., Дробот Д.В. Оксид молибдена (VI): Новые методы синтеза и свойства // Химия и технология неорганических материалов. – 2020. – Т. 15, № 2. – С. 67–76.
2. Волков, А.И. Большой химический справочник / А.И. Волков, И.М. Жарский. – Минск: Современная школа, 2005. – 608 с.
3. Краткая химическая энциклопедия в 5-ти томах / Под ред. И.Л. Кнунянц. Т. 3. – М.: Советская энциклопедия, 1964. – 1112 с.

А.В.Тарасевич, асп.; Н.Л. Коцур, студ.;
В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук;
И.М. Жарский, проф., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ НА ОСНОВЕ ВАНАДАТА АММОНИЯ И ТЕТРАЭТОКС ИСИЛАНА

В настоящее время на территории Беларуси и стран СНГ при пассивации цинковых покрытий используют Cr-содержащие растворы. Однако соединения шестивалентного хрома экологически-небезопасны, так как являются сильными канцерогенами, относятся к 3-му классу опасности. Поэтому разработка бесхромовой пассивации оцинкованных деталей является актуальной темой в наши дни.

В работах, связанных с разработкой альтернативных способов пассивации цинковых покрытий, сталкиваются с необходимостью увеличения защитной способности. Одним из методов повышения защитной способности конверсионных покрытий, получаемых в альтернативных бесхромовых растворах, является включение в состав модифицирующих покрытие органических соединений, в частности – кремнийорганических соединений (силанов).

В своих исследованиях в качестве альтернативы хроматным растворам мы использовали растворы на основе метаванадата аммония. Замена хрома ванадием основана на том, что ванадий по своим физико-химическим свойствам является довольно близким веществом к хрому. Но ванадийсодержащие конверсионные покрытия уступают хроматным по защитным свойствам [1], кроме того у таких покрытий отсутствует «эффект самозалечивания», характерный для хроматных покрытий. Поэтому остро стоит вопрос дополнительного увеличения защитных свойств ванадатных покрытий. В своих исследованиях мы попытались этого достичь путем внедрения в бесхромовое конверсионное покрытие на основе ванадия продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Объектом исследования выступали образцы стали Ст3, размерами 15×15 мм, с отверстием диаметром Ø0,6 мм для подвески в ванну цинкования. Предварительная обработка образцов включала следующие стадии: механическая обработка наждачной бумагой различной зернистости (P100, P180, P600, P1000, P2000), обезжиривание обработкой ацетоном, травление в 10 % растворе HCl, активация в 10 % растворе H₂SO₄. Плотность тока электролиза составляла 1,5 А/дм², толщина осаждаемого цинка – 9 мкм. Цинкование проводилось гальванически, в электролите следующего состава: ZnCl₂ 120 г/л, NH₄Cl 190 г/л,

Chemeta AC-45A 45 г/л, Chemeta AC-45B 4 г/л. После цинкования образцы осветлялись в растворе HNO_3 , 10 г/л. После каждой стадии производилась промывка образцов, сразу в проточной воде, после – в дистиллированной.

В процессе эксперимента варьировались следующие параметры пассивации: температура раствора, pH, время пассивации, концентрация ТЭОС, добавление в раствор пентанола. Составы растворов пассивации представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Составы растворов пассивации

Компоненты растворов	Концентрация, моль/л				
	Раствор №1	Раствор №2	Раствор №3	Раствор №4	Раствор №5
NH_4VO_3	0,04	0,04	0,04	0,04	0,04
$\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
ТЭОС	0,13	0,09	0,09	0,09	0,09
Пентанол	–	–	–	0,18	0,18
pH	11,46	12	10	12	10

Приготовление растворов пассивации осуществлялось следующим образом. Неорганические компоненты растворяли в одном химическом стакане при перемешивании магнитной мешалкой в холодной воде. Затем добавляли ТЭОС при перемешивании. Раствор доводили в мерной колбе до необходимого объема дистиллированной водой. Затем измерялся pH раствора, раствор выдерживался при перемешивании до тех пор, пока значение pH не становилось стабильным (pH изменялся вследствие гидролиза тетраэтоксисилана, стабилизировался pH обычно в течение 15 минут после приготовления раствора). После этого, в растворах 2-5 до нужного значения pH доводился при помощи 20 % раствора гидроксида натрия или 10% раствора H_3PO_4 . Измерение pH производилась pH-метре HANNA pH211 со стеклянным электродом HANNA HI1131 при 20°C Готовый раствор пассивации имел бесцветный цвет и небольшую мутность, предположительно из-за образования золя продуктов гидролиза тетраэтоксисилана.

Защитная способность полученных покрытий изучалась при помощи коррозионных испытаний выдержкой образцов в 3 % NaCl , а для растворов 2-5 еще методом линейной вольтамперометрии.

Опыт №1. Проводилась проверка коррозионной устойчивости образцов после пассивации в растворе NaCl 3 % в течение 7 дней. Через 7 дней (168 часов) коррозионных испытаний образцы извлекались из раствора, производилась фотосъемка поверхности. Фотографии образцов обрабатывались при помощи специализированного программного обеспечения ImageJ и определялась степень коррозии, как отношение

площади образца, подвергшейся коррозии, к площади поверхности образца без коррозии. Степень коррозии образцов через 168 часов представлена в таблице 2.

Таблица 2 – Степень коррозии образцов через 168 часов

Номер образца	Степень коррозии через 168 ч, %		Средняя степень коррозии через 168 ч, %
	1 опыт	2 опыт	
1 (р-р 1, 30 сек., 20 °С)	57,33	40,91	49,12
2 (р-р 1, 60 сек., 20 °С)	78,02	55,91	66,97
3 (р-р 1, 30 сек., 35 °С)	37,89	21,74	29,82
4 (р-р 1, 60 сек., 35 °С)	30,95	29,5	24,99
5 (р-р 1, 30 сек., 45 °С)	10,20	17,65	13,93
6 (р-р 1, 60 сек., 45 °С)	9,20	10,43	9,82
7 (р-р 2, 60 сек., рН 12)	78,21	75,38	76,79
8 (р-р 3, 60 сек., рН 10)	81,27	82,78	82,03
9 (р-р 4, 60 сек., рН 12)	95,63	83,33	89,48
10 (р-р 5, 60 сек., рН 10)	87,28	70,18	78,73
11 (K ₂ Cr ₂ O ₇ , 200 г/л)	0,03	0,00	0,02
12 (Pasigal H)	1,09	1,88	1,48

Образцы 11 и 12 завешивались для сравнения и обрабатывались при помощи растворов, уже используемых на производстве. Пассивация образца 11 производилась в растворе на основе шестивалентного хрома по ГОСТ 9.305-84 (состав: 180 г/л K₂Cr₂O₇, 10 г/л H₂SO₄). Образец 12 обрабатывался в растворе, приготовленном на основе коммерческой композиции на основе трехвалентного хрома Pasigal H, 25 мл/л. Наименьшая степень коррозии через 168 часов из исследуемых образцов наблюдалась для образца №6 – 9,82 %, а наибольшая степень коррозии для образца № 8 – 82,03 %. При этом стоит отметить, что контрольные образцы в ходе коррозионных испытаний подверглись коррозии в незначительной степени – 0,02 % площади образца 11 и 1,48 % площади образца 12. В целом можно заключить, что защитная способность пленок, образующихся в исследуемых растворах, недостаточно высокая для использования их в качестве альтернативы растворам на основе хрома.

Опыт № 2. На поверхности образцов снимались поляризационные кривые в растворе 3 % NaCl при помощи потенциостата Элинс ПИ-50-Pro. Сначала образцы выдерживались 10 минут для установления стабильного потенциала, при этом снималась зависимость $E=f(T)$. Затем снималась поляризационная кривая $\lg(i)=f(E)$ со скоростью разворота 1 мВ/с.

Посредством обработки поляризационных кривых определялись токи и потенциалы коррозии, а также потенциал пробоя пассивной пленки. Также поляризационные кривые снимались для образцов, пассивированных в стандартных растворах пассивации, используемых на производстве. Для проверки воспроизводимости результатов проводилось по 4 измерения для каждого раствора, полученные данные усреднялись. Усредненные данные представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Электрохимические параметры коррозии

Номер образца	$i_{\text{корр.}}$, А/см ²	$E_{\text{корр.}}$, мВ	$E_{\text{пробоя}}$, мВ
1 (р-р 2 60сек., рН 12)	$2,82 \times 10^{-3}$	-840	-775
2 (р-р 3 60сек., рН 10)	$7,94 \times 10^{-4}$	-840	-800
3 (р-р 4 60сек., рН 12)	$6,31 \times 10^{-4}$	-905	-835
4 (р-р 5 60сек., рН 10)	1×10^{-3}	-905	-850
5 (K ₂ Cr ₂ O ₇ -200 г/л, H ₂ SO ₄ -10 г/л)	0,1176	-1147,4	-852,5
6 (Pasigal H, 80 мл/л)	$7,45 \times 10^{-3}$	-1214,9	-861,35

Сравнивая полученные электрохимические параметры коррозии исследуемых образцов с такими параметрами для стандартной пассивации, то можно сделать вывод о том, что исследуемые конверсионные покрытия обладают большим защитным эффектом, чем покрытия на основе шестивалентного хрома. При этом следует отметить, что по результатам статистической обработки значимым не является ни один из варьируемых факторов, вследствие низкой воспроизводимости результатов. Кроме того, результаты, полученные по методу линейной вольт-амперометрии, не коррелируют с данными, полученными при помощи ресурсных испытаний в 3 % растворе NaCl.

Заключение. В ходе эксперимента изучено влияние состава растворов бесхромовой пассивации на основе метаванадата аммония и параметров процесса на защитные свойства получаемых конверсионных покрытий на оцинкованной стали. Добавка тетраэтоксисилана оказывает крайне незначительное положительное влияние на защитные свойства молибдатных конверсионных покрытий на цинке. Добавка пентанола-1 не оказывает влияния на защитные свойства покрытий. При увеличении температуры защитные свойства конверсионных покрытий повышаются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акулич Н.Е. Исследование конверсионных покрытий на основе ванадия на гальваническом цинке/Н.Е. Акулич, И.М. Жарский, Н.П. Иванова//Физикохимия поверхности и защита металлов. – 2017 – Т.53, № 3 – С.329–336.

**СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
КРУПНОРАЗМЕРНОГО КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА
НА ОСНОВЕ $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ ДЛЯ НАТРИЙ-ИОННЫХ
АККУМУЛЯТОРОВ**

В настоящее время в связи с непрерывным нарастанием производственной мощности электронной, электротранспортной промышленности с каждым годом увеличивается спрос на накопители энергии средних и малых размеров. До начала 2010-х годов эту нишу занимал рынок литий-ионных аккумуляторов, однако в связи с высоким потреблением дорогостоящего литиевого сырья ограниченности его мировых запасов и неоднородного распределения ученым всего мира приходится искать альтернативное решение [1]. Расчёты мировых аналитиков показывают, что при текущем потреблении литиевого сырья его запасов хватит не более чем на 140 лет. Перспективным решением в этом ракурсе выглядит натрий-ионная технология, которая имеет аналогичный принцип работы с литиевой. Помимо этого, мировые цены на основное сырьё для материалов литий-ионных аккумуляторах – карбонат лития – в 20–30 раз превышают цены на карбонат натрия [2].

Важнейшим параметром любого аккумулятора является удельная энергия, его стоимость и ресурс работы.

Именно поэтому в последние 5 лет возрастает интерес к аналогам берлинских лазурей как катодному материалу натрий-ионного аккумулятора. Он обуславливается высоким сроком службы, низкой стоимостью и высокой удельной емкостью. Типичным представителем катодного материала со структурой берлинской лазури является гексацианоферрат железа-натрия.

Гексацианоферрат железа-натрия был синтезирован по уравнению реакции:



По окончании синтеза продукт реакции отмывался дистиллированной водой и спиртом, а затем центрифугировался. При исследовании морфологии частиц было выявлено, что синтезированный материал имеет размер частиц порядка 1 мкм (рисунок 1).

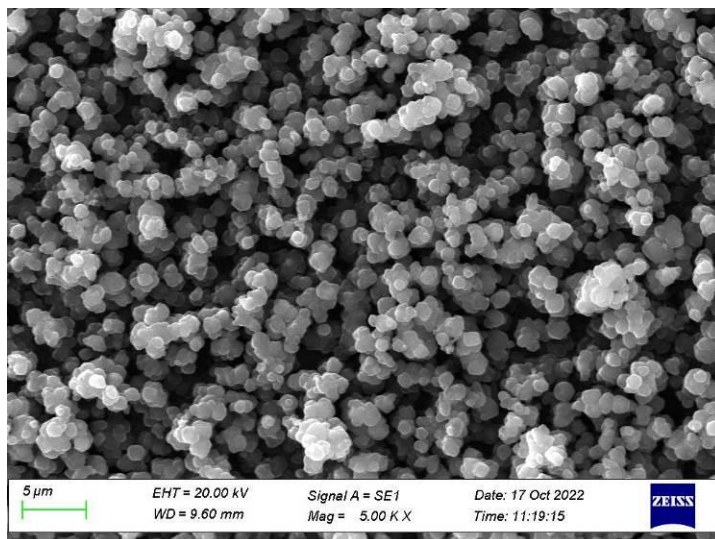


Рисунок 1 – Морфология поверхности синтезированного катодного материала

После синтеза образец подвергался сушке в вакууме при температуре 160 °С в течение 24 часов, а после помещался в эксикатор с водоотнимающим агентом – цеолитами. В результате зарядно-разрядных исследований выявлено, что начальная удельная разрядная емкость катодного материала на основе гексацианоферрата железа-натрия при нормированном токе разряда 0,2С составила 104 мАч/г, а к 100 циклу она снизилась до 94 мАч/г в 1М NaClO₄, растворенного в смеси пропиленкарбоната и этиленкарбоната (1:1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Aqueous Rechargeable Li and Na Ion Batteries / H. Kim [et al.] // Chem. Rev., 2014. – Vol. 114. – P. 11788–11827.
2. Neutron Diffraction Study of Prussian Blue, Fe₄[Fe(CN)₆]₃ xH₂O. Location of Water Molecules and Long-Range Magnetic Order / F. Herren, A. Ludi; P. Fischer; W. Halg // Inorg. Chem, 1980. – Vol. 19. – P. 956–959.
3. Removal of Interstitial H₂O in Hexacyanometallates for a Superior Cathode of a Sodium-Ion Battery / J. Song [et al.] // J. Am. Chem. Soc., 2015. – Vol. 137. – P. 2658–2664.

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ
МЕЗОГЕННЫХ КОМПЛЕКСОВ ЕВРОПИЯ(III)
И ИХ КОМПОЗИТОВ С ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ
ПОЛИМЕРАМИ**

Композиционные материалы на основе комплексов лантаноидов(III) (Ln(III)) и жидкокристаллических (ЖК) полимеров сочетают повышенную эффективность излучения и узкие полосы люминесценции ионов Ln(III) с анизотропией свойств, легкостью обработки, прочностью и эластичностью полимеров [1, 2]. Внедрение в данные материалы термостабильных мезогенных комплексов Ln(III) позволяет настраивать их люминесценцию и поляризацию за счет упорядоченного расположения молекул, что существенно повышает эффективность оптоэлектронных устройств на их основе. Существенную роль при этом играет возможность легкой ориентации лантанидомезогенов под действием слабых внешних электрических и магнитных полей вследствие их повышенной анизотропии магнитной восприимчивости [3]. Применение ЖК полимеров позволяет увеличить концентрацию излучающих ионов Ln(III) и уменьшить вклад их концентрационного тушения за счет локализации и организации молекул. В данной работе квантово-химические расчеты позволили подобрать системы из мезогенных комплексов Eu(III) и ЖК полимеров для их совместного применения при создании композитов для оптоэлектроники.

Оптимизация геометрии комплексов Eu(III) и мономерных звеньев полимеров проводилась методом DFT с использованием обменно-корреляционного функционала PBE в газовой фазе без учета симметрии. Моделирование положения низших возбужденных состояний было выполнено методом TDDFT. Для иона Eu(III) был применен скалярный квазирелятивистский *4f-in-core* псевдопотенциал ECP52MWB с соответствующим базисным набором, для остальных атомов – 6-31G(d,p). Экспериментальные значения триплетных возбужденных уровней для соединений Eu(III) были определены по спектрам фосфоресценции комплексов гадолиния(III) с соответствующими лигандами.

Координационные полиэдры изученных комплексов Eu(III) (рис. 1) представляют собой додекаэдр и искаженную квадратную антипризму. Геометрия полиэдров для запуска расчетов была заимствована

из Кембриджской базы структурных данных для аналогичных комплексов. Геометрические параметры полученных оптимизированных структур мезогенных комплексов Eu(III) схожи с данными для ранее изученных мезогенных комплексов Eu(III) [1–3] и близки к величинам для модельных соединений. Средняя длина связи Eu–N составила 2,63 Å (у модельных комплексов 2,60 Å). Длина связи Eu–O в среднем оказалась равна 2,48 Å в сравнении с 2,36 Å для модельных. Средние рассчитанные величины углов совпадают с экспериментальными в пределах 5 градусов.

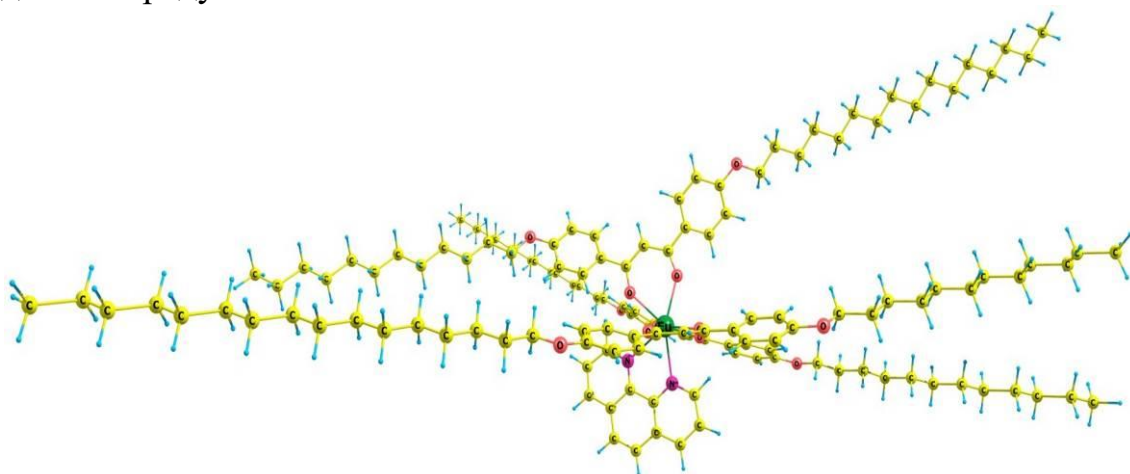


Рисунок 1 – Пример оптимизированной геометрии ЖК комплекса Eu(III)

Подбор компонентов для композитных материалов определяется эффективностью внутри- и межмолекулярного переноса энергии и взаимным расположением возбужденных уровней лигандного окружения комплексов Ln(III), иона Ln(III) и полимеров [1, 2]. Полимеры могут усиливать возбуждение лигандов за счет межмолекулярного переноса энергии. Рассчитанные значения низших триплетных возбужденных состояний в комплексах Eu(III) хорошо согласуются с экспериментальными данными и отличаются локализацией возбуждения на отдельных лигандах. С триплетных состояний, локализованных на основании Льюиса 1,10-фенантролине (2,61 эВ), энергия возбуждения передается на подуровень мультиплета 5D_1 (2,36 эВ) иона Eu(III) (рис. 1). Экспериментальные и теоретические исследования показали [1–3], что наибольшую эффективность люминесценции стоит ожидать от комплексов Eu(III), у которых в внутримолекулярном переносе энергии участвует подуровень 5D_1 , расположенный выше излучающего 5D_0 (2,14 эВ). Таким образом, комплексы с 1,10-фенантролином соответствуют экспериментальному правилу.

В случае комплексов с производными 2,2'-бипиридина внутримолекулярный перенос энергии стоит ожидать с триплетного уровня лиганда (2,80 эВ) на подуровень 5D_2 (2,67 эВ) мультиплета Eu(III), что означает дополнительные потери энергии либо на стадиях межлигандного переноса, либо переноса между различными подуровнями мультиплета иона Eu(III). Триплетный уровень β -дикетона на рис. 1 составил 2,31 эВ и оказался слишком близко расположен к уровню 5D_1 иона Eu(III) и, как следствие, может частично участвовать в обратном переносе, либо переносе энергии на 5D_0 . Наличие данного канала передачи энергии, большая энергетическая щель между уровнем триплетного лиганда и 5D_0 , близость 5D_1 может привести к потере энергии за счет обратного переноса, дезактивации молекулы за счет фосфоресценции лигандов и к уменьшению эффективности излучения Eu(III).

Подобранные в работе полимеры могут повышать эффективность излучения рассмотренных мезогенных комплексов Eu(III), поскольку их возбужденные состояния расположены по энергии выше уровней лигандов. Например, полимер ДН-СНРРВ (рис. 2) [2], рассчитанное положение триплетного уровня которого составило 2,79 эВ, может участвовать в межмолекулярном переносе энергии на возбужденные уровни 1,10-фенантролина и β -дикетонов.

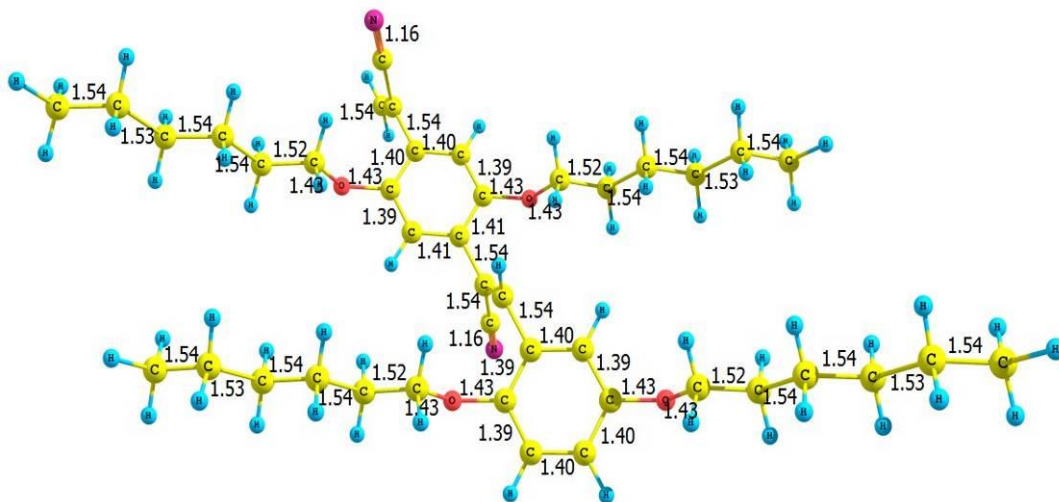


Рисунок 2 – Оптимизированная геометрия цепочки из двух мономерных звеньев ЖК полимера ДН-СНРРВ

Таким образом, в работе была проведена теоретическая оценка эффективности излучения комплексов Eu(III) и их композитов с ЖК полимерами с учетом результатов моделирования положений низших возбужденных состояний и анализа основных каналов внутри- и межмолекулярного переноса энергии. Показано, что рассмотренные ЖК полимеры могут повышать эффективность люминесценции мезогенных комплексов Eu(III) за счет межмолекулярного переноса энергии

возбуждения на уровне лигандов, а также обеспечивать их равномерное распределение в полимерной матрице, предотвращать концентрационное тушение излучения, улучшать механические и оптические свойства композитов на их основе.

Квантово-химические расчеты и исследования были проведены с использованием суперкомпьютеров «Межведомственного суперкомпьютерного центра РАН».

ЛИТЕРАТУРА

1. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Теоретическое моделирование структуры и фотофизических свойств некоторых лантаноид-содержащих металломезогенов // Жидк. крист. и практич. использ. 2016. № 2. С. 80–89.

2. Романова К. А., Галяметдинов Ю. Г. Особенности координационных полиэдров и жидкокристаллических свойств комплексов лантаноидов(III) по данным квантово-химического моделирования // Жидк. крист. и практич. использ. 2022. № 1. С. 16–26.

3. Romanova K. A., Kremleva A. V., Galyametdinov Yu. G. Ab initio molecular dynamics study of the structure and supramolecular organization in mesogenic lanthanum(III) complexes with β -diketones and Lewis bases // International Journal of Quantum Chemistry. 2020. V. 121. № 7. e26569.

УДК 535.35

Д.О. Сагдеев, доц., канд. хим. наук;
А.С. Крупин, доц., канд. хим. наук;
А.А. Князев, проф., д-р хим. наук;
Ю.Г. Галяметдинов, проф., д-р хим. наук
(КНИТУ, г. Казань)

ФЁРСТЕРОВСКИЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ МЕЖДУ ПАРАМАГНИТНЫМИ КВАНТОВЫМИ ТОЧКАМИ И МЕЗОГЕННЫМ КОМПЛЕКСОМ ТЕРБИЯ

Сочетание оптических и жидкокристаллических свойств координационных соединений редкоземельных металлов в определённых температурных интервалах делает их уникальными материалами для фотоники и оптоэлектроники. Они находят своё применение в излучающих устройствах, фоторезисторах, люминесцентной термометрии [1]. Однако одной из проблем является низкоинтенсивная люминесценция ряда ионов, таких как тербий и самарий. В связи с высокой стоимостью ионов лантаноидов существует задача повышения эффективности их люминесценции.

Одним из путей усиления интенсивности люминесценции является использование эффекта Фёрстеровского переноса энергии с уровней других оптически активных материалов [2]. Одним из классов таких структур являются квантовые точки (КТ). Однако на практике переносу зарядов с КТ на комплексы редкоземельных металлов препятствуют низкие времена жизни люминесценции первых.

Данная проблема может быть решена путём введения в систему КТ, допированных ионами переходных металлов. Введение примесей позволяет добиться увеличения времени жизни возбуждённого состояния на три порядка путём создания дополнительных энергетических уровней в электронной структуре полупроводника [3].

В настоящей работе было исследовано увеличение интенсивности люминесценции комплекса $Tb(CPDK)_{3-5}bpy_{17-17}$, проявляющего жидкокристаллические (ЖК) свойства, с парамагнитными квантовыми точками $Zn_{0,9}Mn_{0,1}S$, имеющими широкую область поглощения в ультрафиолетовой области спектра электромагнитного излучения и интенсивную люминесценцию с пиком при 600 нм.

На рисунке 1 приведены спектры люминесценции КТ и ЖК-комплекса тербия.

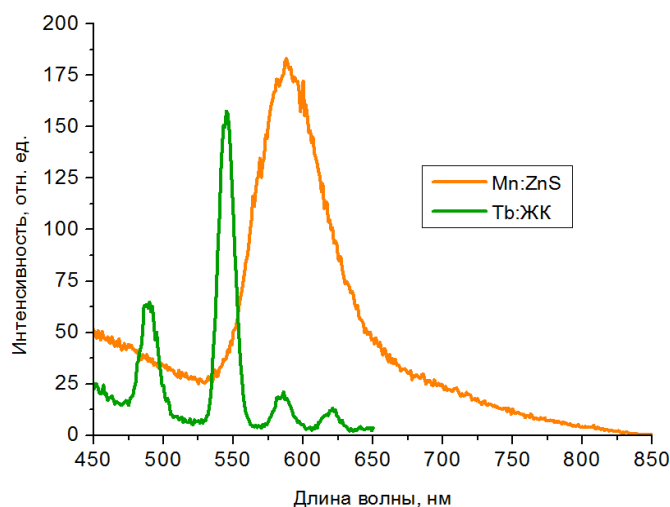


Рисунок 1 – Спектры люминесценции комплекса тербия и квантовых точек $Zn_{0,9}Mn_{0,1}S$

Показано, что введение в матрицу ЖК-комплекса квантовых точек приводит к значительному усилению интенсивности люминесценции в 8 раз по сравнению с контрольным образцом (рис. 2).

Данная зависимость подтверждает возможность переноса энергии возбуждения с уровней зоны проводимости КТ на уровни ионов тербия при разделении зарядов.

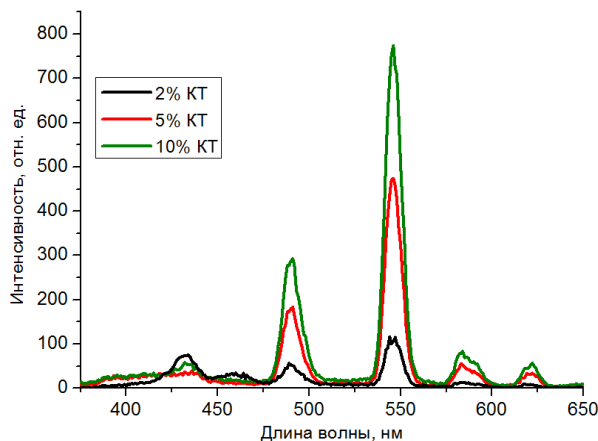


Рисунок 2 – Увеличение интенсивности люминесценции ЖК-комплекса $Tb(CPDK)_3 \cdot 5H_2O$ при введении КТ $Zn_{0,9}Mn_{0,1}S$

Показано, что введение до 10% КТ в матрицу ЖК-комплекса тербия не приводит к изменению температур фазовых переходов и формы упаковки ЖК. При этом в структуре не наблюдается видимых оптическими методами агрегатов квантовых точек (рис. 3).

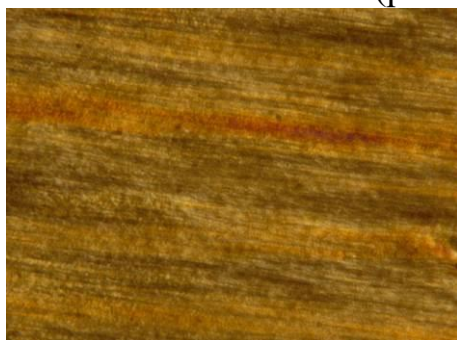


Рисунок 3 – Поверхность ориентированного композита ЖК-комплекса с КТ $Zn_{0,9}Mn_{0,1}S$ при увеличении 1000 раз на поляризационном микроскопе

ЛИТЕРАТУРА

1. Grillot F., Duan J., Dong B., Huang H. Uncovering recent progress in nanostructured light-emitters for information and communication technologies. *Light: Science & Applications*. – 2021. – V. 10. – I. 1. – P. 1–17.
2. Geissler D., Linden S., Liermann K., Wegner K. D., Charbonniere L. J., Hildebrandt N. Lanthanides and quantum dots as Forster resonance energy transfer agents for diagnostics and cellular imaging // *Inorganic chemistry*. – 2014. – V. 53. – I. 4. – P. 1824–1838.
3. Galyametdinov Y. G., Sagdeev D. O., Sukhanov A. A., Voronkova V. K., Shamilov R. R. Monitoring of the Mechanism of Mn Ions Incorporation into Quantum Dots by Optical and EPR Spectroscopy // *Photonics*. – 2019. – V. 6. – I. 4. – P. 107-114.

**СОРБЦИЯ КРЕАТИНИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
МЕТАЛЛ-ОРГАНИЧЕСКИМИ КООРДИНАЦИОННЫМИ
ПОЛИМЕРАМИ НА ОСНОВЕ ЦИРКОНИЯ**

Металл-органические координационные полимеры (МОКП) – это класс соединений, состоящих из ионов металлов или металлических оксокластеров и полидентантных органических лигандов (линкеров). Компоненты МОКП формируют одно-, двух- или трехмерную пространственную структуру, содержащую пустоты. Благодаря этому МОКП обладают чрезвычайно высокой удельной поверхностью, что делает их перспективными материалами для селективной сорбции соединений из газовой и жидкой сред [1].

При хронической почечной недостаточности почки не могут выполнять функцию очищения крови, что приводит к накоплению уремических токсинов; из них к наиболее важным относятся такие вещества как креатинин и мочевины. Существующие на сегодняшний день сорбенты уремических токсинов обладают рядом недостатков. Например, активированный уголь не обладает достаточной селективностью к адсорбции уремических токсинов, что приводит к низкой сорбционной емкости в физиологической среде плазмы крови [2]. Таким образом, создание эффективных сорбционных материалов для портативных гемодиализных аппаратов представляет собой сложную и не решенную до конца научную и практическую задачу.

В данной работе исследованы сорбционные свойства МОКП на основе циркония и тримезиновой кислоты в водных растворах креатинина. МОКП на основе циркония и тримезиновой кислоты (MOF-808) синтезировали согласно [3]. 2,3 г октагидрата цирконилхлорида растворяли в 6,7 мл воды. К раствору добавляли модулятор синтеза, муравьиную кислоту, объемом 13,5 мл и 0,50 г тримезиновой (1,3,5-трикарбоксибензойной) кислоты. Реакционную смесь нагревали до 95 °С и выдерживали 7 ч и постоянном перемешивании. Полученное вещество отмывали 0,1 М раствором формиата натрия, водой и ацетоном, после чего сушили в вакуумном эксикаторе до постоянной массы.

Структуру МОКП подтверждали методом рентгенофазового анализа (Shimadzu XRD-7000, $\text{Co K}\alpha$, 1,79 Å). Синтезированные образцы MOF-808 характеризуются преимущественно кристаллической фазой с углами отражения 2θ 5,1°, 9,7°, 10,2°, соответствующие плоскостям с

периодами $d_{111} = 20,3$ нм, $d_{311} = 10,6$ нм, $d_{222} = 10,1$ нм. На наличие аморфной фазы в образцах указывает наличие диффузного гало в области значений 2θ 5-15° (Рис. 1).

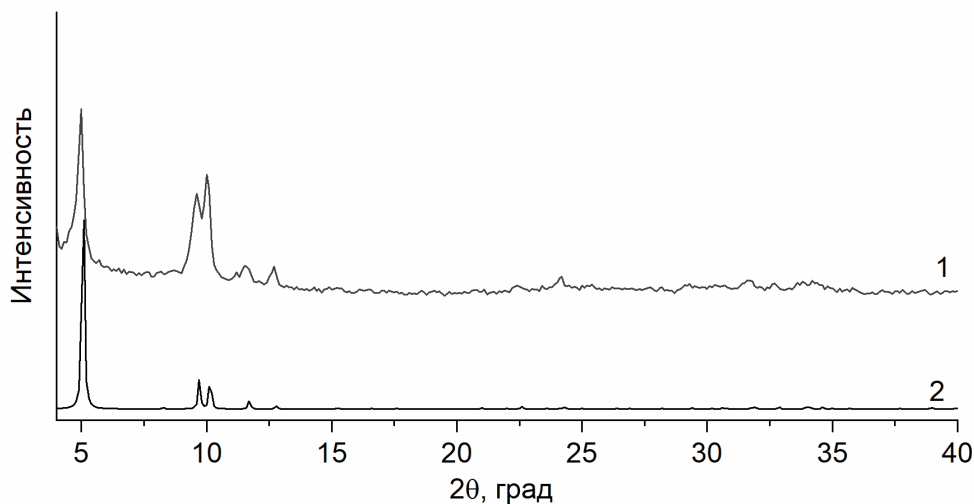


Рисунок 1 – Рентгеновская дифрактограмма МОКП MOF-808:
1) синтезированный МОКП; 2) результат расчета дифрактограммы
на основе кристаллографических данных

Сорбцию креатинина из водных растворов синтезированным MOF-808 изучали при температурах 25-55 °С. 10 мг сорбента диспергировали в 5 мл водного раствора креатинина с начальной концентрацией (C_0) 20-200 мкг/мл и выдерживали 3 ч при перемешивании. По окончании суспензию фильтровали с помощью шприцевого фильтра и определяли равновесную концентрацию сорбата (C_e) методом УФ-фотометрии [4]. Сорбционную емкость МОКП по отношению к креатинину (q_e) в мг/г определяли по формуле:

$$q_e = (C_0 - C_e) \cdot 0,5 \quad (1)$$

Изотермы сорбции креатинина синтезированным MOF-808 в водных растворах при различных температурах приведены на Рис. 2. Установлено, что исследованный МОКП обладает сорбционной емкостью к креатинину в диапазоне 35-55 мг/г при C_e , равной 100-150 мкг/мл. Изотермы адсорбции креатинина при различных температурах соответствуют модели адсорбции Ленгмюра.

На основе полученных данных определены термодинамические характеристики сорбции [5]. Энтальпия и энтропия сорбции креатинина составили -14 ± 4 кДж/моль и 37 ± 7 Дж/моль·К, соответственно.

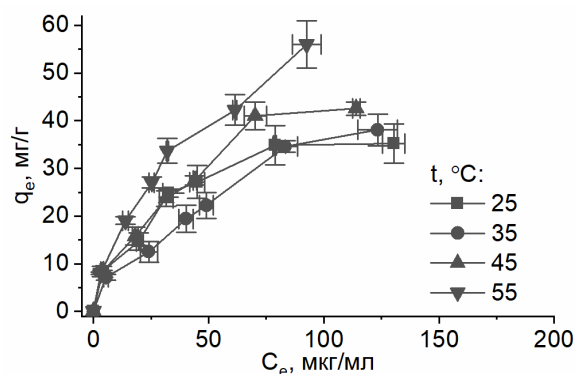


Рисунок 2 – Изотермы сорбции MOF-808 в водных растворах креатинина при различных температурах

Сравнение сорбционной емкости с традиционными сорбентами на основе активированного угля [6] показывает, что MOF-808 обладает сравнимыми характеристиками сорбции и является перспективным материалом для сорбции уремических токсинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Water stable metal-organic framework as adsorbent from aqueous solution: A mini-review / Y.-J. Lee [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2018. – Vol. 93, Water stable metal-organic framework as adsorbent from aqueous solution. – P. 176-183.
2. Himmelfarb, J. Wearable artificial kidney: problems, progress and prospects / J. Himmelfarb, B. Ratner // Nature Reviews Nephrology. – 2020, Wearable artificial kidney.
3. A Facile “Green” Route for Scalable Batch Production and Continuous Synthesis of Zirconium MOFs / H. Reinsch [et al.] // European Journal of Inorganic Chemistry. – 2016. – Vol. 2016, № 27. – P. 4490-4498.
4. Adams, W.S. New Method for the Determination of Creatinine in Urine by Ion Exchange Separation and Ultraviolet Spectrophotometry. / W.S. Adams, F.W. Davis, L.E. Hansen // Analytical Chemistry. – 1962. – Vol. 34, № 7. – P. 854-856.
5. Ghosal, P.S. Determination of thermodynamic parameters from Langmuir isotherm constant-revisited / P.S. Ghosal, A.K. Gupta // Journal of Molecular Liquids. – 2017. – Vol. 225. – P. 137-146.
6. Adsorption of creatinine on active carbons with nitric acid hydrothermal modification / Y. Cao [et al.] // Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers. – 2016. – Vol. 66. – P. 347-356.

УДК: 504.064.3

А.А. Шуба, доц., канд. хим. наук;
Т.А. Кучменко, зав. кафедрой, проф., д-р техн. наук;
Р.У. Умарханов, доц., канд. хим. наук
(ВГУИТ, г. Воронеж)

ОЦЕНКА АДДИТИВНОСТИ РАСЧЕТНЫХ ПАРАМЕТРОВ СЕНСОРОВ С ПОЛИКОМПОЗИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ ДЛЯ КОЛИЧЕСТВЕННОГО АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

При современном развитии технологических процессов для обеспечения высокой производительности работ необходима разработка новых устройств и подходов. Одним из перспективных направлений развития устройств для оценки показателей качества в биотехнологии, фармации, пищевом производстве является применение различных типов сенсоров и их массивов. Достаточно дешевыми, с высокой чувствительностью и быстрым временем отклика и регенерации являются пьезокварцевые газовые сенсоры. С их помощью можно быстро, неdestructивно получить информацию о качественном и количественном составе газовой фазы над пробой и по нему оценить свойства анализируемого объекта. При этом создание новых покрытий сенсоров является ключевым фактором, во многом определяющим аналитические характеристики сенсора. Традиционными аналитическими характеристиками пьезокварцевого сенсора являются максимальное изменение частоты его колебания за время сорбции, при использовании массива сенсоров они могут быть объединены в графические образы – «визуальные отпечатки», характеризующиеся определенной площадью ($S_{в.о.}$, Гц·с), которая отражает общее содержание легко летучих веществ в газовой фазе над пробой [1].

Ранее был предложен подход по созданию поликомпозиционных покрытий (ПКП) [2], который позволяет минимизировать число сенсоров для решения конкретной задачи и миниатюризировать приборы. Одной из задач при использовании поликомпозиционных покрытий является оценка полноты получаемой информации, сопоставимой с информативностью от массива сенсоров. На первом этапе для оценки полноты получаемой информации необходимо оценить аддитивность получаемых откликов или расчетных на их основе параметров. Цель данной работы – оценить аддитивность величины площади «визуального отпечатка» при анализе летучих соединений пьезосенсорами с поликомпозиционными покрытиями.

Для достижения цели выбран массив сенсоров с покрытиями различной природы: дициклогексан-18-краун-6 (ДЦГ-18-К-6), октилполиэтоксифенол (ТХ-100), полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), полидиэтиленгликоль сукцинат (ПДЭГС), полиэтиленгликоль адипинат (ПЭГА), полиоксиэтилен сорбитан-моноолеат (Tween) и сенсоры с поликомпозитными покрытиями на основе этих сорбентов (1/2): ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween, ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6. Поликомпозитные покрытия наносили на электроды пьезорезонатора в оптимальном по массе диапазоне для каждого сорбента с учетом геометрии области нанесения для получения максимального аналитического сигнала сенсора на основе ранее проведенных исследований [2]. В качестве тест-веществ для сорбции пьезосенсорами выбраны уксусная, изомасляная кислоты, триэтиламин.

Для количественной оценки суммарного содержания летучих веществ в газовой фазе над пробой используют площадь «визуального отпечатка», которая рассчитывается как сумма интегралов под выходными кривыми сигналов сенсоров за время сорбции. Так как площадь «визуального отпечатка» представляет интегральную характеристику микровзвешивания паров веществ чувствительным покрытием, то влияние массы сорбентов на эту величину значимо. Поэтому проверяли аддитивность получаемых значений площадей «визуальных отпечатков» с учетом массы сорбентов в поликомпозитном покрытии. В общем случае площадь «визуального отпечатка» при сорбции паров веществ на сенсорах с поликомпозитными покрытиями ($S_{в.о.,ПКП}$) будет определяться следующей формулой:

$$S_{в.о.,ПКП} = x_1 S_{в.о.,1} + x_2 S_{в.о.,2} + \dots + x_n S_{в.о.,n},$$

где x_1, x_2, x_n – отношение массы сорбента в поликомпозитном покрытии к массе соответствующего сорбента, для которого получена площадь $S_{в.о.,1}, S_{в.о.,2}, S_{в.о.,n}$ и т.д.

Проверку аддитивности проводили двумя способами, используя подходы [4]: по 3σ -критерию; по уравнениям зависимости $S_{в.о.,ПКП}$ от массы сорбентов поочередно.

По первому способу рассчитывали отклонение площади «визуального отпечатка» ($\Delta S_{в.о.}$) от аддитивной зависимости и сравнивали с критерием 3σ . При $(\Delta S_{в.о.}) > 3\sigma$ отклонение от аддитивности считали статистически значимым. Кроме того, рассчитывали относительное отклонение от аддитивности площади «визуального отпечатка» ($\delta S_{в.о.}$), если $\delta S_{в.о.} > 10\%$, то различия в аддитивности статистически значимы. Результаты проверки значимости отклонений от аддитивности по первому способу представлены в табл. 1.

Установлено, что отклонения значений площадей «визуальных отпечатков», полученных с помощью сенсоров с поликомпозиционными покрытиями, от аддитивности статистически значимы для сенсоров с покрытиями ДЦГ-18-К-6/ПЭГ-2000, ТХ-100/Tween только для изомасляной кислоты и триэтиламина соответственно. Это объясняется повышенным сродством сорбентов ДЦГ-18-К-6 и Tween к кислотам и аминам соответственно, и возможным взаимодействием пленки сорбента с парами тест-вещества. Поэтому количественную оценку данных классов веществ в газовой фазе над пробами с помощью этих покрытий можно проводить только с применением сложных математических алгоритмов, где могут быть исследованы неаддитивные зависимости.

Таблица 1 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью 3 σ -критерия (n=3, P=0,95)

Состав поли-покрытия (1/2)	Отношения масс сорбентов		$S_{во,1}$, Гц с	$S_{во,2}$, Гц с	$\sum S_{во,1+2}$, Гц с	$S_{во,пкп}$, Гц с	$\Delta S_{в.о.}$	3 σ	$\delta S_{в.о.}$	Значимость $\Delta S_{в.о.}$
	1	2								
ДЦГ-18-К-6/ ПЭГ-2000	0,55	0,37	440*	540	442	458	16	38	4	-
			342	432	348	471	123	150	35	+
ТХ-100/ Tween	0,78	0,72	322	1203	1117	964	153	210	14	+
			644	923	1166	1245	79	136	7	-
ПЭГА/ ПДЭГС	0,95	0,60	830	920	1340	1420	80	187	6	-
			710	1134	1213	1342	129	234	10	-

* – для каждого поликомпозиционного покрытия значимость оценена по результатам сорбции паров триэтиламина (разбавление в 100 раз, верхняя строка), изомасляной кислоты (нижняя строка).

Также для оценки отклонения от аддитивного влияния сорбентов в поликомпозиционном покрытии на площадь «визуального отпечатка» применили 2-й способ из [4]. Для этого исследовали сорбцию разбавленных в 1000 раз паров уксусной кислоты на индивидуальной пленке ПЭГА различных масс, потом на поликомпозиционных покрытиях ПЭГА/ПДЭГС, ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, при этом масса второго сорбента оставалась постоянной. Полученные данные по отклонению площади «визуального отпечатка» поликомпозиционного покрытия от аддитивности представлены в табл. 2. Значения площадей «визуальных отпечатков» для пленок ПДЭГС и ДЦГ-18-К-6 в парах уксусной кислоты равны 434 и 526 Гц с соответственно. Установлено, что статистически значимо отклоняются от аддитивности значения площадей «визуальных отпечатков» для поликомпозиционного покрытия ПЭГА/ДЦГ-18-К-6, что свидетельствует о возможном взаимодействии пленок сорбентов друг с другом или с парами сорбата.

Таблица 2 – Проверка значимости отклонений площади «визуального отпечатка» от аддитивной величины с помощью зависимостей от массы сорбента (n=3, P=0,95)

Масса сорбента в покрытии, мкг			S _{в.о.} , Гц с	Регрессионные коэффициенты		R ²
ПЭГА	ПДЭГС	ДЦГ-18-К-6		a	b	
5,6	-	-	690	395 ± 40	56 ± 19	0,98
7,5	-	-	853			
12,6	-	-	1102			
5,5	-	4,8	1123	-122 ± 43	236 ± 89	0,99
7,5	-	4,7	1722			
11,6	-	4,9	2603			
5,6	10,4	-	1305	618 ± 60	120 ± 65	0,99
10,2	9,8	-	1799			
13,1	10,7	-	2213			

Влияние ПДЭГС на сорбцию уксусной кислоты поликомпозитным покрытием аддитивно. При аддитивной сорбции паров веществ на поликомпозитных покрытиях возможна оценка относительного содержания веществ (ω, %) в газовой фазе методом простой нормировки с учетом кинетики сорбции веществ. Из проведенных исследований можно также сделать вывод, что поликомпозитные покрытия аддитивно сорбируют те вещества, для которых чувствительность микро-взвешивания на используемых сорбентах близка.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 22-76-10048).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кучменко Т.А. Применение метода пьезокварцевого микро-взвешивания в аналитической химии. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. технол. акад., 2001. 280 с.
2. Shuba, A.; Kuchmenko, T.; Umarkhanov, R. Piezoelectric Gas Sensors with Polycomposite Coatings in Biomedical Application. *Sensors* 2022, 22, 8529. <https://doi.org/10.3390/s22218529>.
3. Шуба А.А. Оценка состояния биопроб по результатам детектирования массивом пьезосенсоров легколетучих аминов различного строения и алифатических кислот. Дис... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. универ. инж. техн., 2013. 235 с.
4. Вершинин В.И., Цюпко Т.Г., Власова И.В. Выявление отклонений от аддитивности в спектрофотометрическом анализе неразделенных смесей // Методы и объекты химического анализа. – 2010. – Т. 5, № 4. – С. 226-234.

ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННЫХ ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ МОЛИБДАТА НАТРИЯ И ТЕТРАЭТОКСИСИЛАНА, НА ГАЛЬВАНИЧЕСКИ ОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ

Цель работы – поиск новых экологичных бесхромовых составов растворов для пассивации гальванически оцинкованной стали.

Пассивация гальванически оцинкованной стали проводится в настоящее время в растворах на основе соединений хрома. В связи с токсичностью соединений шестивалентного хрома, а также с растущими тенденциями по снижению содержания хрома в защитно-декоративных покрытиях на гальванически оцинкованных деталях ведется поиск бесхромовых растворов пассивации цинка. Соединения молибдена, ближайшего аналога хрома, рассматривались как альтернатива хроматам [1–3]. Однако защитные свойства молибдатных покрытий на порядок ниже хроматных. Традиционно пассивацию проводят в кислых растворах. С точки зрения защиты от коррозии предпочтительнее проводить финишную обработку оцинкованных деталей в щелочных растворах. Щелочные растворы пассивации оцинкованной стали не получили распространения на практике хотя изучались [4,5]. Растворы, использованные в этих работах, содержат кремнийорганические соединения. В данной работе для пассивации цинка использовались щелочные растворы с добавлением молибдата натрия и тетраэтоксисилана. Задачами работы было изучение зависимости защитных свойств получаемых конверсионных покрытий на гальванически оцинкованной стали от условий осаждения и от состава раствора (таблица 1).

Таблица 1 – Компоненты растворов и условия пассивации оцинкованной стали.

Компонент:	Содержание компонентов раствора, моль/л				
	№1	№2	№3	№4	№5
Na ₂ MoO ₄	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Na ₃ PO ₄	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Na ₂ SiO ₃	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Si(OC ₂ H ₅) ₄ (тетраэтоксисилан)	0,13	0,09	0,09	0,09	0,09
C ₅ H ₁₂ O (амиловый спирт)	-	-	-	0,18	0,18
pH	11,44	12	10	12	10
Условия:					
Температура пассивации, °С	20, 35, 45	20	20	20	20
Время пассивации, с	30 и 60	60	60	60	60

Гальванические цинковые покрытия наносили на образцы стали ст3 из слабокислого аммиакатного электролита цинкования с блескообразующими добавками Chemeta AC-45 при плотности тока $1,5 \text{ A/дм}^2$ в течение 15 мин (толщина покрытия – 6 мкм). Состав электролита цинкования: 120 г/л ZnCl_2 ; 190 г/л NH_4Cl ; 45 мл/л AC-45A; 4 мл/л AC-45B. Испытания защитных свойств покрытий проводились выдержкой в 3 %-ном растворе NaCl. Время выдержки составляло 7 суток. В качестве показателей коррозии использовали степень коррозии поверхности, а также содержание цинка в растворе. Содержание цинка определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Для оценки воспроизводимости определения показателей коррозии проводилось по 2 параллельных опыта.

Изучение влияния температуры и времени пассивации на защитные свойства покрытий проводилось для образцов, получаемых в растворе № 1. После выдержки в 3 %-ном NaCl в течение 1 сут (рис.1, а) степень коррозии составляла примерно 5-10 %. Наблюдается закономерное снижение коррозии с увеличением температуры и времени пассивации (рис. 1, а). Причем влияние времени пассивации более выражено. Были рассчитаны коэффициенты линейных уравнений регрессии, связывающих степень коррозии с температурой и временем пассивации (таблица 2). Воспроизводимость определения степени коррозии низкая, что отмечается большими значениями погрешностей (рис. 1) и малыми значениями критериев значимости (таблица 2).

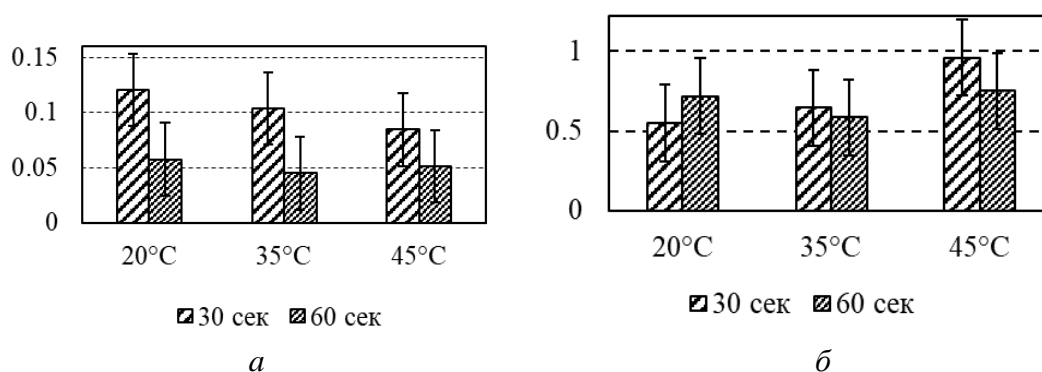


Рисунок 1 – Степень коррозионных поражений после 1 сут. (а) и 7 сут. (б) выдержки образцов в 3 %-ном NaCl

После 7 сут выдержки (рис. 1, б) степень коррозии составляла примерно 50-100 %. При этом выраженных закономерностей влияния температуры и времени пассивации на степень коррозии не наблюдается. Коэффициенты линейного уравнения регрессии имеют малые величины критериев значимости и большие допустимые уровни значимости (таблица 2).

Таблица 2 – Коэффициенты, критерии значимости и допустимые уровни значимости $\alpha_{\text{доп}}$ линейных уравнений регрессии, связывающих степень коррозии с факторами

Факторы	Показатели коррозии					
	Степень коррозии 1 сут			Степень коррозии 7 сут		
	коэф	критерий	$\alpha_{\text{доп}}$	коэф	критерий	$\alpha_{\text{доп}}$
Температура пассивации	$-8,6 \cdot 10^{-4}$	0,62	0,56	$8,1 \cdot 10^{-3}$	0,57	0,59
Время пассивации	$-1,7 \cdot 10^{-3}$	1,83	0,12	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	0,12	0,91

Средняя скорость коррозии K цинка, определенная по измерениям содержания цинка в 3 % NaCl после 7 сут выдержки, представлена на рис. 2. Аномально высокая скорость коррозии для образцов с конверсионными покрытиями, полученными при 45°C и времени пассивации 30 с может быть связана с плохо оцинкованной сталью для данных образцов. Можно отметить закономерное снижение скорости коррозии цинка при увеличении времени пассивации. Температура пассивации практически не влияет на скорость коррозии цинка.

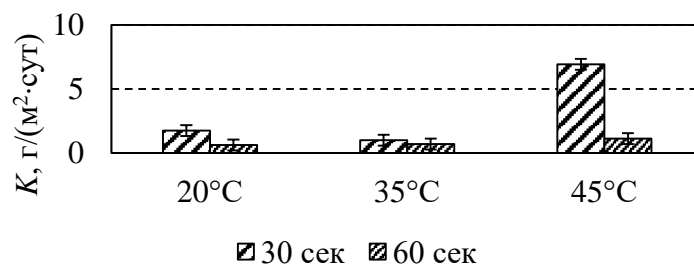


Рисунок 2 – Скорость коррозии цинка после 7 сут. выдержки в 3 %-ном NaCl

Влияние состава раствора пассивации на степень коррозии цинка показано на рис. 3. Степень коррозии поверхности после 7 сут испытаний в 3 % NaCl составляет примерно 50 – 100 %. При этом более низкая степень коррозии отмечается в растворах № 2 и № 5. Данные растворы имеют более высокое значение pH. Значит с возрастанием pH раствора пассивации защитные свойства получаемых конверсионных покрытий увеличиваются. Добавление амилового спирта в раствор пассивации практически не влияет на защитные свойства, получаемых конверсионных покрытий.

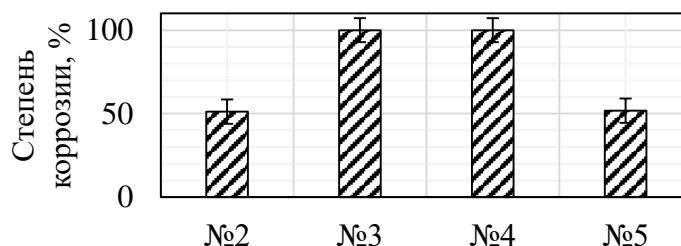


Рисунок 3 – Степень коррозионных поражений после 7 сут. выдержки образцов в 3 %-ном NaCl для покрытий, полученных в растворах №№ 2-5 (таблица 1)

Таким образом, в работе получены конверсионные покрытия на образцах оцинкованной стали из щелочных растворов, содержащих молибдат натрия и тетраэтоксисилан. Коррозионная стойкость покрытий исследована после выдержки образцов в 3 % NaCl в течение 7 суток. Показатели коррозии цинка определены по содержанию цинка в растворе после испытаний и по внешнему виду покрытий. Содержание цинка в растворе определяли методом инверсионной вольтамперометрии, степень коррозионных поражений поверхности определялась обработкой изображений поверхности образцов после испытаний. Установлено, что с увеличением времени пассивации и температуры пассивации степень коррозии закономерно уменьшается после 1 сут испытаний в 3 % NaCl. Скорость коррозии цинка, определенная по измерениям содержания цинка, уменьшается с увеличением времени пассивации и практически не зависит от температуры пассивации. Защитные свойства конверсионных покрытий возрастают с увеличением pH раствора пассивации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Akulich N., Ivanova N., Zharskii I., Jönsson-Niedziółka M. Surface and Interface Analysis. 2018. Vol. 50, № 12–13. С. 1310–1318.
2. Wilcox G. D., Gabe D. R. Metal Finish. 1988. Vol. 86, № 9. – С. 71–74.
3. Tang P. T., BechNielsen G., Moller P. Transactions of the Institute of Metal Finishing. 1997. Vol. 75, № 4. С. 144–148.
4. Kaneko R., Matsuda T., Matsuzaki A., Oshima Y. t: pat. 9187829B2. JP, 2015. С. 11.
5. Song Y. K., Mansfeld F. Corrosion Science. 2006. Vol. 48, № 1. С. 154–164.

О.А. Маляревич, асп.; В.В. Яскельчик, ассист;
 А.А. Черник, доц., канд. хим. наук;
 А.В. Жук, студ. (БГТУ, Минск)

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПОРОШКОВ МЕДИ

Современное производство развивается в направлении создания малоотходных и безотходных технологий. Постепенно расширяются области применения порошковой металлургии. В данной сфере используются всевозможные металлические порошки, которые хороши своей высокой текучестью, а благодаря структуре и податливости прессованию, способны принимать сложную форму [1].

Порошки меди используются в производстве фильтров, деталей машин методом спекания, для нанесения износостойких, антифрикционных, коррозионностойких и противозадирных покрытий, для восстановления и упрочнения деталей машин горно-металлургической промышленности, автомобильного, трамвайно-троллейбусного и судового транспорта, энергетического и нефтегазового оборудования [2].

Наиболее часто для получения медных порошков используют кислотные электролиты. Поэтому в данной работе исследования проводили в электролитах, содержащих $130 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$, с варьированием содержания Cu^{2+} , г/дм^3 : 5,1; 7,7; 10,2; 12,8; 15,3. Анализировалось влияние технологических параметров на свойства и характеристики медных порошков (рисунок 1).

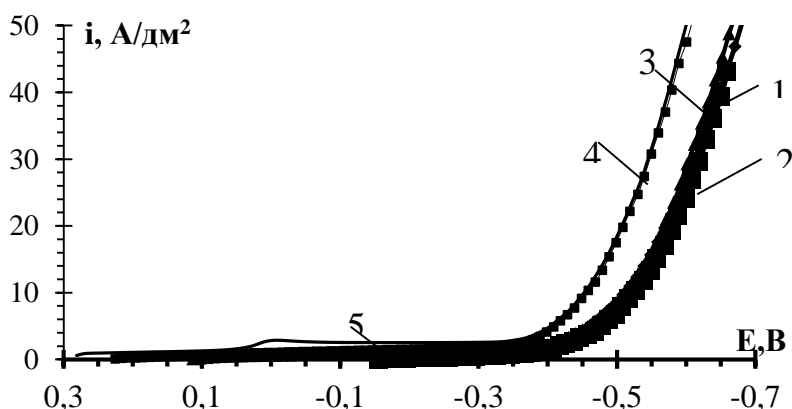
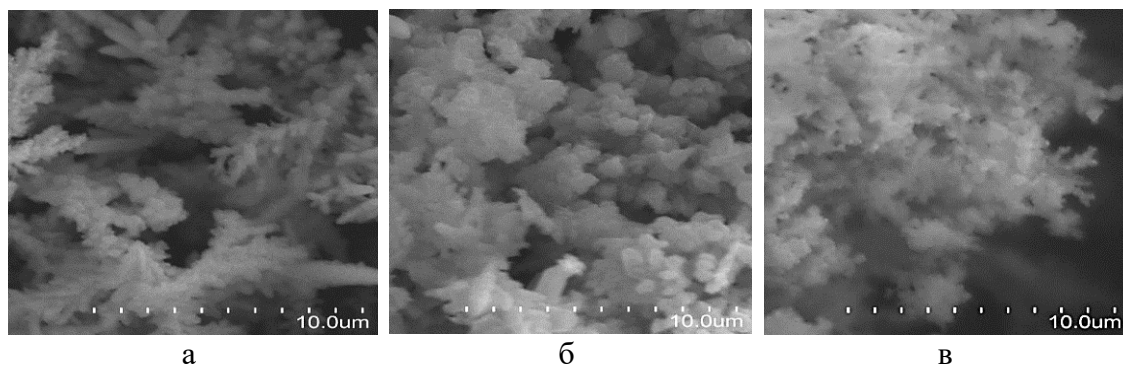


Рисунок 1 – Зависимость потенциала электрода от силы тока при различных концентрациях электролитов (катодные поляризационные кривые)
 1 – $5,1 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$; 2 – $7,7 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$; 3 – $10,2 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$; 4 – $12,8 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$;
 5 – $15,3 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$

Анализ катодных поляризационных кривых показывает, что повышение концентрации ионов меди в исследуемых растворах приводит

к снижению концентрационной поляризации электродов. При этом поляризационные кривые смещаются в электроположительную область на 100 мВ. Это наиболее характерно для растворов с концентрацией 12,5 – 15,3 г/дм³ Cu²⁺ (рисунок 1, кр. 4–5). Также вследствие снижения диффузионных ограничений при повышении концентрации Cu²⁺ наблюдалось увеличение плотности диффузионного тока с 0,35 до 2,5 А/дм². Снижение диффузионных ограничений могло приводить к образованию более крупных частиц порошка меди. Понижение концентрации Cu²⁺ до 5,1 г/дм³ приводит к увеличению поляризации электродов, и соответственно, к увеличению вероятности образования новых зародышей и снижению размеров частиц получаемых порошков меди (рисунок 1, кр. 1–3). В результате образуются отдельные, не связанные друг с другом группы кристаллов в виде дендритов, которые растут в направлении силовых линий электрического поля, т. е. перпендикулярно к поверхности электродов.

Порошки меди, полученные при плотности тока 20 А/дм² из сернокислого электролита меднения с концентрацией 5,1 г/дм³ Cu²⁺ и 130 г/дм³ H₂SO₄ (рисунок 2а) имели структуру дендритов с размерами зерен микрокристаллов от 0,1 до 0,6 мкм. При плотности тока 20 А/дм² и концентрации 10,2 г/дм³ Cu²⁺ и 130 г/дм³ H₂SO₄ дендритов порошков меди не наблюдалось, но можно было выделить обособленные частицы порошков с размерами от 0,4 до 1,75 мкм (рисунок 2б).



**Рисунок 2 – Микрофотографии порошков меди при плотности тока 20 А/дм²:
а – 5,1 г/дм³ Cu²⁺, б – 10,2 г/дм³ Cu²⁺, в – 15,3 г/дм³ Cu²⁺.
Концентрация H₂SO₄ – 130 г/дм³**

На рисунке 2в представлена микрофотография порошка меди, полученного при плотности тока 20 А/дм² концентрации 15,3 г/дм³ Cu²⁺ и 130 г/дм³ H₂SO₄, из которых видно, что частицы меди связаны между собой. Поэтому возникла необходимость повышения рабочих плотностей тока (рисунок 3).

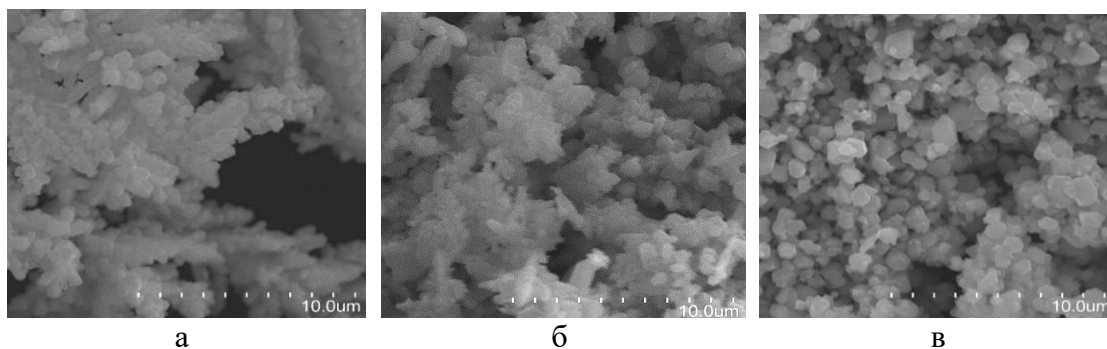


Рисунок 3 – Микрофотографии порошков меди, полученных при концентрации $10,2 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$, $130 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ и плотностях тока: а – 14 А/дм^2 , б – 20 А/дм^2 , в – 25 А/дм^2

Как следует из серии микроскопических исследований (рисунок 3), что повышение плотности тока с 14 до 25 А/дм^2 приводило к уменьшению дендритообразования и увеличению дисперсности частиц порошка меди.

В ходе исследования было установлено, что наибольшей дисперсностью ($0,2 - 1,4 \text{ мкм}$) обладает порошок меди, полученный в электролите состава $10,2 \text{ г/дм}^3 \text{ Cu}^{2+}$ и $130 \text{ г/дм}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ по достижении плотности тока 25 А/дм^2 . Такого рода закономерность подтверждается теоретическими данными и поляризационными измерениями, представленными на рисунке 1.

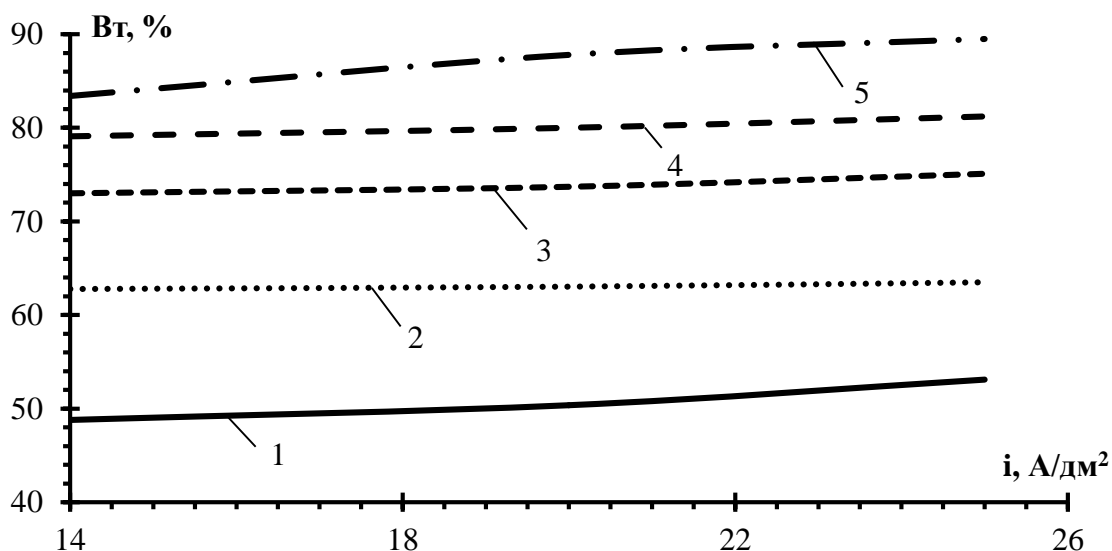


Рисунок 4 – Зависимость выхода по току от плотности тока порошка меди при H_2SO_4 130 г/дм^3 и концентрации Cu^{2+} , г/дм^3 : 1 – $5,1$; 2 – $7,7$; 3 – $10,2$; 4 – $12,8$; 5 – $15,3$

Установлено, что повышение плотности тока с 14 до 25 А/дм² в независимости от электролита не приводит к значительным изменениям выхода по току. Так при плотности тока 14 А/дм² в растворе с концентрацией Cu²⁺ 15,3 г/дм³ выход по току составил 84%, а при 25 А/дм² – 89,5%. Увеличение выхода по току с повышением концентрации связано со снижением диффузионных ограничений и облегчением подвода разряжающихся ионов меди к поверхности, где протекает электролитическое получение порошка меди. Увеличение концентрации электролита от 5,1 до 15,3 г/дм³ приводит к увеличению выхода по току в среднем с 50% до 86%.

Таким образом, варьируя концентрацию, плотность тока можно получить порошки меди различной дисперсности и гранулометрического состава. Повышение концентрации электролита способствует получению крупнодисперсных порошков меди (до 1,7 мкм), а при понижении концентрации наблюдается образование высокодисперсных порошков (0,2–0,4 мкм) с выходом по току, достигающим 52%.

ЛИТЕРАТУРА

1. Основы порошковой металлургии / И.М. Федорченко, Р.А. Андриевский; Акад. наук УССР. Ин-т металлокерамики и спец. сплавов. – Киев, 1961. – 420 с.
2. Научные основы порошковой металлургии и металлургии волокна/ М.Ю. Бальшин. – М.: Металлургия, 1972. – 336 с.

УДК 541.124:542.952.6:547.313

В.П. Боуфал, инж.; М.А. Патенко, студ.;
А.В. Пянко, ассист.; А.А. Черник, доц.
(БГТУ, г.Минск)

СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СПЛАВА НИКЕЛЬ-ЖЕЛЕЗО

В последнее время возникла необходимость в покрытиях, обладающих высокой коррозионной стойкостью в специфических условиях эксплуатации, высокой электропроводностью и многими другими свойствами. Для этой цели вместо чистых металлов применяют сплавы из двух и более компонентов. Сплав никель – железо находит широкое применение благодаря совокупности уникальных физико-механических и химических свойств, таких как: повышенная механическая прочность, устойчивость к воздействию высоких температур, высокая магнитная проницаемость, коррозионная стойкость, пластичность.

Магнитные, механические и химические свойства сплавов Ni-Fe определяются рядом факторов, включающих металлургическую структуру и состав сплава. Эти параметры зависят от условий проведения процесса, таких как химический состав ванны, pH, плотность тока и температура.

Для электрохимического осаждения сплава никель-железо применяют в основном хлоридные, сульфатные электролиты, сульфатно-хлоридные электролиты с различными добавками. В данной работе использовался сульфатный электролит со следующими добавками: сахарина и лаурилсульфата натрия. С целью повышения коррозионной стойкости и микротвердости сплава никель-железо в состав электролита вводили $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiSi}_2$.

На рисунке 1 представлены поляризационные кривые осаждения сплава никель-железо и композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂ на его основе при температуре 35°C.

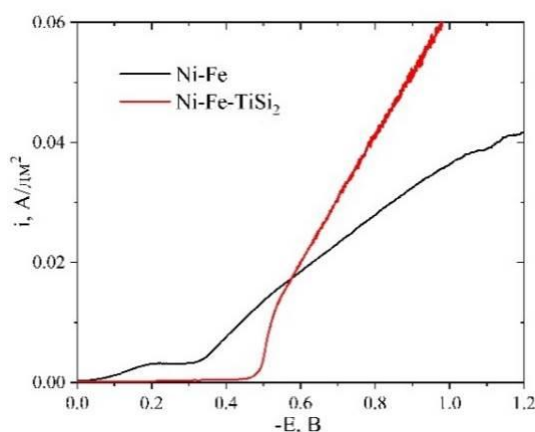


Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые Ni-Fe и композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂ (T=35°C)

Как следует из рисунка 1, при введении силицида титана в электролит осаждения сплава никель-железо происходит смещение потенциала осаждения в более электроотрицательную сторону на 0,4 В.

Изучено влияние температуры осаждения композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂ на микротвердость покрытий (рисунок 2).

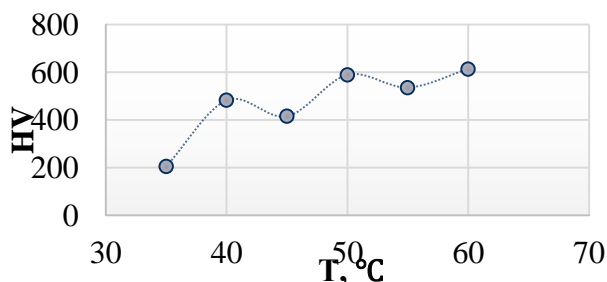


Рисунок 2 – Графическая зависимость микротвердости от температуры процесса осаждения Ni-Fe-TiSi₂ при i=8 А/дм²

Установлено, что при повышении температуры осаждения композиционного покрытия на основе сплава никель-железо происходит значительное увеличение микротвердости покрытия. Для композиционного электрохимического покрытия Ni-Fe-TiSi₂, осажденного при температурах выше 50°C, микротвердость достигает значений порядка 590 HV (рисунок 2).

Потенциал начала коррозии КЭП в 3% растворе NaCl составляет –0,03 В, а плотность тока коррозии – $6,6 \cdot 10^{-6}$ А/дм².

Таким образом, изучено влияние TiSi₂ на ход катодных поляризационных кривых процесса осаждения сплава Ni-Fe и композиционного электрохимического покрытия на его основе. Установлено, что композиционные электрохимические покрытия Ni-Fe-TiSi₂ обладают высокими значениями микротвердости и являются коррозионностойкими покрытиями.

ЛИТЕРАТУРА

1. Electrochemical deposition and characterization of Ni-Fe coatings as electrocatalytic materials for alkaline water electrolysis/ R. Solmaz [et al.] // *Electrochim Acta* – 2009. – Vol. 54. – P. 3726–34.
2. Effect of carbon content on Ni-Fe-C electrodes for hydrogen evolution reaction in seawater. *Int J Hydrogen Energy* / LJ Song, [et al.] // *Electrochim Acta* – 2010. – Vol. 35. – P. 1006–6.
3. Spectroscopic characterization of mixed Fe-Ni oxide electrocatalysts for the oxygen evolution reaction in alkaline electrolytes / J Landon [et al.] // *ACS Catal* – 2012. – Vol. 2. – P. 1793.

УДК 541.136

О.В. Завидов, асп.; И.Д. Иванов, бакалавр;
Д.В. Ежов, бакалавр; В.В. Климов, доц., канд. хим. наук;
А.Н. Гайдадин, доц., канд. тех. наук (ВолГТУ, г. Волгоград)

ИЗУЧЕНИЕ СОВМЕСТИМОСТИ ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА И СОПОЛИМЕРА БУТАДИЕНА С АКРИЛОНИТРИЛОМ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ ДЛЯ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Одна из основных проблем существующих литий-ионных аккумуляторов связана с использованием жидких органических раствори-

телей в составе электролита [1]. В настоящее время актуальным направлением является создание твердых полимерных электролитов. Однако при комнатной температуре ионная проводимость полимерных электролитов не высока [2]. Существует несколько способов повысить ионную проводимость твердых полимерных электролитов (ТПЭ): создание композиций с добавлением пластификаторов, ионных жидкостей, оксидов металлов и смешение двух и более полимеров. В случае использования в качестве полимерной матрицы смеси нескольких полимеров можно сделать предположение, что на границе раздела фаз возможно образование областей с повышенной концентрацией соли, обеспечивающих увеличение проводимости. В работе представлены результаты расчётов совместимости полимерной смеси поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом для дальнейшего использования в качестве матрицы в ТПЭ. Совместимость полимеров является одним из основных параметров, определяющих формирование равномерной по составу композиции и качественной плёнки [3, 4].

Расчет совместимости полимеров (структурные формулы представлены на рис. 1.) проводили по методу Аскадского [4] по разности величин параметров растворимости ПВДФ и БНАК, рассчитанных по формуле (1):

$$\delta^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta E_i^*}{N_A \cdot \sum \Delta V_i}, \quad (1)$$

где, ΔE_i^* – вклад каждого атома и типа межмолекулярного взаимодействия в энергию когезии, N_A – число Авогадро, ΔV_i – Ван-дер-Ваальсовы объемы атомов i -го вида. Поскольку величина разности растворимостей (составляет $1,35 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$) менее $2 \text{ (кал/см}^3)^{0,5}$ можно сделать вывод о совместимости данной полимерной пары.

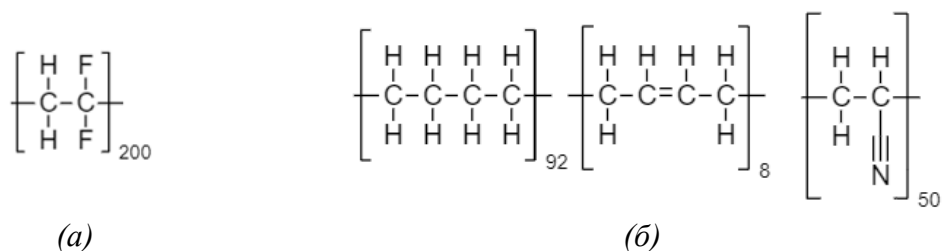


Рисунок 1 – Структурные формулы, взятые для расчёта (а) ПВДФ и (б) БНАК

Важным параметром для получения твердых полимерных электролитов является получение однородной фазы при смешении в области между температурами стеклования и деструкции. Оценку данного параметра проводили по значениям энергии Гиббса, рассчитанной по формуле (2):

$$\Delta G_{\text{см}} = RT \left(\frac{\varphi_1 \cdot \ln \varphi_1}{v_1 \cdot x_1} + \frac{\varphi_2 \cdot \ln \varphi_2}{v_2 \cdot x_2} \right) + (\delta_1 - \delta_2)^2 \varphi_1 \cdot \varphi_2, \quad (2)$$

где, R – универсальная газовая постоянная, T – температура смеси, v_1 и v_2 – молярные объёмы м³/моль, x_1 и x_2 – степени полимеризации, δ_1 и δ_2 – параметры растворимости, (Дж/см³)^{0,5}, φ_1 и φ_2 – объёмные доли полимеров в смеси.

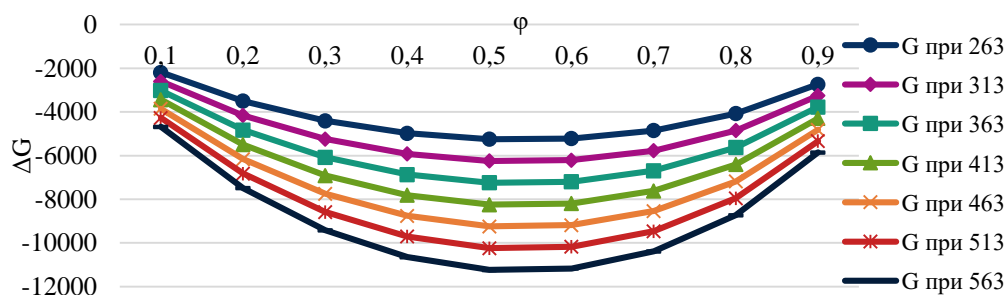


Рисунок 2 – Изменение энергии Гиббса от соотношения полимеров при различных температурах

Из рисунка 2 видно, что для всех составов в температурном интервале от минус 20 до 300 град. С изменение термодинамического потенциала системы отрицательно. Это позволяет сделать вывод, что данные полимеры совместимы, при этом для смеси с соотношением полимеров 1:1 наблюдается наименьшее значение энергии Гиббса.

Таким образом в результате расчета совместимости показано, что полимерная смесь на основе поливинилиденфторида и сополимера бутадиена с акрилонитрилом является совместимой. Ожидается образование двух фаз полимеров с межфазной границей, состоящей из полимерной смеси и обеспечивающей формирование областей с повышенной концентрацией вводимого наполнителя или соли лития, что может обеспечить более высокую проводимость твердых полимерных электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mindemark J. et al. Beyond PEO—Alternative host materials for Li + -conducting solid polymer electrolytes // *Progress in Polymer Science*. 2018. Vol. 81. – P.114–143.
2. Ngai K.S. et al. A review of polymer electrolytes: fundamental, approaches and applications // *Ionics*. 2016. Vol. 22, № 8. P. 1259–1279.
3. Кулезнев, В. Н. Смеси и сплавы полимеров [Электронный ресурс] : конспект лекций / В. Н. Кулезнев. – СПб : НОТ, 2013. – 216 с.
4. Аскадский, А. А. Введение в физико-химию полимеров [Текст] / А. А. Аскадский, А. Р. Хохлов. – М. : Научный мир, 2009. – 380 с.

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ D-ЭЛЕМЕНТОВ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ ОТХОДОВ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

Одним из главных сырьевых компонентов практически любого лакокрасочного материала является пигмент. От методов получения и качества пигментов зависят многие свойства лакокрасочных материалов и покрытий. Многие неорганические пигменты позволяют обеспечивать лакокрасочным покрытиям высокую химическую и коррозионную стойкость. При этом на стальной поверхности образуются стабильные, прочно удерживаемые комплексные ингибиторы коррозии.

В работе проведено изучение защитных антикоррозионных свойств стали, покрытой лакокрасочными материалами (ЛКМ), содержащих в качестве пигментов частицы металлического цинка (3–15 мкм), оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$ и пигменты на основе других d-элементов.

Эффективность лакокрасочных покрытий в настоящее время оценивается как комплекс функциональных (противокоррозионных, декоративных, износостойких и пр.), экономических и экологических показателей. В наибольшей степени современным требованиям по универсальности применения, низкой токсичности, невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты, противокоррозионное действие которых обусловлено способностью фосфатов к комплексообразованию и формированию на поверхности металлического субстрата пленок, пассивирующих коррозию. Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов, кроме того, позволяет расширить спектр окраски используемых лакокрасочных материалов.

Пигменты оксид цинка и фосфат цинка получены из отработанных гальванических растворов цинкования. Частицы металлического цинка, получали из отхода процесса горячего цинкования стали, выделением фракции с размером частиц 3–15 мкм.

Комбинированные цинксодержащие покрытия—эффективная возможность увеличения срока эксплуатации металлических изделий. Сущность технологии предложенного нами комбинированного цинксодержащего покрытия заключается в нанесении на защищаемую поверхность слоя лакокрасочного покрытия содержащего частицы металлического цинка (3–15 мкм), оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$.

В цинкнаполненных лакокрасочных покрытиях защита от коррозии металла-подложки осуществляется по двум механизмам: барьерному и электрохимическому. Причем электрохимический механизм защиты превалирует в начале коррозионного процесса, а затем включается барьерный механизм защиты. Под барьерным механизмом защиты подразумевается образование продуктов коррозии цинка, которые экранируют подложку от проникновения коррозионных реагентов. Максимальная протекторная защита достигается за счет формирования электропроводящих контактов между самими цинковыми частицами и сталью, поэтому в современных цинкнаполненных грунтовках содержание цинка в сухой пленке достигает 95 %. Но такие покрытия обладают слабыми физико-механическими характеристиками вследствие высокого содержания цинка, а также такие покрытия отнюдь не дешевые, так как цинк-дорогостоящий металл. Введенные в состав лакокрасочных покрытий частицы цинка подавляют катодный процесс восстановления деполяризатора и ингибирует анодное растворение цинка [1].

Введение пигментов (оксид цинка ZnO и фосфат цинка $Zn_3(PO_4)_2$) в лакокрасочные материалы (ЛКМ) снижает потребление мелкодисперсной цинковой пыли и является основным методом регулирования не только декоративных свойств покрытий (цвета, укрывистости), но также других важнейших свойств композиционных материалов – деформационно-прочностных, изолирующих, противокоррозионных, адгезионной прочности и др. [2]. Анतिकоррозионное действие пигментов в лакокрасочных покрытиях объясняется их влиянием на изолирующие свойства пленки, а также замедлением процесса растворения металлического субстрата в результате воздействия веществ, экстрагируемых водой из пигментированной лакокрасочной пленки [3]

Пигменты с электрохимическим защитным действием пассивируют поверхность металла. Пигменты, предотвращающие коррозию железа с образованием защитных пленок (например, фосфаты), считаются активными в анодной области металлической поверхности (анодная защита). Пигменты, которые предотвращают образование ржавчины благодаря высокому окислительному потенциалу, считаются активными в катодной области (катодная защита). Такие пигменты называют ингибиторами анодных или катодных процессов.

Активные антикоррозионные пигменты ингибируют одну или обе электрохимические реакции (анодную и катодную), происходящие между подложкой и грунтовочным покрытием. Вода, которая диффундирует в пленкообразователь, растворяет часть пигмента (например, фосфата) и транспортирует их к поверхности, где они реагируют и

останавливают коррозию. В результате оксидная пленка, уже присутствующая на металле, усиливается и иногда модифицируется. Любые повреждения покрытия устраняются с помощью активного вещества. Ингибирование с помощью защитной пленки – наиболее важный способ действия антикоррозионного пигмента [5].

Фосфатные пигменты. Из фосфатных пигментов наиболее важным является фосфат цинка формулы $Zn_3(PO_4)_2 \cdot xH_2O$, где $x=2-4$.

Фосфат цинка в отличие от большинства антикоррозионных фосфатных пигментов имеет пластинчатые частицы и обладает электрохимическим защитным действием, что позволяет ему одновременно с функцией ингибитора коррозии обеспечивать защиту металла за счет барьерного механизма.

Для проведения весовых испытаний из пластин стали Ст3 толщиной 1,5 мм были получены образцы (20x20 мм), которые полностью покрывались цинксодержащими красками (торцы также закрашивались). В качестве связующего использовали пентафталевый лак, содержащий 30 % цинковой пыли, оксида цинка 10 % и фосфата цинка 10 %. Скорость коррозии образцов стали покрытых цинксодержащими составами определяли весовым методом [4].

Образцы, покрытые цинксодержащими составами, промывались дистиллированной водой, обезжиривались в ацетоне и спирте, вновь промывались водой, высушивались потоком теплого воздуха, выдерживались в эксикаторе при комнатной температуре в течении 1 часа и взвешивались на аналитических весах с точностью до 0,0001 г. Хранение в эксикаторе проводилось с целью уменьшения возможного окисления цинка в составе красок в атмосфере воздуха.

На воздухе цинк окисляется, покрываясь тонкой, но прочной пленкой оксида или основного карбоната цинка. Эта пленка защищает цинк в составе красок от дальнейшего окисления и обуславливает высокую коррозионную стойкость покрытия. В противоположность этому ржавчина, например, не образует сплошной пленки на поверхности железа и между отдельными кристаллами гидратированного оксида трехвалентного железа, имеются большие просветы, наличием которых и объясняется склонность железа к прогрессирующей коррозии.

Для данного цинксодержащего состава готовилось по три образца, которые помещались в заполненную раствором хлорида натрия ванну, закрываемую крышкой с отверстиями (не используемые отверстия закрывали пробками) для закрепления образцов, что позволяло уменьшить испарение воды из раствора. Исследуемые образцы крепили в держателях и помещали в 3 % раствор NaCl таким образом, чтобы площадь погружения образцов в раствор оставалась постоянной

20x20 см² с каждой стороны. Одновременно в ванну можно было поместить до 10 электродов, покрытых лакокрасочными цинксодержащими составами. Испытания проводили при комнатной температуре. За коррозией поверхности наблюдали визуально, периодически доставая отдельные образцы из раствора и осматривая их, если заметных изменений не наблюдалось, образцы возвращали в раствор.

Образцы с заметными изменениями поверхности извлекали из ванны промывали ~1 мин в проточной водопроводной воде и затем ополаскивались в дистиллированной воде в течение ~15–20 сек. Удаление рыхлых продуктов коррозии цинка с поверхности проводили сразу же после испытаний, т.к. при нахождении их на поверхности коррозионный процесс продолжается. Использовали механических способ очистки поверхности протиркой ветошью и мягкой кисточкой. Далее образцы ополаскивались дистиллированной водой и сушились на воздухе в течение ~2 часов. Затем проводилось взвешивание образцов на аналитических весах Ohaus PA213C с точностью до 0,001 г. Удаление плотных продуктов коррозии цинка осуществлялось химическим методом путем травления образцов в растворе хлорида аммония NH₄Cl 100 г/дм³ при температуре 70 °С (ГОСТ 9.907-2007). Для более точного определения потери массы образцов проводилось три последовательных травления в течение 2 мин. После каждого травления образцы промывались в проточной воде ~2 мин, ополаскивались в дистиллированной воде, сушились 4 часа на воздухе и взвешивались.

Весовой показатель коррозии (г/м²·ч) рассчитывали по формуле:

$$K_m = (m - m_0) / S \cdot \tau,$$

где m_0 – масса образца до коррозии, г; m – конечная масса испытуемого образца, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время испытания, ч.

Весовой показатель коррозии связан с плотностью тока коррозии металла соотношением

$$i = \frac{K_m}{q} = \frac{K_m \cdot Z \cdot F}{\nu \cdot M},$$

где i – плотность тока коррозии, А/м²; q – электрохимический эквивалент металла, г/А·ч; Z – число электронов, моль; F – число Фарадея, $F = 26,8$ А·ч/моль (96500 Кл/моль); ν – число моль, моль; M – молярная масса металла, г/моль.

Экспериментальные данные по исследованию коррозионной стойкости представлены в таблице 1, температура 21±1 °С.

Таблица 1 – Коррозионная стойкость образцов покрытых цинксодержащими составами в 3 % растворе NaCl

Номер образца	Масса образца			Время опыта τ , ч	Средний массовый показатель коррозии K_m , г/(м ² ·ч)
	До коррозии m_0 , г	После удаления продуктов коррозии m_1 , г	Потеря массы цинка Δm , г		
01	6,1858	6,0627	0,01231	24,58	0,615
02	6,0256	6,0110	0,0146		0,666
03	6,0035	5,9995	0,0040		0,182

Весовые показатели коррозии K_m , рассчитанные по результатам коррозионных испытаний цинкнаполненной краски на основе пентафталевого полимера, имели разные значения. Полученные результаты на выбранном связующем и составе использовались для расчета плотности тока коррозии, глубинного показателя коррозии.

Данные расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Коррозионная стойкость образцов, покрытых цинксодержащими составами на основе пентафтала в 3 % растворе NaCl (разные партии)

Номер образца	Время коррозии τ , ч	Потеря массы цинка Δm , г	Площадь коррозии, S, м ²	Средний массовый показатель коррозии K_m , г/(м ² ·ч)	Глубинный показатель коррозии, П мм/год	Плотность тока коррозии, А/м ²
1	52	0,0066	0,0008	0,1586	0,195	0,1301
2	52	0,0088	0,0008	0,2115	0,260	0,1735
3	52	0,0307	0,0008	0,7380	0,907	0,6054

Глубинный показатель коррозии П (мм/год) рассчитывали по формуле:

$$P = 8,76 K_m / \rho,$$

где ρ – плотность цинка, г/см³; 8,76 – коэффициент, учитывающий перевод единиц измерения.

Приведенные в таблице 2 результаты показывают значительные отличия по величинам весового и глубинного показателей коррозии для образцов. Для выяснения причин отличий будут предприняты дальнейшие исследования электрохимическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Хорошилов А.В., Флорианович Г.М. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.

2. Дринберг, А.С. Антикоррозионные грунтовки / А.С. Дринберг, Э.Ф. Ицко, Т.В. Калининская. – СПб. : НИПРОИНС ЛКМ и П с ОП, 2006. – 168 с.

3. Ермилов, П.И. Пигменты и пигментированные лакокрасочные материалы: учебное пособие для вузов / П.И. Ермилов, Е.А. Индейкин, И.А. Толмачев. – Л. : Химия, 1987. – 200 с.

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

5. Розенфельд, И. Л. Антикоррозионные грунтовки и ингибированные лакокрасочные покрытия / И.Л. Розенфельд, Ф.И. Рубинштейн. – М. : Химия, 1980. – 200 с.

УДК 681.5

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н.М. Олиферович, ст. преп.;
Е.В. Дубиковская, студ.; С.А. Журавкова, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ПРАКТИКА ПОСТРОЕНИЯ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ БИОФЕРМЕНТАТОРАМИ

Биоферментаторы – это установки для формирования условий протекания биологических реакций. Чаще всего под этим термином понимают установки для производства биологического продукта определенных свойств. Наиболее распространенным продуктом на выходе биоферментаторов является компост. С понятием компостирования существуют так же проблемы определения. Например, в литературе можно встретить такой вариант: компостирование – это биологическое разложение и стабилизация органических субстратов в условиях, позволяющих создать термофильные температуры в результате биологически произведенного тепла, с получением конечного продукта, который является стабильным, свободным от патогенов и семян растений и может быть с пользой применен для земли. Таким образом, компостирование представляет собой форму переработки отходов, при которой за счет обеспечения требуемой температуры, влажности и кислорода происходят термофильные процессы. Хотя поддержание термофильных температур является основным механизмом инактивации патогенов и разрушения семян, однако существуют и другие факторы, влияющие на успешность прохождения биологических процессов.

Несмотря на то, что данная тема сильно зазвучала и начала усиленно изучаться в последнее время, применения биоферментаторов началось уже давно, поскольку биологические отходы всегда сопровождали жизнь человека. В тоже время, развитие систем управлением

процессом компостирования получило новый толчок в последнее время. Биологические процессы всегда характеризуются трудностью управления. В немалой степени это является следствием того, что биологические свойства продукции не определяются техническими средствами измерения в реальном времени. Немаловажным является тот факт, что биологические технологические процессы редко строятся по непрерывной схеме. В тоже время, длительность одного цикла промышленного процесса компостирования может длиться больше месяца, но в зависимости от условий может быть и короче. Кроме того, в литературе можно встретить большое множество подходов к проведению процесса компостирования, конструкциям биоферментаторов, к сырью, что накладывает отпечатки на формирование алгоритма управления. Биологические процессы характеризуются «памятью», когда кинетика на начальной стадии влияет на то, что будет происходить в конце. Они плохо масштабируются.

С точки зрения автоматизации, данный объект является с одной стороны стохастическим, с другой стороны с переменными параметрами. В том же процессе компостирования выделяют несколько стадий, оптимальность проведения которых определяется разными значениями физических параметров.

Температура. Компостирование представляет собой биоокислительный процесс микробного разложения смешанного органического вещества. Этот экзотермический процесс производит относительно большое количество энергии. Только 40–50 % этой энергии могут быть использованы микроорганизмами для полезного синтеза; оставшаяся часть энергии должна быть отведена, иначе может произойти уничтожение полезной микрофлоры. В тоже время, эффективный запуск биологических процессов существенно влияет на длительность всей операции и результат. Однако в процессе компостирования не следует полностью исключать термофильную фазу, поскольку она является наиболее важной фазой снижения болезнетворных агентов. Кроме того, термофильная фаза должна сохраняться в начале процесса, когда наличие легкоразлагаемых молекул позволяет достичь температуры 70 °С. В системах с принудительной аэрацией доминирующим механизмом отвода тепла является испарительное охлаждение, на которое приходится 80 – 90 % теплоотвода. Часть тепла, образующаяся при компостировании в закрытом реакторе, может быть восстановлена и преобразована тепловым насосом для производства горячей воды как для бытового, так и для промышленного отопления. По температуре часто определяется и окончание процесса компостирования.

Аэрация. При компостировании одним из основных факторов, на который больше оказывает воздействие и вокруг которого разрабатываются конструкции системы, является обеспечение компостируемой

массы кислородом. Воздух, находящийся в промежутках компостируемой массы, в процессе микробиоокислительной деятельности изменяется по составу. Содержание углекислого газа постепенно увеличивается, а уровень кислорода падает. Когда уровень кислорода падает ниже заданного значения, анаэробные микроорганизмы начинают превосходить аэробные. Вентиляция, кроме обеспечения кислородом массы, выполняет и другие функции, такие как регулирование температуры и влажности. Определение количества воздуха, необходимого для обеспечения аэробно-биологического процесса в компостируемой массе, было и остается целью многих исследователей. Достижение этой цели чрезвычайно затруднено тем обстоятельством, что оно не может быть осуществлено методами анализа. Затрудняющим фактором по обеспечению кислородом является постоянное изменение гидродинамического сопротивления на пути движения воздуха. Построение регулярной структуры затруднительная задача. Влажность. Вода необходима для всей микробной активности и должна присутствовать в соответствующих количествах на протяжении всего цикла компостирования. Оптимальное содержание влаги в исходном материале варьируется и существенно зависит от физического состояния и размера частиц, а также от используемой системы компостирования. В некоторых случаях, на начальном этапе необходимо производить осушения массы. Для каждой из систем существует оптимальный диапазон значения влажности.

pH. Как правило, органические вещества с широким диапазоном pH можно компостировать. Однако оптимальный диапазон составляет от 5,5 до 8,0. В то время как бактерии предпочитают почти нейтральный pH, грибы лучше развиваются в довольно кислой среде. На практике уровень pH в компостируемой массе трудно изменить. Обычно pH начинает снижаться в начале процесса, а затем увеличивается.

Тщательный анализ хода процесса компостирования позволяет выявить четыре особенности, которые могут служить полезными индикаторами для мониторинга производительности компостной системы. К ним относятся: повышение и понижение температуры; изменение запаха и внешнего вида; изменение текстуры и разрушение летучих твердых веществ (т. е. органических веществ).

Обеспечить оптимальное управление процессом компостирования можно при постоянном анализе статистики проведения процесса в сочетании с лабораторным анализом [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Haug, R.T. The Practical Handbook of Compost Engineering. Lewis Publishers, Boca Raton, p. 745

2. Epstein, E. Industrial composting: Environmental engineering and facilities management. Taylor & Francis Group. CRC Press, Boca Raton 2011.

3. Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г., Оробей И.О. Современные подходы к информатизации систем контроля управления // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления: Материалы докладов межд. науч.-техн. конф., Минск, 19–21 ноября 2016 г., Мн.: БГТУ, 2016, – С. 198–201.

УДК 681.5

В.И. Бакаленко, доц., канд. техн. наук;
О.Г. Барашко, доц., канд. техн. наук; Т.А. Дейнека, ассист.
(БГТУ, г. Минск)

ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИФРОВЫХ ТЕРМОМЕТРОВ

При измерении температуры чувствительный элемент термометра должен находиться в термодинамическом равновесии с измеряемой средой. Невыполнение данного требования приводит к появлению динамической погрешности, зависящей от инерционных свойств термометра. В соответствии с [1] одной из частных динамических характеристик средства измерений (СИ) является время реакции, под которым понимается время установления показаний или выходного сигнала. Для термопреобразователей сопротивлений в [2] приводится метод испытаний времени термической реакции, при котором определяется время изменения показаний на 10 %, 50 %, 63,2 % или 90 % при ступенчатом изменении температуры среды.

В большинстве случаев производитель не указывает время термической реакции, или указывает предельное значение.

Нормировать и указывать более точно время термической реакции термометра в документации не представляется возможным, так как оно будет зависеть от многих факторов, связанных с эксплуатацией, например, разности измеряемой температуры и температуры окружающей среды, теплоизоляции термометра и т.д.

Термометры, как правило, устанавливаются в защитную гильзу, которая предохраняет его от механических повреждений, а также упрощает монтаж/демонтаж. С другой стороны, установка термометра в защитную гильзу ухудшает динамику измерений.

Информация об инерционности термометра необходима для настройки регулятора, особенно в тех случаях, когда она сравнима с инерционностью объекта регулирования.

Современные специализированные регуляторы, используемые в системах теплоснабжения, часто комплектуются цифровыми термометрами. Основой таких термометров является микросхема DS18B20, которая, кроме термочувствительного элемента, включает 12-разрядный АЦП и обеспечивает дискретность преобразования около $0,06\text{ }^{\circ}\text{C}$. Диапазон измерений от минус $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+125\text{ }^{\circ}\text{C}$. Информация о динамических характеристиках термометра отсутствует.

Целью настоящей работы было определение постоянной времени цифровых термометров ТЦ-Б (в защитной гильзе и без) при разных скоростях воздушного потока.

Экспериментальная установка представляет собой участок трубопровода с внутренним диаметром 120 мм, в котором создавался поток воздуха со скоростью от 0,5 до 2,5 м/с.

Во время испытаний термометр и защитная гильза погружались в трубопровод на одинаковую глубину 65 мм.

Термометр подключался к микроконтроллеру ESP32. Период опроса составлял 1 с.

На рисунках 1 и 2 показаны изменения выходного сигнала термометра при ступенчатом изменении измеряемой температуры для разных скоростей потока.

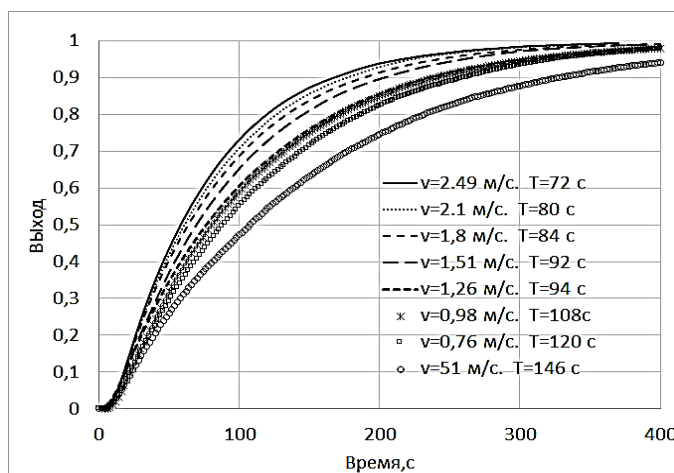


Рисунок 1 – Переходные процессы термометра без защитной

Результаты экспериментов показывают, что реальный термометр представляет собой апериодическое звено второго порядка с запаздыванием. Время чистого запаздывания у термометра без чехла составило около 4 с, а у термометра в защитной гильзе – около 8 с.

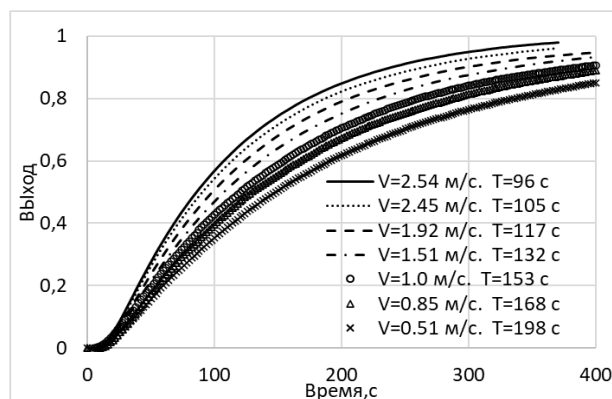


Рисунок 2 – Переходные процессы термометра в защитной гильзе

Если представить термометр в виде звена первого порядка, то к чистому запаздыванию прибавляется динамическое запаздывание: около 6 с для термометра без гильзы и около 10 с для термометра в гильзе.

Зависимости постоянной времени от скорости воздушного потока показана рис 3. Эти зависимости могут быть аппроксимированы степенными функциями:

$$T = 99 \cdot V^{-0.44} \text{ – для термометра без защитной гильзы;}$$

$$T = 155 \cdot V^{-0.43} \text{ – для термометра в защитной гильзе.}$$

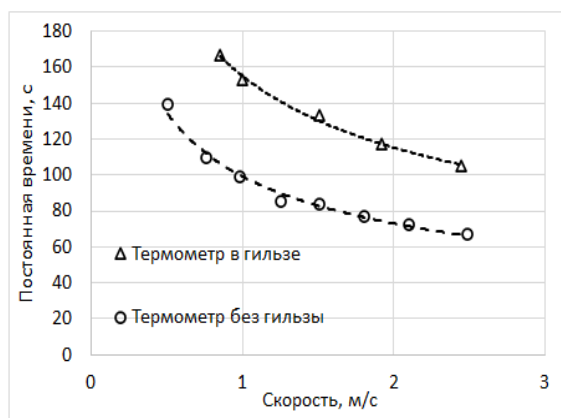


Рисунок 3 – Зависимость постоянной времени от скорости потока

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 8.009-84. Государственная система обеспечения единства измерений. Нормируемые метрологические характеристики средств измерений.
- ГОСТ 6651-2009 Государственная система обеспечения единства измерений. Термопреобразователи из платины, меди и никеля. Технические требования и методы испытаний.

МАЛОИНЕРЦИОННЫЙ ТЕРМОМЕТР

Отличием промышленных термометров от остальных средств измерений является их инерционность, что приводит к существенной погрешности при измерении температуры быстро протекающих процессов. Факторы, влияющие на динамические характеристики термометров рассмотрены в [1]. Учитывая многообразие влияющих факторов, таких как конструкция термометра, условия применения, динамическая характеристика термометра индивидуальна для каждого образца и не является константой. Поэтому в технической документации постоянная времени термометров или не приводится, или указывается максимальное время реакции, которое определено для конкретных условий испытаний.

Пренебречь инерционность термометра можно, если она значительно меньше объекта измерений. Уменьшить инерционность можно конструктивным способом – уменьшая габариты и массу термометра, а также термическое сопротивление между чувствительным элементом и измеряемой средой.

В [2] рассматривались способы уменьшения инерционности термометров с помощью аналоговых корректирующих звеньев. Недостатком такого подхода является невозможность изменения характеристик звена при изменении свойств объекта измерений и его нестабильность во времени.

В [3], [4] предлагается осуществлять коррекцию с помощью цифрового вычислительного устройства с использованием дополнительной информации о характеристиках потока (скорости). Такое устройство лишено недостатков устройств, рассмотренных в [2] и имеет более широкую область применения.

На основе выводов, приведенных в [3], [4], было разработан термометр, в качестве вычислительного модуля которого использовался микроконтроллер ESP32[5]. Микроконтроллер обладает необходимыми вычислительными ресурсами при невысокой стоимости.

Термометр, кроме основного канала измерений температуры, имеет дополнительный канал измерений расхода.

Наличие цифровых входов позволяет также достаточно просто организовать связь с внешними устройствами.

Перед вводом в эксплуатацию необходимо выполнить предварительную настройку, которая заключается в определении постоянной

времени термометра при некоторой скорости потока. Полученные значения вводятся в память устройства.

Для экспериментальных исследований термометра использовалась установка, состоящая из участка трубопровода диаметром 120 мм, в которой создавался поток воздуха со скоростью от 0,5 до 2,5 м/с.

Исследования проводились как для термометра без чехла, так и в чехле. Перед началом испытаний была определена постоянная времени термометра при скорости потока 1,5 м/с. Результаты выходных сигналов термометра в защитной гильзе приведены на рисунке.

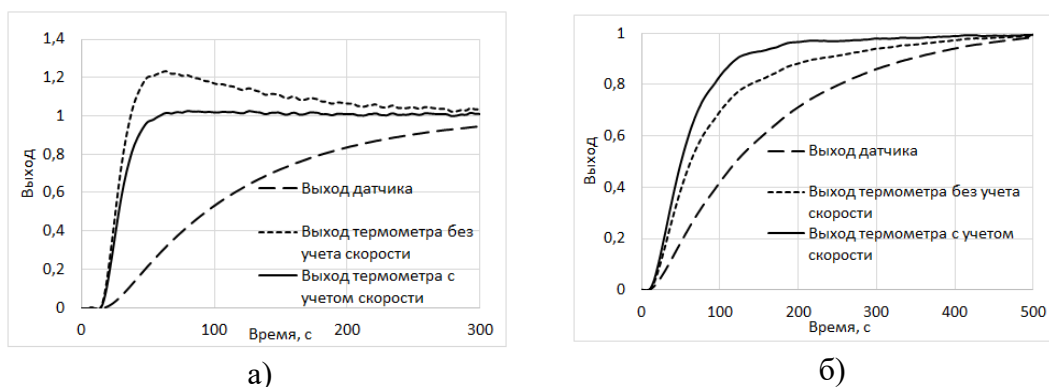


Рисунок – Выходные сигналы термометра в защитной гильзе при скоростях 2,54 м/с (а) и 0,85 м/с (б)

ЛИТЕРАТУРА

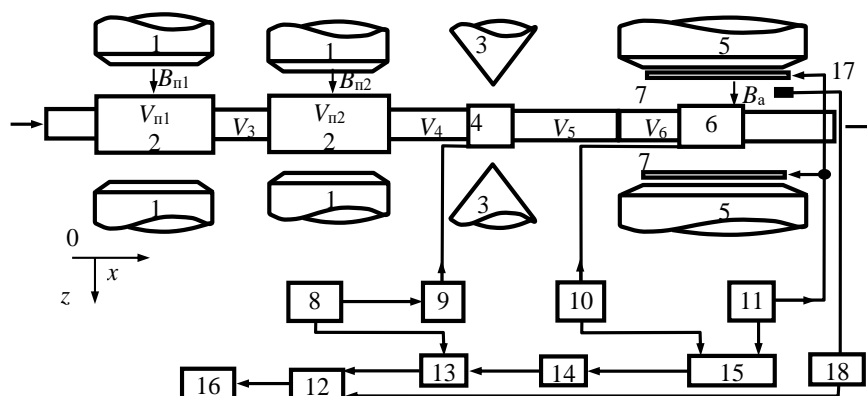
1. Ярышев Н.А. Теоретические основы измерений нестационарной температуры. –2-е изд., перераб.– Л.: Энергоатомиздат. Ленингр. отд-ние, 1990.– 256 с.: ил.
2. Шукшунов В.Е. Корректирующие звенья в устройствах измерения нестационарных температур. М., «Энергия», 1970 120 с. Ил.
3. Бакаленко В.И., Карпович Д.С. Улучшение динамических характеристик термометров // 84-я научно-техническая конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов БГТУ. Секция химической технологии и техники. – Минск, 2020. – С.287-289
4. Бакаленко В.И., Дейнека Т.А. Уменьшение погрешности средств измерений // Нефтехимия – 2021: материалы IV Международного научно-технического форума по химическим технологиям и нефтегазопереработке, Минск, 22–24 ноября 2021 г. – Минск : БГТУ, 2021. – С. 243-244.
5. Datasheet ESP32.

В.В. Сарока, доц., канд. тех. наук;
И.О. Оробей, доц., канд. тех. наук;
Н.М. Олиферович, ст. преп.;
М.А. Анкуда, ст. преп.
(БГТУ, г.Минск)

ЭФФЕКТИВНЫЕ МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ ТОЧНОСТИ ЯМР-РАСХОДОМЕРОВ

Повышение точности измерения расходомеров на эффекте ядерного магнитного резонанса (ЯМР) требует анализа процессов, протекающих в первичном преобразователе, математическое описание которых позволяет определить амплитуду сигнала, диапазон измеряемых расходов, оценить релаксационные погрешности, а также погрешности, возникающие при смене режима течения.

В меточном ЯМР-расходомере временного типа (рис. 1) жидкость намагничивается в поляризаторах и по транспортному участку поступает в катушку 4.



1, 2 – магниты и кюветы поляризаторов; 3 – магниты отметки; 4 – катушка отметки; 5 – магниты анализатора; 6 – катушка регистрации (анализатора); 7 – катушки модуляции; 8 – генератор синхронизации; 9 – генератор нутации; 10 – спиновый детектор; 11 – генератор модуляции; 12 – АЦП; 13 – фазовый детектор; 14 – блок фильтрации импульсов отметки; 15 – синхронный детектор; 16 – контроллер; 17, 18 – преобразователь и электронный блок ДХ; ось ox направлена по движению жидкости; ось oz направлена по направлению полей $B_{п1}$, $B_{п2}$, B_a ;

Рисунок 1 – Структурная схема ЯМР-расходомера временного типа

Отметка инверсией осуществляется импульсами радиочастотного поля [1]. Регистрация намагниченности для определения времени распространения метки по измерительному участку ($V_5 + V_6$) прово-

дится в катушке 6. Интенсивность сигнала пропорциональна намагниченности, на зависимость которой от расхода влияют поляризация, размагничивание на V_4 и V_5 и домагничивание в анализаторе.

Расчет намагниченностей позволяет оценить диапазон по амплитуде метки, но не дает погрешностей и параметров передаточной функции. Увеличение амплитуды метки осуществляется снижением времени релаксации T_1 при введении не растворяющихся в жидкости ионов [2]. Информативным параметром является время перемещения метки по измерительному участку $t_{\text{пер}}$, которое определяется спектральным анализом ее движения. Зависимость от времени переменной части намагниченности в катушке 6:

$$M_k(t) = \frac{16M_{C-C}}{\omega_n} e^{\frac{-V_4 R}{QT_1}} \int_0^{\frac{-(V_5+V_6)}{S_n W(r) T_1}} e^{S_n W(r) T_1} W(r) \sum_{n=1,3,\dots}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin\left(\frac{n\omega_n V_{\text{кр}}}{2S_n W(r)}\right) \sin\left(n\omega_n \left(t - \frac{V_5 + V_6}{S_n W(r)}\right)\right) r dr ; \quad (1)$$

где T_1 – время продольной релаксации; Q – расход жидкости; R – радиус трубопровода на измерительном участке; $W(r)$ – распределение скоростей; S_n – площадь сечения на $V_5 + V_6$; $V_{\text{кр}}$ – объем катушки регистрации; M_{C-C} – намагниченность на входе сечения отметки [2].

Зависимости $M_k(t)$ при разных расходах Q ($W(r)$) дают форму метки. Момент пересечения $M_k(t)$ с осью времени $t_{\text{пер}}$ является информативным параметром. $t_{\text{пер}}$ при ламинарном и турбулентном потоках не совпадают, что обуславливает погрешности смены режима течения. Изменение T_1 изменяет $t_{\text{пер}}$, вызывая релаксационные погрешности. При течении по $V_5 + V_6$ из-за $W(r)$ каждый элемент перемагничивается с временем релаксации T_1 . Сильнее перемагничиваются элементы, движущиеся с меньшей скоростью. Возрастает относительный вклад в M_k от быстрых объемов, что повышает скорость метки. Релаксационные эффекты проявляются при ламинарном течении и временах прохождения $V_5 + V_6$, сравнимых с T_1 . Наложение соседних меток в $V_{\text{кр}}$ повышает вклад в M_k от медленных элементов, уменьшая скорость метки относительно средней скорости. Наложение меток проявляется при ламинарном течении и временах прохождения $V_5 + V_6$, меньших T_1 .

Снижение относительных погрешностей смены режима течения и релаксационных погрешностей достигается смещением диапазона с изменением режима течения в область малых Q при искусственной турбулизации потока или плоским распределением скоростей на выходе поляризатора и малой длиной транспортного и измерительного участков. $W(r)$ по сечению на измерительном участке приближается к равномерному, уменьшая погрешности. Снижение погрешностей и повышение стабильности статической характеристики требует специального

тракта с совмещенными поляризатором и анализатором, у которого поляризация, отметка и анализ проводятся в поле одной магнитной системы, что сокращает длину, формирующую $W(r)$, и снижает погрешности. Поле создается магнитной системой броневого типа. Выбор тракта совмещается с расчетами определения диапазона и $t_{\text{пер}}$.

Рассмотренные погрешности сводятся к изменению длины измерительной базы, для компенсации которого нужно учитывать факторы, влияющие на вязкость или T_1 . Снижение нестабильности статической характеристики и погрешностей, обусловленных изменением температуры, обеспечивает коррекция характеристики преобразования по индукции поля анализатора, которая одновременно компенсирует изменение базы из-за изменения индукции постоянного поля в катушке нутации и нестабильности генератора нутации. Измерять температуру можно по полю анализатора, магниты которого находятся в тепловом контакте с жидкостью (индукция поля зависит от ее температуры) при помощи измерителя индукции на эффекте Холла [3].

Снижение случайных погрешностей измерения расхода, обусловленных шумами в тракте регистрации, достигается применением адаптивной частоты отметки, и полосы пропускания канала регистрации к скорости жидкости. Концепция адаптивного расходомера состоит в повышении частоты отметки пропорционально Q и в соответствующем изменении полосы пропускания, что повышает точность [4].

Анализ по (1) перечисленных факторов позволяет получить:

1. Диапазон измеряемых расходов меточных ЯМР-расходомеров определяется зависимостями относительной намагниченности в центре анализатора для отмеченных и неотмеченных элементов объема, сложный характер которых объясняется влиянием особенностей эффекта ЯМР в проточных образцах. Увеличение амплитуды метки и увеличение диапазона измеряемых расходов осуществляется повышением магнитного поля поляризаторов или снижением T_1 при введении в объем поляризаторов не растворяющихся в жидкости парамагнитных ионов.

2. Эффективным методом расчета информативного параметра временного расходомера является спектральный анализ движения метки по измерительному участку для разных распределений скоростей. Ускоренная оценка параметра проводится по нормированной намагниченности, характеризующей метку.

3. Анализ зависимостей информативного параметра от расхода для разных режимов течения и времен релаксации дает релаксационные погрешности и погрешности смены режима течения. Максимальный вклад в основную приведенную погрешность вносят погрешности смены режима течения.

4. Снижение погрешностей, связанных с изменением режима течения потока, достигается в расходомерах с плоским распределением скоростей на выходе поляризатора и с малой длиной транспортного и измерительного участков. Основные методы минимизации данных погрешностей: искусственная турбулизация потока; совмещение переходного режима с точкой пересечения информативных параметров ламинарного и турбулентного потоков; уменьшение измерительного участка по сравнению с начальным, формирующим распределение скоростей не обеспечивающим возможности изменения режимов течения потока.

5. Расходомер с коррекцией показаний по индукции поля анализатора обеспечивает эффективную компенсацию погрешностей, обусловленных изменением температуры жидкости.

6. Повышение производительности измерений и снижение случайных погрешностей обеспечивает временной расходомер с адаптацией к расходу параметров отметки и канала регистрации.

Использование представленных рекомендаций позволит повысить точность меточных ЯМР – расходомеров временного типа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сарока, В. В. ЯМР - измеритель расхода / В. В. Сарока, И. О. Оробей, А. Л. Пархимович // Компьютеризация в химической и смежных отраслях промышленности: материалы Междунар. науч.-технич. семинара, Новополоцк, 15 декабря 2005 г. / Полоцкий гос. ун-т; – Новополоцк, 2006. –108 с. – С. 68-71.

2. Методика определения информативного параметра меточного ЯМР – расходомера по спектральному разложению намагниченности при движении метки по измерительному участку / В. В. Сарока, О. И. Оробей, Д. А. Гринюк, М. А. Анкуда, И. О. Оробей // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 77–81.

3. Магнитометр на датчике Холла / И. О. Оробей, И. Ф. Кузьмицкий, Д. А. Гринюк, С. Е. Жарский, В. В. Сарока, М. В. Максимова // Приборы и техника эксперимента. – 2003. – № 2. – С. 141–144.

4. Меточный ЯМР – расходомер временного типа с совмещением адаптации системы регистрации к измеряемому расходу и коррекцией измерительной базы по индукции поля анализатора / В. В. Сарока, О. И. Оробей, Д. А. Гринюк, М. А. Анкуда, И. О. Оробей // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2009. – Вып. XVII. – С. 73–76.

ОСОБЕННОСТИ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ СИСТЕМАМИ КОНДИЦИОНИРОВАНИЯ ВОЗДУХА

Для автоматизации систем кондиционирования нужно знать динамические характеристики всех элементов системы вентиляции воздуха и помещения.

Поверхностные теплообменные аппараты являются основными элементами систем вентиляции. Процесс теплообмена в этих аппаратах отличается значительной распределенностью. Температура изменяется вдоль трубки в пределах одного хода, между ходами и между рядами. Неравномерность температуры воздуха на выходе из воздухонагревателя может составлять десятки градусов.

Математическое описание процесса нагрева помещения осложнено рядом факторов: источники теплоты произвольным образом распределены в объеме помещения; места подачи воздуха тоже расположены произвольно; мощности источников и расходы воздуха в отдельных частях помещения не сбалансированы. Вследствие этого температура воздуха как регулируемый параметр оказывается распределенной сложным образом в объеме помещения. Особенно значительная неравномерность наблюдается в той части, откуда поступает приточная неизотермическая струя.

Источники теплоты в помещении лучисто-конвективные, при этом конвективная теплота поступает в воздух, а лучистая – на поверхность ограждений и оборудования. Плотность теплового потока на разных поверхностях неодинакова. Вместе с изменением температуры воздуха происходит изменение температуры ограждений и оборудования, зависящее от размеров и теплофизических характеристик материалов, периода колебаний температуры (в периодическом процессе).

Оборудование может иметь достаточно сложную форму и представление его простейшим телом может привести к существенной погрешности. Описание конвективного теплообмена осложнено тем, что его интенсивность, оцениваемая коэффициентом теплообмена переменная и может быть определена только приближенно, так как зависит от разных факторов.

Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук;
И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук;
В.В. Сарака, доц., канд. техн. наук;
С.Е. Жарский, канд. техн. наук
(БГТУ, г.Минск)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕМС ГИРОСКОПА MPU-9250 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИНАМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ОПОРНО-ПОВОРОТНОГО УСТРОЙСТВА

При проектировании системы управления гиросtabilизированного опорно-поворотного устройства (ГОПУ) необходимо уделить внимание таким вопросам как обеспечение высокой динамической точности позиционирования при движении объекта-носителя, обеспечение требований по количеству осей, диапазону и шагу углов позиционирования, требований по прочности элементов, устойчивости при воздействии механических вибраций и ударов, учет возможной инерции при позиционировании, подстройка под возможное изменение положения платформы, наряду с выполнением требований по массе и условиям размещения на объекте.

Высокая динамическая точность приводов позиционирования может быть обеспечена за счет выбора соответствующего закона управления, использования быстродействующих сенсорных устройств, исполнительных устройств и механических передач с высокой жесткостью и малой зоной нечувствительности. Требования по минимизации массы и условиям размещения ГОПУ на объекте может быть устранено при использовании безредукторных приводов.

Погрешность измерения углов поворота ГОПУ определяется точностью физического метода измерения, собственной погрешностью датчиков угла, а также погрешностью, вносимой механической передачей, соединяющей исполнительные механизмы системы управления с конструктивными элементами ГОПУ, формирующими ось позиционирования. Третья из этих погрешностей имеет наибольшее влияние в том случае, если конструктивно не представляется возможной установка датчика угла непосредственно в оси позиционирования.

При исследовании динамических характеристик ГОПУ для выбора закона оптимального управления требуется оценка положения рабочих органов. Измерение этих параметров возможно с использованием микроэлектромеханического (MEMS) датчика угловой скорости и ускорения. MEMS сенсоры – это интегрированные системы с разме-

рами от нескольких микрометров до нескольких миллиметров, объединяющие в себе механические и электронные компоненты. Принцип работы таких датчиков основан на преобразовании в электрический сигнал дифференциальной емкости, образуемой подвижными и неподвижными микромеханическими пластинами гребенчатой формы. Изменение емкости под действием линейного ускорения или силы Кориолиса позволяет оценить амплитудные значения указанных воздействий. Получение информации о динамических характеристиках ГОПУ и точности позиционирования возможно с использованием датчика MPU-9250.

Для проведения исследований разработано устройство на основе микроконтроллера Arduino MEGA, включающее модуль MPU-9250, представляющий трехосевой гироскоп с диапазонами измерения $\pm 250, 500, 1000, 2000$ °/с, трехосевой акселерометр с диапазоном ускорения: $\pm 2 \pm 4 \pm 8 \pm 16$ г и трехосевой измеритель магнитного поля с диапазоном измерения поля: ± 4800 мТ.

Для синхронизации и фиксации временных интервалов применен модуль DS1302, представляющий часы реального времени с независимым питанием. Сбор данных осуществляется платой расширения Micro SD карты памяти. MPU-9250 и плата расширения Micro SD использует для подключения к микроконтроллеру стандарт протокола связи I2C. Поскольку устройство предназначено для автономного измерения динамических характеристик ГОПУ, оно использует блок питания с аккумуляторами.

Устройство имеет малый вес, монтируется в герметичном блоке и жестко закрепляется в исследуемых точках ГОПУ.

Таким образом, использование трехосевого MEMS гироскопа и акселерометра MPU-9250 позволяет в заданном интервале времени успешно решать задачу оценки динамических характеристик ГОПУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпович, Д. С. Особенности проектирования системы управления гиростабилизированного опорно-поворотного устройства / Д. С. Карпович, И. О. Оробей, В. В. Сарока // Химическая технология и техника : тезисы докладов 81-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-12 февраля 2017 г. / Белорусский государственный технологический университет. – Минск : БГТУ, 2017. – С. 78.

Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук;
И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук;
В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;
Т.А. Дейнека, ассист.
(БГТУ, г.Минск)

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ СИНТЕЗА САУ ПРОМЫВКИ ДЕТАЛЕЙ

Межоперационная промывка деталей является важной операцией в процессе нанесения гальванического покрытия. Она не участвует в образовании гальванического покрытия, но существенно влияет на получение качественных изделий. Постановка задачи для синтеза системы управления промывкой требует детального анализа особенностей технологического процесса.

При извлечении деталей из ванны с раствором, после стекания его излишка, на них остается тонкая пленка раствора. Если детали с такой пленкой погрузить в другой раствор, то пленка в нем растворится и загрязнит его компонентами предыдущего раствора. Поэтому после каждой операции должна производиться тщательная промывка в большом количестве чистой, проточной перемешиваемой воды. Когда деталь с оставшейся пленкой раствора попадает в чистую воду, то компоненты раствора пленки начинают переходить (диффундировать) в прилегающий слой воды.

Скорость этой диффузии снижается по мере того, как концентрация вещества в пленке будет убывать, а в прилегающем слое воды возрастет, т. е. по мере того, как разница концентраций будет уменьшаться. Когда эти концентрации сравняются, дальнейшее вымывание вещества из пленки прекратится и на деталях останется слой жидкости с этой сравнявшейся концентрацией. При большом объеме воды растворенные компоненты будут диффундировать вглубь воды, снижая тем самым концентрацию в прилегающем к деталям слое, но это процесс медленный. Он ускоряется при подогреве воды, при ее перемешивании и при непрерывном подводе свежей воды вместо прилегающего слоя.

Процесс диффузии идет медленно, поэтому промывка, даже при всех ускоряющих факторах, требует времени. В настоящее время применяют метод каскадной противоточной промывки, основанный на принципе встречного движения растворяемого вещества и растворителя. Устанавливается две промывные ванны, свежая вода поступает

сначала в первую ванну, из нее переливается во вторую, затем – в третью, и оттуда уходит в канализацию, а детали с пленкой адсорбированного раствора промываются во второй и, затем, в первой.

Следовательно, детали, несущие пленку концентрированного раствора, сначала промываются более загрязненной водой, а по мере разбавления этой пленки встречаются с более чистой водой, что позволяет поддерживать все время достаточно большую разность концентраций загрязнений между пленкой на детали и подаваемой водой и очень существенно уменьшить расход воды. Объем воды, окружающий подвесочное приспособление с деталями, играет в этом случае меньшую роль, а чем меньше объем ванны, тем при данном расходе вода в ней быстрее обновляется.

Исходя из выше описанного можно составить основные требования, предъявляемые к системе автоматического управления промывки деталей:

1. Контроль и стабилизация концентрации в ваннах промывки;
2. Создание омывающих потоков и повышение диффузии реагентов в промывочный раствор для сокращения времени и повышения качества операции промывки;
3. Выдержка времени над ванной промывки первой ступени для возврата промывающей жидкости в ванну первой ступени очистки;
4. Осуществление неравномерного поднятия краев подвески автооператора для сокращения времени слива промывающей жидкости для деталей вытянутой формы;
5. Стабилизация температуры и уровня в ваннах промывки; введение дополнительных движений автооператора при подъеме/опускании подвески в целях интенсификации процесса промывки;
6. Операции по промывке деталей могут иметь различный временной диапазон по нахождению в соответствующей ванне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпович, Д.С. Разработка требований к системе автоматического управления межоперационной промывки деталей цеха анодирования / Д.С. Карпович Д.С., В.В. Сарока В.В., С.А.Овцов С.А., И.Ф. Кузьмицкий И.Ф // Моделирование энергоинформационных процессов: / Сборник статей IV международной научно - практической интернет – конференции, 22–24.12.2015. – Воронеж. гос. ун-т инж. технол. – Воронеж: ВГУИТ, 2016. – 114 с.

Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук;
В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;
И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г.Минск)

МОДЕЛЬ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ АВТООПЕРАТОРА ДЛЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ЛИНИЙ

Роботизированные гальванические линии – это универсальный и в настоящее время наиболее рациональный вариант автоматизации всех типов гальванических производств – от массового до мелкосерийного. Режим гибкой автоматизации универсальной гальванической линии обеспечивает совмещение обработки в одном потоке деталей по индивидуальным технологическим программам без предварительного планирования работы линии; работа в свободном ритме, определяемом рабочим на загрузке; программированием работы линии, доступным непрофессионалу; возможностью коррекции процесса обработки деталей в линии с последующим восстановлением прерванного автоматического режима; непрерывным контролем и диагностикой аварийных ситуаций в линии.

Программное управление универсальным автооператором в условиях агрессивной среды гальванического цеха достигается за счёт: трёхуровневой системы управления, интеграции функций управления и отработки команд на транспортном роботе. На первом автодиспетчер на входе линии – он обеспечивает в реальном масштабе времени оптимальную загрузку линии. Второй уровень – бортовой контроллер – он осуществляет совместную обработку запущенных в линию деталей по индивидуальным технологическим маршрутам обработки. Контроль режимов технологических операций в процессных планах, задание режимов и контроль нормального состояния операций. Третий уровень – локальные средства автоматики.

Основные требования, предъявляемые к работе автооператора:

1. Строгое позиционирование каретки автооператора относительно зацепов подвески.
2. Плавный подъем каретки с подвеской и программируемая выдержка времени над ванной, необходимого для возможности возврата электролита выносимого на поверхности детали.
3. При обработке деталей вытянутой формы для сокращения срока выдержки времени над ванной осуществлять не равномерное поднятие краев подвески.
4. Перенос подвески с плавным набором скорости к соответствующей ванне и плавный останов, предотвращающий раскачивание

деталей на подвеске за счет инерции (подвеска с деталями имеет массу до 250кг.).

5. Плавное опускание каретки с подвеской для предотвращения разбрызгивания электролита в ванне.

6. По требованиям технологического процесса нахождение деталей в ванне на основной операции гальванизации должно иметь строгое время выдержки (влияет на качество покрытия), задаваемого по технологическому регламенту.

7. Операции по промывке деталей могут иметь временной диапазон по нахождению в соответствующей ванне.

На автоматизированной гальванической линии анодирования осуществляется следующая последовательность операций по обработке деталей:

1. Монтаж деталей на подвески
2. Обезжиривание деталей
3. Травление деталей (щелочное)
4. Промывка в горячей воде
5. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде
6. Осветление деталей (серная кислота)
7. Анодирование деталей (серная кислота)
8. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде
9. Промывка в деминерализованной воде
10. Электрохимическое (химическое) окрашивание деталей
11. Двухкаскадная промывка в холодной проточной воде
12. Горячее уплотнение
13. Сушка
14. Демонтаж деталей с подвески

Портальный автооператор непосредственно выполняет операции с 2-12 Рассмотрим модель многопредметной автоматической гальванической линии с двумя автооператорами. Каждая операция выполняется на определенной технологической позиции (ванне). Нулевой операцией является загрузка подвески с деталями, последней операцией является разгрузка. Сектора действия автооператоров не пересекаются. Подача подвески с деталями из зоны действия одного оператора к зоне действия другого оператора осуществляется посредством автоматической транспортной тележки.

На вход модели подается непрерывный поток подвесок (транзактов), причем для каждой из них может быть определен свой, индивидуальный для каждого конкретного экземпляра набор параметров, т. е. индивидуальный технологический процесс.

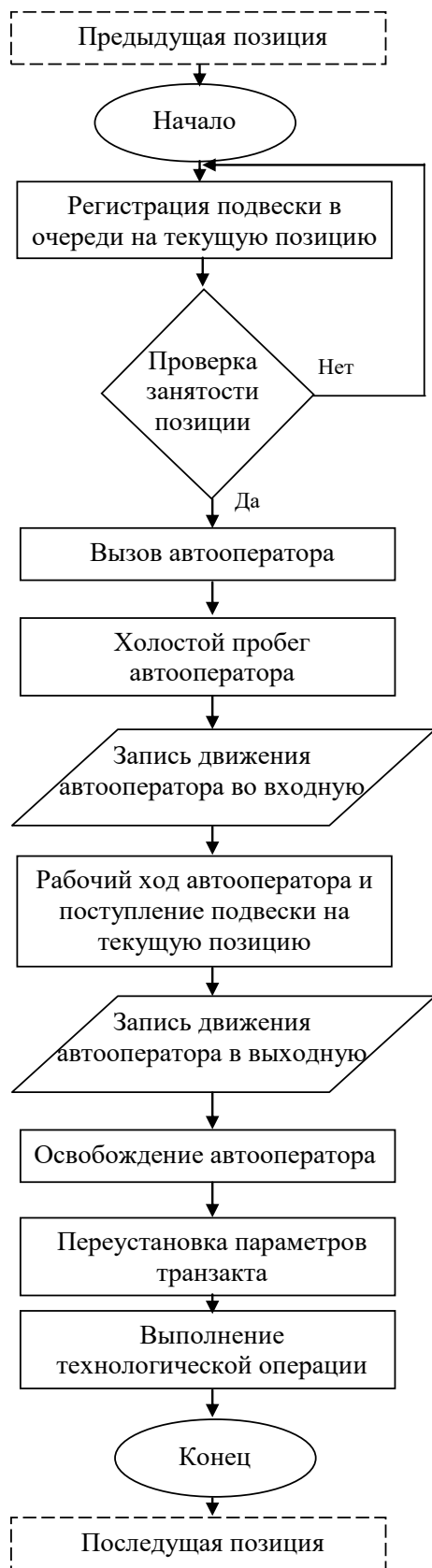


Рисунок 1 – Алгоритм технологической операции

Для каждой операции задана ее длительность T_k , $k=0,1, n$, где n – номер технологической операции. Для одних операций она задана жестко, для других - диапазоном допустимых значений от минимального $T_{k \min}$ до максимального $T_{k \max}$. По истечении времени какой-либо операции подвеска должна быть перенесена на следующую позицию. Так возникают заявки, или вызовы, автооператора. Для выполнения заявки автооператор должен совершить холостой пробег, извлечение подвески из ванны с выдержкой времени T_v и рабочий ход для переноса подвески на следующую операцию. Время, затрачиваемое автооператором на выполнение заявки Δt_a , зависит от взаимного расположения позиций предыдущей, данной и следующей операций, а также от времени выстоя автооператора над позицией, требуемого для сокращения выноса электролита из ванн. Модель технологической операции приведена на рис. 1.

Все технологические операции начинаются с регистрации подвески в очереди для перехода на очередную позицию и проверки ее занятости. В случае занятости подвеска остается на предыдущей позиции, если же текущая позиция свободна, производится вызов автооператора, при этом учитывается время его холостого хода и выдержки. В матрицу результатов заносится запись, отражающая это движение автооператора. После подъема автооператором подвески из предыдущей позиции совершается рабочий ход – перенос подвески на текущую позицию. Время рабочего хода включает в себя время подъема, технологического выстоя, перемещения автооператора с подвеской и время

опускания носителя в ванну (в возможности портального автооператора с двумя вертикальными приводами входит несимметричное погружение и извлечение деталей подвески из ванны, что способствует оптимальному возврату электролита при обработке деталей вытянутой формы). Регистрируется номер позиции, изменяются параметры подвески, моделируется время технологического процесса.

Основной цикл повторяется для каждого транзакта столько раз, сколько технологических операций содержит весь технологический процесс в целом. Внутри основного цикла на разных стадиях обработки может находиться одновременно любое количество транзактов. Имеется две основные особенности, которые накладывают определенные ограничения на алгоритм работы модели.

Первая особенность состоит в наличии нескольких (например, 5) ванн, в которых производится одна и та же технологическая операция (например, анодирование или цинкование). Влияние этого фактора на процесс заключается в возможности появления нескольких вариантов размещения носителей по этим ваннам.

Второй особенностью является наличие задержки при переносе подвески на тележке из секторов работы первого и второго автооператоров.

Заменив оператора линии транспортным роботом с бортовым контроллером и установив на входе накопительное устройство, разрешающее в реальном масштабе времени запуск поступивших во входной накопитель деталей, график обработки которых наилучшим образом встраивается в общий график обработки ранее запущенных деталей, мы можем получить простую, надежную и эффективную мелкосерийную систему с относительно высокой технологической гибкостью и эффективностью.

Таким образом, роботизированная гальваническая линия (РГЛ) это автоматическая высокопроизводительная система.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гибкие автоматизированные гальванические линии: хрестоматия / сост.: А.Е. Новиков, А.Б. Даринцева– Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ– УПИ, 2006. – 221 с.

ВСТРОЕННЫЕ ФУНКЦИИ СИСТЕМЫ MATLAB ДЛЯ РАСЧЕТА РЕГУЛЯТОРОВ СОСТОЯНИЯ

Регуляторы состояния контролируют характеристики вектора переменных состояния объекта управления (ОУ), описанного уравнениями в пространстве состояний. При наличии полной информации о векторе состояния (полной обратной связи по состоянию) синтезируется закон управления на основе заданного критерия качества или желаемого характеристического уравнения САУ. Если некоторые переменные состояния невозможно измерить, то используются регуляторы с наблюдателем, восстанавливающие переменные состояния объекта.

Синтез регуляторов состояния основан на использовании модели системы в переменных состояния. Пусть модель переменных состояния имеет вид:

$$\begin{aligned} \dot{x}(t) &= Ax(t) + Bu(t) \\ y(t) &= Cx(t). \end{aligned} \quad (1)$$

Вход объекта управления является функцией переменных состояния:

$$u(t) = f[x(t)].$$

Это уравнение обычно называют законом управления. При полной обратной связи по состоянию закон управления определяется как:

$$u(t) = -Kx(t) = -K_1x_1(t) - K_2x_2 - \dots - K_nx_nx(t), \quad (2)$$

где K есть вектор постоянных коэффициентов размерности $1 \times n$, где n – порядок ОУ.

В системе MATLAB для расчёта регуляторов состояния могут быть использованы такие встроенные функции как LQR, DLQR, LQRD, ASKER, PLACE.

Крупна функций LQR, DLQR, LQRD реализуют метод расчёта, получивший название аналитического конструирования оптимальных регуляторов или линейный квадратичный регулятор.

Функция LQR решает задачу синтеза регулятора состояния для модели ОУ (1) согласно критерию качества следующего вида:

$$J = \int_0^{\infty} (x^T Qx + u^T Ru) dt \rightarrow \min_u,$$

где Q и R – положительно определенные матрицы, определяющие затраты на управление и качество полученного управления.

Закон управления (2) будет иметь следующий вид:

$$u_0 = -R^{-1} \cdot B^T \cdot Sx$$

Матрица S находится из решения матричного уравнения типа Риккати:

$$SA - SBR^{-1}B^T S + Q + A^T S = 0$$

Пример расчёта линейный квадратичный регулятора:

W=tf([1.5 15],[30 45 30 1] % Передаточная функция объекта управления

x(1, 1)=1 % Начальные условия

x(2, 1)=2

x(3, 1)=3

sys=ss(W) % Переход в пространство состояний

[A B C D]=ssdata(sys) % Матрицы модели ОУ

[n m]=size(A) % Размерность ОУ

BB=B*ones(1, n)

C1=eye(n, m)

Q=0.5*eye(n)

R=Q

[K S e]=lqr(A, BB, Q, R)

Выходные переменные функции LQR следующие: K - матрица коэффициентов обратных связей оптимального регулятора; S – решение уравнения Риккати; e -полюса системы управления. Функция DLQR предназначена для синтеза оптимального регулятора для дискретной системы. Она рассчитывает матрицу коэффициентов обратных связей, такую, что закон управления $u=-kx$ минимизирует квадратичный критерий качества:

$$J = \min_u \sum_{k=0}^{\infty} \{x^T(kT)Qx(kT) + u^T(kT)R^{-1}u(kT)\}$$

Для дискретной модели

$$x((k + 1)T) = Ax(kT) + Bu(kT)$$

Пример расчёта:

W=tf([1.5 15],[30 45 30 1] % Передаточная функция объекта управления

T=1 % Период квантования

Wd=c2d(W,T) % Переход к дискретной модели ОУ

x(1, 1)=1 % Начальные условия

x(2, 1)=2

x(3, 1)=3

sys=ss(Wd) % Переход в пространство состояний

[A B C D]=ssdata(sys) % Матрицы модели ОУ

[n m]=size(A) % Размерность ОУ

BB=B*ones(1, n)

```

C1=eye(n, m)
Q=0.5*eye(n)
R=Q
[K S e]=dlqr(A, BB, Q, R)

```

Функция LQRD предназначена для синтеза оптимального дискретного регулятора для непрерывной системы. Динамические характеристики полученного оптимального регулятора аналогичны динамическим характеристикам непрерывного оптимального регулятора, найденного с помощью функции LQR. Эту функцию целесообразно использовать при построении цифровой реализации обратных связей системы управления после того, как выполнен синтез непрерывного оптимального регулятора. Функция ACKER предназначена для расчёта регулятора состояния на основе желаемого расположения полюсов, которое задаётся вектором p , используя управление вида $u=-kx$ для одномерных систем. В основе этой функции лежит расчётная формула Аккермана. Расчёт выполняется таким образом, что собственные значения матрицы замкнутой системы $A-Bk$ равны элементам вектора p с точностью до порядка следования.

Пример расчёта:

```

W=tf([1.5 15],[30 45 30 1]) % Передаточная функция объекта
управления
x(1, 1)=1 % Начальные условия
x(2, 1)=2
x(3, 1)=3
sys=ss(W) % Переход в пространство состояний
[A B C D]=ssdata(sys) % Матрицы модели ОУ
Po=pole(sys); % Полюса объекта управления
Pz=2*Po; %желаемые полюса системы управления, лежащие на
комплексной плоскости левее полюсов объекта управления
k=acker(A,B,Pz); %Расчет коэффициентов регулятора по формуле
Аккермана. Функция PLACE также позволяет рассчитать регулятора
состояния на основе желаемого расположения полюсов, которое зада-
ётся вектором p, используя управление вида u=-kx для одномерных и
многомерных систем. Синтаксис функции аналогичен функции
ACKER

```

ЛИТЕРАТУРА

1. Изерман Р. Цифровые системы управления. М.: Мир, 1984. – 541 с
2. Филлипс Ч., Харбор Р. Системы управления с обратной связью. М.: Лаборатория базовых знаний, 2001. – 616 с
3. Бороденко В. А. Исследование систем управления в среде MATLAB. Павлодар : Кереку, 2011. – 318 с.

СИНТЕЗ СТОХАСТИЧЕСКИХ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ ПРИ НЕПОЛНОЙ ИНФОРМАЦИИ О СОСТОЯНИИ В СРЕДЕ MATLAB

Рассмотрим непрерывную модель объекта управления

$$\begin{cases} \dot{x} = Ax + Bu + Gw \\ y_v = Cx + Du + Hw + v \end{cases}$$

с известными входами u и возмущениями по входам w и измерениям v , которые являются "белым" шумом со следующими характеристиками:

$$\begin{aligned} M\{w\} &= M\{v\} = 0, \\ M\{w[t]w[\tau]\} &= Q\delta(t - \tau), \\ M\{v[t]v[\tau]\} &= R\delta(t - \tau), \\ M\{v[t]w[\tau]\} &= N\delta(t - \tau), \end{aligned}$$

Требуется найти закон управления, минимизирующий критерий критерий качества следующего вида:

$$J = \int_0^{\infty} (x^T Qx + u^T Ru) dt \rightarrow \min_u$$

Эта задача отличается от задачи стохастического оптимального управления с полной информацией тем, что в данном случае управление формируется на основе информации, получаемой путем обработки измеряемой с помехой выходной переменной.

Закон оптимального управления в этом случае будет иметь следующий вид:

$$u = -R^{-1} \cdot B^T \cdot S \hat{x}$$

где \hat{x} - оценка вектора переменных состояния, полученная с помощью фильтра Калмана-Бьюси

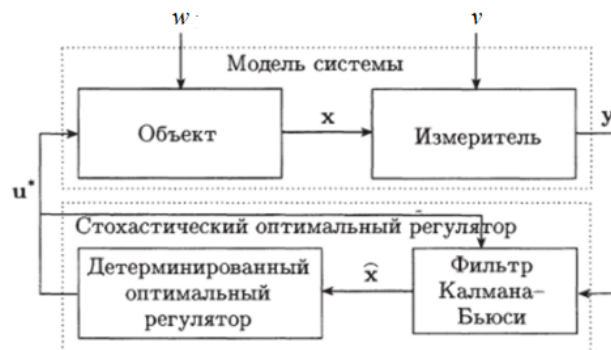


Рисунок 1 - Стохастическая оптимальная система при неполной информации

Фильтр Калмана-Бьюси использует известные входы u и результаты измерений, искаженные случайными помехами, для того, чтобы вычислить оценки вектора переменных состояния \hat{x} и выходов \hat{y} .

Таким образом, при неполной информации стохастически оптимальный регулятор состоит из оптимального фильтра (фильтра Калмана-Бьюси) и детерминированного оптимального регулятора. Этот результат известен как принцип разделения, или принцип стохастической эквивалентности.

В соответствии с этим принципом задача синтеза стохастической оптимальной системы управления при неполной информации сводится к двум задачам: к задаче синтеза фильтра Калмана-Бьюси и задаче синтеза детерминированной оптимальной системы.

Если шумы и начальное состояние подчиняются нормальному закону распределения, то в результате такого синтеза получим стохастическую оптимальную систему, в противном случае (когда шумы и начальное состояние подчиняются другим законам) можно гарантировать только, что полученная таким путем система будет оптимальной в классе линейных систем.

Для синтеза фильтра Калмана в системе Matlab предназначены следующие функции:

`[kest, L, P] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn)`

`[kest, L, P] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn, sensors, known)`

для дискретных моделей

`[kest, L, P, M, Z] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn)`

для синтеза дискретного фильтра Калмана для непрерывных систем

`[kest, L, P, M, Z] = kalmz(sys, Qn, Rn, Nn)`

Приведенные выше функции выполняют синтез фильтров Калмана для оценки переменных состояния объекта управления на основе данных о случайных внешних возмущениях и ошибках измерений.

Функция `[kest, L, P] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn)` возвращает модель фильтра Калмана `kest` в пространстве состояний для модели объекта управления `sys` и ковариационной матрицы случайных возмущений и помех `Qn, Rn, Nn`. Система `sys` должна быть представлена моделью в пространстве состояний с матрицами `A, [B, G], C, [D, H]`.

Функция `Kalman` позволяет выполнять расчеты фильтра Калмана-Бьюси как для непрерывных, так и для дискретных моделей объекта управления. При этом для непрерывных моделей рассчитывается непрерывный фильтр Калмана-Бьюси, а для дискретных – дискретный.

Для непрерывных моделей функция `Kalman` также возвращает матрицу коэффициентов обратных связей `L` и ковариационную мат-

рицу ошибок оценивания P . Матрица P является решением соответствующего уравнения Риккати. Для дискретных моделей функция $[kest, L, P, M, Z] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn)$ возвращает матрицу коэффициентов обратных связей L , обновлённую матрицу обратных связей M и ковариационные матрицы ошибок оценивания P и Z .

Функция $[kest, L, P] = kalman(sys, Qn, Rn, Nn, sensors, known)$ применяются для объектов управления общего вида, в которых не все выходы измеряются и не все входы известны. Векторы индексов $sensors$ и $known$ определяют, какие выходы системы измеряются и какие входы известны. Все другие входы подразумеваются случайными и неизвестными.

Пример синтеза САУ с оптимальным регулятором и фильтром Калмана-Бьюси:

```
V=normrnd(0,1,1,N);% генерация случайного процесса с нормальным законом распределения, математическим ожиданием =0 и дисперсией = 1 (помеха по выходу)
```

```
W=normrnd(0,1,n,N);)% генерация случайного процесса с нормальным законом распределения, математическим ожиданием =0 и дисперсией = 1 (помеха по входу)
```

```
H=0; % Матрицы весовых коэф. при помехах
```

```
G=0.01*ones(n,1); % Матрицы весовых коэф. при помехах
```

```
%зададим расширенную модель объекта с учетом помех
```

```
S1=ss(A,[B G],C,[D H]);
```

```
Disp1=cov(W(1,:)); % Найдём ковариационные матрицы
```

```
Disp2=cov(V); % Матрицы весовых коэф. при помехах
```

```
%расчет Фильтр Калмана
```

```
[kest, L, P]=kalman(S1,Disp1,Disp2);
```

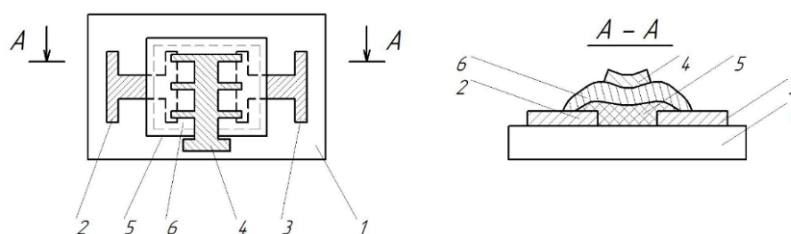
ЛИТЕРАТУРА

1. Александров А. Г. Оптимальные и адаптивные системы: Учеб. пособие для вузов по спец. «Автоматика и упр. в техн. системах». М.: Высш. шк, 1989. – 263 с.
2. Picinbono B., Duvaut P. Optimal Linear Quadratic systems for detection and estimation // IEEE Trans. Infor. Theory. 1988. Vol. 34. P.304-311.
3. Балакришнан А.В. Теория фильтрации Калмана. М.: Мир, 1988. – 168 с.
4. Дэвис М.Х.А. Линейное оценивание и стохастическое управление. М.: Наука, 1984. – 203 с.

Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук;
 М.А. Анкуда, ст. преп.;
 Н.М. Олиферович, ст. преп.
 (БГТУ г. Минск)

ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ

Работа пленочного сенсора газоанализатора основана на свойствах поглощения газа поверхностью нагретого оксида металла. Простейший чувствительный элемент пленочного сенсора выполнен в виде пленки полупроводника (чаще всего металлоксидного) с двумя контактными площадками и двумя металлическими электродами, находящимися на диэлектрической подложке. При необходимости на последней изготавливается и тонкопленочный нагреватель (рис. 1) [1].



1 – подложка; 2, 3 – измерительные электроды; 4 – вспомогательный электрод;
 5 – диэлектрическая пленка; 6 – полупроводниковая пленка

Рисисунок 1 – Тонкопленочный датчик для детектирования составляющей газовой среды

При нагреве чувствительного элемента до определенного уровня атомы газовой среды поглощаются на поверхности полупроводника и изменяют электрическое сопротивление оксидного материала. При увеличении концентрации газа резистивное сопротивление датчика обычно уменьшается. Надлежащий выбор измерительной схемы означает, что в выходной сигнал не будут вноситься дополнительные погрешности, а на сам процесс измерения не будут накладываться дополнительные ограничения. Элементарная схема измерения сопротивления показана на рис. 2.

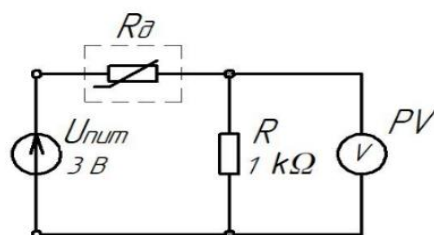


Рисунок 2 – Схема измерения сопротивления:
 1 – источник напряжения; 2 – чувствительный элемент; 3 – выходной сигнал

Последовательно к датчику подсоединяется резистор с известным сопротивлением. Сопротивление датчика определяется исходя из падения напряжения на резисторе.

Уравнение преобразования цепи имеет вид

$$U_{out} = \frac{U_{пит} R_{PV} R}{(R_{\partial} \pm \Delta R_{\partial})(R + R_{PV}) + R \cdot R_{PV}}$$

где R – сопротивление, ограничивающее ток в цепи.

Если сопротивление вольтметра $R_{PV} \gg R$, получим

$$U_{out} = \frac{U_{пит} R}{(R_{\partial} \pm \Delta R_{\partial}) + R}$$

Измерительные цепи последовательного включения и резистивного делителя напряжения характеризуются нелинейной зависимостью между выходной величиной ($\Delta I_X, \Delta U_X$) и изменением ΔR_{∂} .

Большее распространение получили мостовые или компенсационные схемы измерения сопротивления. В общем случае полупроводниковый газоанализатор в составе мостового измерителя можно представить в виде следующей схемы (рис. 3) [2].

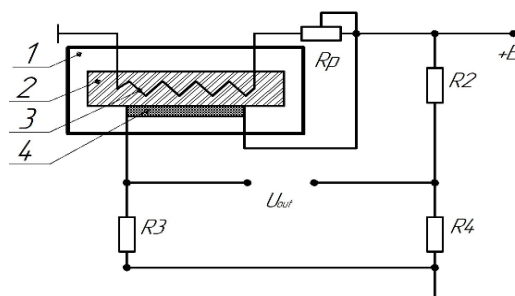


Рисунок 3 – Электрическая схема газоанализатора полупроводникового типа: 1 – корпус чувствительного элемента; 2 – подложка керамическая; 3 – спираль нагрева; 4 – полупроводник

От источника напряжения $+E$ происходит нагрев с помощью спирали 3 керамической подложки 2 и полупроводника 4. Температуру нагрева датчика можно устанавливать с помощью регулируемого резистора R_p . По краям легированного полупроводника, проводимость которого будет меняться под действием исследуемого продуваемого газа, размещают два электрода. В результате между электродами возникает некоторое параметрическое сопротивление R_{∂} . Сопротивление R_{∂} вместе с R_2, R_3, R_4 образует мостовую схему, которая позволяет переводить изменение сопротивления датчика в электрический сигнал U_{out} .

В неравновесных мостах в исходном состоянии осуществляется компенсация начального значения выходного сигнала так, чтобы он

был равен нулю. При отклонении измеряемой величины от нуля изменяется сопротивление $R_{\partial} = R_0 + \Delta R_{\partial}$ и мост выходит из состояния равновесия.

Выходное напряжение мостовой цепи

$$U_{out} = \frac{E(R_{\partial}R_4 - R_2R_3)R_{PV}}{R_{PV}(R_{\partial} + R_2)(R_3 + R_4) + R_{\partial} \cdot R_2(R_3 + R_4) + R_3 \cdot R_4(R_{\partial} + R_2)}$$

В настоящее время очень широкое применение находят измерительные цепи резистивных сенсоров, использующие операционные усилители. На рис. 4 приведены примеры схем преобразователей сопротивления в напряжение.

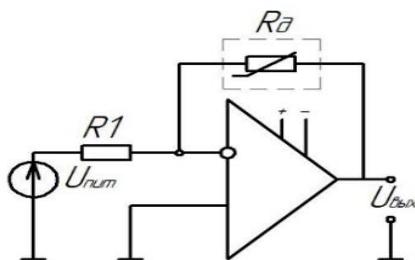


Рисунок 4 – Схема измерения сопротивления на базе операционного усилителя

Схема с двухпроводной линией связи применяется в тех случаях, когда измеряются большие сопротивления или когда резистивный сенсор находится в непосредственной близости от измерительной схемы. Для данной цепи выходное напряжение

$$U_{\text{ВЫХ}} = -U_{\text{ПИТ}} \frac{R_{\partial}}{R_1}$$

При этом датчик может быть включен вместо резистора входной цепи так и в цепь обратной связи операционного усилителя схемы. Наличие операционного усилителя позволяет реализовывать предварительную обработку и масштабирование выходного сигнала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Родионов, Ю. А. Микроэлектронные датчики и сенсорные устройства: учеб. пособие / Ю. А. Родионов. – Минск : БГУИР, 2019. – 300 с. : ил.
2. Адаптивная цифровая фильтрация для обработки сигналов от полупроводниковых пленочных газовых сенсоров / И. О. Оробей [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 322–324.

ИЗМЕРЕНИЕ УДЕЛЬНОГО СОПРОТИВЛЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО СЛОЯ ПОЛУПРОВОДНИКОВОГО ГАЗОАНАЛИЗАТОРА

В основе работы полупроводниковых сенсоров на оксидных пленках используется эффект изменения электрического сопротивления некоторых полупроводниковых материалов (поверхностей монокристаллов, пленок), возникающего вследствие адсорбции газа. Поэтому возникает необходимость в определении удельного электрического сопротивления полупроводникового образца, лежащего в основе газоанализатора при нормальных условиях [1].

Большинство методов измерения удельного сопротивления основывается на определении разницы потенциалов рабочего участка образца, который находится под действием электрического тока. Для полупроводниковых приборов часто применяют зондовые методы, которые не требуют подготовки образца. Одним из наиболее эффективных методов является четырехэлектродный метод измерения удельного сопротивления.

Сущность четырехэлектродного метода измерения удельного сопротивления заключается в следующем. На плоской поверхности образца вдоль одной линии размещаются четыре металлических электрода (рис. 1)

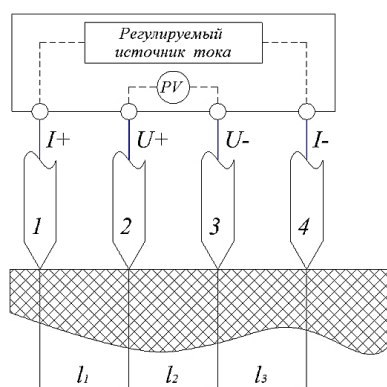


Рисунок 1 – Схема четырехэлектродного измерения удельного сопротивления

Через два внешних электрода (1 и 4) пропускают ток I , а между двумя внутренними электродами (2 и 3) измеряют напряжение U_{23} . Потенциалы контактов электродов 2 и 3 будут определяться процессом

растекания потенциалов от токовых электродов 1 и 4, через которые протекает ток I от регулируемого источника тока. С учетом направления протекания тока напряжение между электродами 2 и 3 можно будет определить [2]:

$$U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I \cdot \rho}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_1 + l_2} - \frac{1}{l_2 + l_3} + \frac{1}{l_3} \right),$$

где l_i – расстояние между электродами измерительной схемы.

По измеренным значениям напряжения U_{23} и заданным значением тока I , протекающего между электродами 1 и 4, можно определить удельное сопротивление образца:

$$\rho = \frac{U_{23}}{I_{14}} \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\frac{1}{l_1} - \frac{1}{l_1 + l_2} - \frac{1}{l_2 + l_3} + \frac{1}{l_3}}.$$

Если обеспечить равенство расстояний между электродами l , то удельное сопротивление образца можно будет определить через выражение:

$$\rho = \frac{U_{23}}{I_{14}} \cdot 2 \cdot \pi \cdot l.$$

В случае тонких проводящих пленок или слоев, которые получены методом напыления, метод четырехэлектродного измерения удельного сопротивления будет также применим. Однако, необходимо будет учесть, что для тонкой пленки распределение потенциала можно считать двумерным и сфера распределения потенциала будет заменяться окружностью если подложка не будет являться проводящей средой и будут отсутствовать токи утечки. Тогда напряженность электрического поля для плоской проводящей поверхности или пленки будет:

$$E = \frac{I \cdot \rho_{\Pi}}{2 \cdot \pi \cdot r},$$

где r – радиус окружности распределения потенциала, ρ_{Π} – удельное поверхностное сопротивление слоя.

Потенциал любой точки проводящей поверхности, удаленной от электрода с током I на радиус r можно будет определить:

$$U(r) = \frac{I \cdot \rho_{\Pi}}{2 \cdot \pi} \cdot \ln r + C.$$

При использовании четырехэлектродного измерителя по схеме с двумя токовыми электродами 1 и 4 (рис. 1) потенциал любой точки слоя будет определяться:

$$U(r) = \frac{I \cdot \rho_{\Pi}}{2 \cdot \pi} \cdot \ln r_1 - \frac{I \cdot \rho_{\Pi}}{2 \cdot \pi} \cdot \ln r_4 = \frac{I \cdot \rho_{\Pi}}{2 \cdot \pi} \cdot \ln \frac{r_1}{r_4},$$

где r_1 – расстояние от точки до электрода 1, r_4 – расстояние от точки до электрода 4.

Если обеспечить равенство расстояний между электродами, то напряжение между электродами 2 и 3 можно будет найти:

$$U_{23} = U_{23} = U_2 - U_3 = \frac{I \cdot \rho_{\text{п}}}{2 \cdot \pi} \cdot \left(\ln \frac{l}{2l} - \ln \frac{2l}{l} \right) = \frac{I \cdot \rho_{\text{п}}}{2 \cdot \pi} \cdot \ln \frac{1}{4}.$$

Следовательно, удельное сопротивление проводящего слоя будет:

$$\rho_{\text{п}} = \frac{U_{23}}{I} \cdot \frac{2 \cdot \pi}{\ln \frac{1}{4}} \approx 4,53 \cdot \frac{U_{32}}{I}.$$

Для повышения точности измерений необходимо иметь источник тока с высоким входным сопротивлением, а в качестве вольтметра применять цифровые вольтметры с высоким входным сопротивлением, что позволит исключить использование компенсационного метода измерения и упростить схему измерительного прибора. При этом погрешность измерения будет определяться измерительной цепью тока и напряжения, а также погрешностью выставления расстояний между электродами.

Для исключения нагрева образца величину тока между электродами 1 и 4 необходимо ограничить величиной не более 1 мА.

Четырехэлектродный метод можно применять для образцов с однородной поверхностью, линейные размеры которого не превышают 4-5 расстояний между электродами l , а толщина образца $h \ll l$. При этом расстояние между электродами не превышает 1 мм.

При учете всех ограничений и требований к полупроводниковому образцу, метод измерения, который был рассмотрен выше, можно сделать вывод, что удельное сопротивление поверхностного слоя газоанализатора наиболее эффективно измерять четырехэлектродным методом с использованием цифровых измерительных устройств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адаптивная цифровая фильтрация для обработки сигналов от полупроводниковых пленочных газовых сенсоров / И. О. Оробей [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января - 12 февраля 2022 г. - Минск : БГТУ, 2022. – С. 322-324.

2. Свистова Т.В. Методы исследования материалов и структур электроники: учеб. пособие / Т.В. Свистова. Воронеж: ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технический университет», 2013. 225 с

И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
 Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;
 М.А. Анкуда, ст. преп.;
 Н.М. Олиферович, ст. преп.
 (БГТУ г. Минск)

АДАПТИВНАЯ ОБРАБОТКА СИГНАЛОВ ПРИ ИЗМЕРЕНИИ ПАРАМЕТРОВ ПЛЕНОЧНЫХ СЕНСОРОВ

Принцип действия полупроводниковых пленочных сенсоров основан на изменении электрофизических свойств чувствительного слоя полупроводникового образца при изменении состава анализируемой газовой среды. Выходным сигналом первичного преобразователя служит либо величина сопротивления, которая в последующем преобразуется в напряжение.

Полупроводниковый сенсор представляет собой небольшую изолирующую подложку (3×3 мм² или меньше), на которой расположены измерительные электроды и нагреватель. Поверх измерительных электродов наносится чувствительный слой [1].

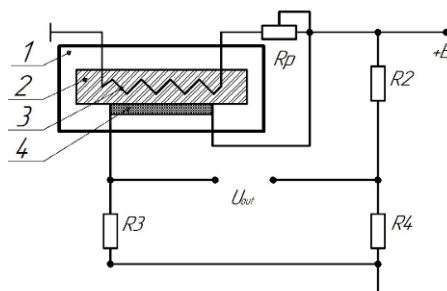


Рисунок 1 – Электрическая схема газоанализатора полупроводникового типа: 1 – корпус чувствительного элемента; 2 – подложка керамическая; 3 – спираль нагрева; 4 – полупроводниковый чувствительный слой

Сопротивление полупроводникового датчика R_d вместе с R_2, R_3, R_4 образует мостовую схему, которое позволяет переводить изменение сопротивления датчика в электрический сигнал U_{out} . Последующую обработку целесообразно проводить в цифровой форме.

Большинство цифровых электроизмерительных приборов состоит из следующих частей: измерительной цепи, выполняющей необходимые аналоговые преобразования измеряемой величины (измерительный мост преобразует сопротивление сенсора в сигнал по напряжению), аналого-цифрового преобразователя (АЦП) и дешифратора (ДС), в котором кодированный сигнал преобразуется в соответствующее число и затем отображается на цифровом индикаторе или дисплее.

На этапе получения цифровой или аналоговой информации наиболее важным становится выделение полезного сигнала на фоне шумов, что реализуется с помощью различных схем фильтрации.

Для обработки в режиме реального времени слабых сигналов с нестационарным характером шумов и помех в измерительной технике можно использовать цифровые адаптивные фильтры [2].

Сущность предложенного цифрового адаптивного фильтра 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.

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: при выполнении условия $y_i \geq Y_{\text{ср}}$, где $Y_{\text{ср}}$ – среднее значение или медиана последовательности y_i , наблюдение можно отнести к классу с ошибкой $\varepsilon \geq 0$; в противном случае наблюдение относится к классу с ошибкой $\varepsilon < 0$. Наблюдения с $\varepsilon = 0$ можно отбрасывать или относить к классу предыдущего наблюдения. Далее определяют число серий r в последовательности, среднее значение μ и дисперсию σ^2 :

$$\mu = \frac{2N^+N^-}{N} + 1; \quad \sigma^2 = \frac{2N^+N^-(2N^+N^- - N)}{N^2(N - 1)};$$

где N^+ , N^- - число исходов, относящихся к классам с ошибкой $\varepsilon \geq 0$ и с ошибкой $\varepsilon < 0$ соответственно.

Далее задаются уровнем значимости и сравнивают экспериментальное число серий r с границами принятия гипотезы статистической независимости, определяемыми относительно μ по уровню значимости.

В разработанном фильтре использовано определение уровня значимости, соответствующего границам $[\mu - r; \mu + r]$. Через уровень значимости или связанные с ним величины можно определить вероятность статистической независимости данных.

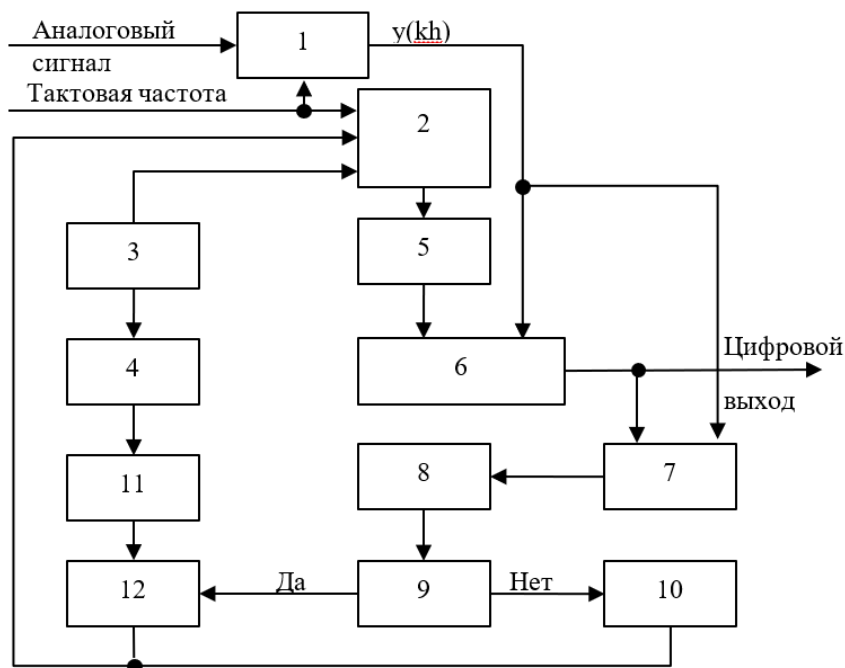


Рисунок 2 – Адаптивный фильтр: 1 – АЦП.; 2 - наращивание переменной состояния; 3 – инициализация начальных установок; 4 - расчет среднего и дисперсии для N наблюдений при статистической независимости отсчетов; 5 - вычисление весового коэффициента; 6 - авторегрессивная фильтрация скользящего среднего; 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

Функциональная схема фильтра приведена на рис. 2. В нем применен непосредственный подсчет серий r в блоке 8, причем наблюдение с $\varepsilon = 0$ 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 .

ЛИТЕРАТУРА

1. Адаптивная цифровая фильтрация для обработки сигналов от полупроводниковых пленочных газовых сенсоров / И. О. Оробей [и др.] // Химическая технология и техника : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 322-324.

2. Фильтр с адаптацией по вероятностному критерию / И. О. Оробей [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ, 2020. – № 1 (230). – С. 50-56

И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;
М.А. Анкуда, ст. преп.
(БГТУ, г. Минск)

ПРОТОЧНЫЙ ЯМР-АНАЛИЗАТОР

В настоящее время важной задачей измерительной техники является разработка быстрых методов анализа качественных и количественных характеристик технологических потоков на различных стадиях производства, а также при проведении лабораторного анализа различных физических и химических свойств среды.

Определение содержания протонов водорода, углерода и других элементов в различных веществах представляет собой одно из наиболее перспективных применений ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Использование явления ЯМР является одним из возможных вариантов решения данной задачи, так как исследования, проводимые методом ядерно-магнитной спектроскопии, не вносят необратимых изменений в физическую структуру и химический состав исследуемой среды.

Метод ямр позволяет производить быстрый анализ, причем результаты измерений поступают в виде электрических сигналов, что дает возможность автоматического регулирования процесса переработки. Поэтому для достижения необходимого уровня контроля качественных параметров был предложен ямр-анализатор состава вещества.

В работе описан ЯМР-анализатор протоносодержащих веществ, принцип работы которого состоит в следующем. Трубка, по которой протекает исследуемое вещество помещают, помещается между полюсами постоянного магнита внутри катушки регистрации, которая одновременно является и источником радиочастотного воздействия [1].

Трубка, подключенная параллельно некоторому участку технологического трубопровода с исследуемой средой, имеет на входе и выходе запорные устройства, которые обеспечивают отбор образца для исследования и его последующую замену.

Под воздействием радиочастотного поля начинает наблюдаться сигнал ЯМР. Полученный сигнал поступает на спиновый детектор. В качестве спинового детектора использована автодинная схема. Структурная схема анализатора представлена на рисунке 1.

Ось измерительной катушки ортогональна магнитному полю постоянных магнитов с индукцией B_0 . Для регистрации сигнала ЯМР необходимо отклонить макроскопическую намагниченность на угол 90° .

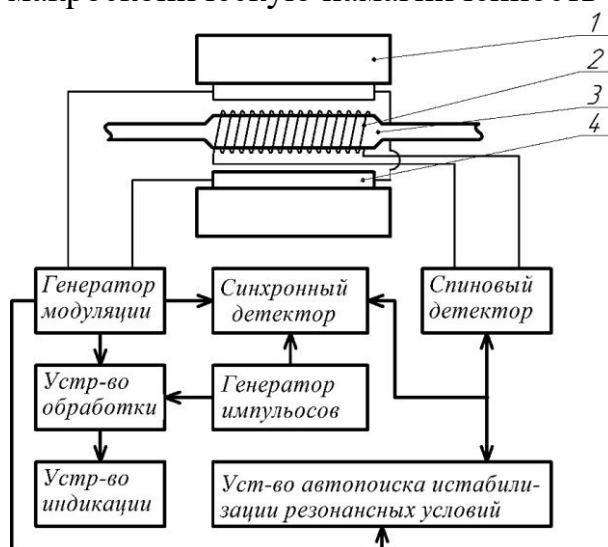


Рисунок 1 – структурная схема ЯМР-анализатора: 1 – постоянный магнит; 2 – катушка регистрации; 3 – трубка с исследуемым веществом; 4 – катушка модуляции

Основными уравнениями ЯМР являются уравнения Блоха, описывающие поведение компонент макроскопического вектора намагниченности образца M . Если подачей поля B_1 вывести M из равновесия, то после выключения B_1 равновесное значение M_z будет устанавливаться по закону:

$$dM_z/dt = (M_0 - M_z)/T_1,$$

где $M_0 = \chi_0 \cdot H_0$ – равновесное значение намагниченности; χ_0 – статическая ядерная магнитная восприимчивость (при связи намагниченности с напряженностью χ_0 – безразмерная величина).

Равновесное значение $M_x = M_y = 0$. Эти компоненты стремятся к равновесию с поперечным временем релаксации T_2 :

$$dM_x/dt = -M_x/T_2; dM_y/dt = -M_y/T_2$$

При воздействии на образец радиочастотного поля резонансной частоты на вектор M действует эффективное поле $B_{эф} = i \cdot B_1$, направленное по x' , и M вращается вокруг x' в плоскости $z'Oy'$ с $\omega_1 = \gamma \cdot B_1$. При включении поля B_1 на время t_n вектор момента повернется на угол $\Theta = \omega_1 \cdot t_n$. Если t_n выбрать из условия $\Theta = \omega_1 \cdot t_n = \pi$, то после импульса момент будет ориентирован антипараллельно B_0 . После $\pi/2$ -импульса момент ориентируется параллельно оси y' , и сразу после включения B_1 магнитный момент во вращающейся системе координат будет

покоиться. В лабораторной системе он прецессирует с угловой частотой $\omega = \gamma \cdot B_0$ перпендикулярно B_0 . Если образец находится в катушке, ось которой лежит в плоскости XOY (перпендикулярной постоянному магнитному полю), то в результате прецессии в ней наводится ЭДС. Если бы спины были независимы и прецессировали с одной частотой, то ЭДС оказалась бы постоянной. Из-за взаимодействия с окружением спины имеют разные частоты. При этом происходит расфазировка спинов в XOY , и сигнал спадает до нуля. Этот процесс описывается как $M_{\perp} = M_0 \cdot \exp(-t/T_2)$.

В лабораторной системе координат временная зависимость поперечной намагниченности будет иметь вид

$$M_{\perp} = M_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \cdot \sin \omega t.$$

Для наблюдения спинового эха используют уширение линии введением неоднородности поля в образце ΔB_0 , чему отвечает частотный интервал $\Delta\omega = \gamma \cdot \Delta B_0$. Если $1/\gamma\Delta B_0 = T_2' \ll T_2$, то спад сигнала определяется эффективным временем релаксации $T_2' \ll T_2$:

$$1/T_2^* = 1/T_2 + 1/T_2' = 1/T_2 + \gamma\Delta B_0$$

После $\pi/2$ -импульса вектор M , состоящий из некоторых трех спинов «1», «2» и «3», направлен по оси y' вращающейся системы координат. Через время в несколько T_2 произойдет расфазировка в плоскости XOY . Пусть спин «2» прецессирует с частотой $\omega_0 = \gamma B_0$, а спины «1» и «3» – с частотами $\omega_1 > \omega_0 > \omega_3$. Если через время τ подать π -импульс, то это приведет к повороту каждого из векторов на 180° вокруг x' . Положение спинов поменяется: впереди будет более медленный, а наиболее быстрый сзади. Векторы сфазированы через время 2τ от начала цикла, и получится сигнал эха. Если π -импульсы подавать через $\tau, 3\tau, \dots (2n-1)\tau$, то импульсы эха возникают при $t = 2\tau, 4\tau, \dots 2n\tau$ (последовательность радиочастотных импульсов Карра-Пурселла-МейбумаГилла). Их амплитуда спадает по экспоненте с истинным T_2 . Время τ обычно выбирается так, чтобы $\tau \ll T_1$, восстановлением продольной компоненты намагниченности при этом можно пренебречь. После импульса система возвращается в исходное состояние за счет релаксации, в приемной катушке индуцируется сигнал, пропорциональный намагниченности. Начальная амплитуда сигнала пропорциональна количеству ядер в веществе, т.е. количеству вещества:

$$A = A_0 \exp(-\tau/T), A = \sum_{i=1}^n A_{0i} \exp(-\tau/T_i),$$

где A – амплитуда сигнала ЯМР, B ; A_0 – начальная амплитуда сигнала

ЯМР, V ; T – время релаксации, с; n – число компонент.

Для регистрации времени продольной релаксации T_1 используется иная импульсная последовательность, которая состоит из двух радиочастотных $\pi/2$ -импульсов. До воздействия первого $\pi/2$ импульса, суммарная намагниченность M_0 системы ядер ориентирована параллельно оси z , направление которой совпадает с направлением постоянного магнитного поля V_0 . Первый $\pi/2$ -импульс поворачивает суммарную намагниченность в плоскость XOY , перпендикулярную направлению постоянного магнитного поля. Во вращающейся вокруг оси z' системе координат суммарная намагниченность после воздействия первого $\pi/2$ -импульса будет параллельна оси y' . В процессе восстановления продольной компоненты намагниченности к равновесному состоянию (продольной релаксации) к моменту времени τ_1 суммарная намагниченность повернется на некоторый угол вокруг оси x' . Воздействуя в момент времени τ_1 вторым $\pi/2$ -импульсом, можно перевести продольную компоненту намагниченности M_1 в плоскость XOY , в которой она может быть измерена.. Время продольной релаксации T_1 определяют по зависимости значения M_1 от времени между импульсами τ_1 в серии измерений с различными значениями τ_1 :

$$M_1(\tau_1) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{\tau_1}{T_1}}\right)$$

Для получения большой амплитуды сигнала необходимо применять магнитную систему, которая обеспечит однородность магнитного поля с величиной индукции до нескольких десятых долей тесла (Тл).

Время релаксации зависит от состава, температуры и содержания примесей. Определение состава сводится к разложению релаксационной кривой на экспоненты, отвечающие отдельным компонентам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкуда, М. А. Первичный измерительный преобразователь спектрометра ЯМР для нефтепродуктов / М. А. Анкуда, И. О. Оробей, В. В. Сарока // Материалы LIX отчетной научной конференции преподавателей и научных сотрудников ВГУИТ за 2020 год : в 3-х ч. - Воронеж : Воронежский государственный университет инженерных технологий, 2021. – Ч. 2. – С. 107–109.

2. Ядерный магнитный резонанс. Учебное пособие / Бородин П.М. [и др.]; под ред. П. М. Бородина. –Л.: Изд-во Ленинград. ун-та, 1982. – 344 с.

И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
В.В. Сарока, доц., канд. техн. наук;
М.А. Анкуда, ст. преп. (БГТУ, г. Минск)

АНАЛИЗ НАМАГНИЧЕННОСТЕЙ ДВИЖУЩИХСЯ СРЕД ДЛЯ ЯМР-АНАЛИЗАТОРОВ ПРОТОЧНОГО ТИПА

В состав большинства веществ входят атомы водорода, вещества, дающего сигнал ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Это позволяет использовать метод ЯМР для получения информации о некоторых технологических параметрах, таких как расход, влажность, концентрация. Расходомеры на эффекте ЯМР можно использовать для измерения расходов протоносодержащих жидкостей.

Структурная схема ЯМР-измерителя расхода с временным разделением процесса отметки и регистрации представлена на рис. 1 [1]

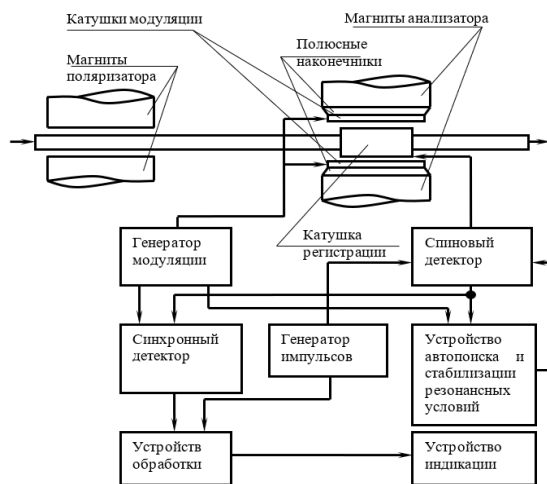


Рисунок 1 – Структурная схема меточного однокатушечного ЯМР-расходомера

В меточных ЯМР-расходомерах требуется устройство, которое будет создавать в потоке метки ЯМР. При этом расход определяется по времени прохождения меткой измерительного участка анализатора. Метка в жидкости выставляется путем изменения знака намагниченности за короткий промежуток времени. Под действием течения намагниченность изменяется и после полного выхода метки принимает начальное значение.

При анализе подобного типа устройств необходимо учитывать некоторые особенности эффекта ЯМР в движущихся средах. Первой особенностью ЯМР в движущихся образцах является зависимость интенсивности сигнала от скорости. А также необходимо учитывать, что

в неподвижном образце скорость изменения намагниченности определяется противоположным влиянием намагничивания ядер в постоянном поле B_0 и размагничивания радиочастотным полем B_1 [2]:

$$dM/dt = (\chi_0 B_0 - M)/T_1 - \gamma^2 B_1^2 T_2 M$$

где M – намагниченность в направлении B_0 ; B_1 – амплитуда резонансного вращающегося поля; χ_0 – ядерная магнитная восприимчивость, (Ам/(Вс)).

Для создания B_1 используют линейно поляризованное поле катушки, которое можно разложить на два вращающихся в противоположных направлениях поля. Поле, вращающееся в направлении вращения вектора намагниченности, обуславливает резонансные эффекты. Для установившегося процесса ($dM/dt = 0$) стационарная намагниченность, пропорциональная интенсивности сигнала [2]:

$$M_s = \chi_0 B_0 / (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2) = \chi_0 B_0 Z,$$

где $Z = (1 + \gamma^2 B_1^2 T_1 T_2)^{-1}$.

Для движущейся жидкости намагниченность зависит от намагниченности $M_{\text{вх}}$ на входе в катушку регистрации и сменяемости в катушке регистрации:

$$M(x) = (M_{\text{вх}} - \chi_0 B_0 Z) \exp(-x/(WT_1 Z)) + \chi_0 B_0 Z,$$

где x – линейная координата по оси катушки регистрации, м; W – скорость жидкости, м/с.

Амплитуда сигнала ЯМР определяется средней по длине катушки регистрации l намагниченностью. Приращение интенсивности сигнала

$$(A - A_0)/A_0 = WT_1 (M_{\text{вх}} - \chi_0 B_0 Z) / (\chi_0 B_0 l) (1 - \exp(-l/WT_1 Z)),$$

где A – амплитуда сигнала ЯМР движущейся жидкости, В; A_0 – амплитуда сигнала ЯМР от неподвижной жидкости, В.

С ростом скорости интенсивность сигнала растет, пока вся насыщенная жидкость в объеме регистрации не будет сменяться ненасыщенной за время между двумя актами резонанса, что описывают введением эффективного времени $T_{1\text{э}}$

$$T_{1\text{э}}^{-1} = T_1^{-1} + T_{1\text{с}}^{-1},$$

где $T_{1\text{с}}$ – время, за которое часть неполяризованных ядер в катушке регистрации сменяется поляризованными из-за течения жидкости.

Особенностью ЯМР в движущихся средах является возможность предварительной поляризации. Для наблюдения сигнала необходимо, чтобы намагнитился образец. На практике для проточных жидкостей используют поляризацию сильным магнитным полем [2]. Намагниченность поляризованной жидкости после транспортного участка на входе в катушку регистрации имеет вид:

$$M_p = (M_n + (\chi_0 B_n - M_n))(1 - \exp(-t_{пл}/T_1))\exp(-t_{тр}/T_1),$$

Где M_n – намагниченность на входе поляризатора; B_n – индукция поля поляризатора; $t_{пл}$ – время нахождения жидкости в поле поляризатора; $t_{тр}$ – время прохождения транспортного участка.

Максимальная намагниченность на входе в катушку регистрации обеспечивается при выполнении условий [2]:

$$\begin{aligned} t_{пл}/T_1 = V_n/(QT_1) &>> 1; \\ t_{тр}/T_1 = V_{тр}/(QT_1) &<< 1, \end{aligned}$$

где Q – расход жидкости; V_n – объем поляризатора; $V_{тр}$ – объем транспортного участка.

Ряд особенностей эффекта ЯМР в движущихся образцах появляется при регистрации. Существует зависимость амплитуды сигнала от скорости без учета поляризации и насыщения из-за связи между амплитудой и углом нутации:

$$A \sim (1 - \cos\theta)/\theta = (1 - \cos(\gamma B_1 l/W))/(\gamma B_1 l/W).$$

При регистрации сигнала в поле с продольным градиентом поле, действующее на элемент объема движущейся жидкости, изменяется по закону:

$$dB/dt = W grad_{пр} B + 2\pi B_m f_m \cos(2\pi f_m t) + dB_p/dt,$$

где B_m – амплитуда модуляции; f_m – частота модуляции; dB_p/dt – скорость линейной развертки.

Для регистрации сигнала ЯМР движущейся жидкости используются катушки Блоха, мостовые детекторы, схема Роллина, автодинные спиновые детекторы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анкуда, М. А. Анализ работы меточного однокатушечного ЯМР-измерителя расхода жидкостей / М. А. Анкуда // Труды БГТУ. Серия VI, Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ, 2008. – Вып. XVI. – С. 99–102.
2. Анкуда, М. А. Адаптивный меточный однокатушечный ЯМР-расходомер / М. А. Анкуда // Труды Белорусского государственного технологического университета. Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ, 2011. – № 6 (144). – С. 117–121.

САМОТОРМОЗЯЩИЕСЯ АСИНХРОННЫЕ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛИ С КОНИЧЕСКИМ РОТОРОМ

На различного рода грузоподъемном оборудовании нашли широкое применение самотормозящиеся асинхронные электродвигатели с коническим ротором. У данного типа двигателей электромагнитная система двигателя и тормоза объединены в одно целое. Схема конструкции самотормозящегося асинхронного электродвигателя с коническим скользящим ротором показана на рисунке. Он состоит из основных элементов: статор 1, станина 2, статорная обмотка 3, ротор 4, вал электродвигателя 5, вентилятор 6 с тормозной колодкой 7, подшипниковый щит 9, подшипники 8 и пружина 10.

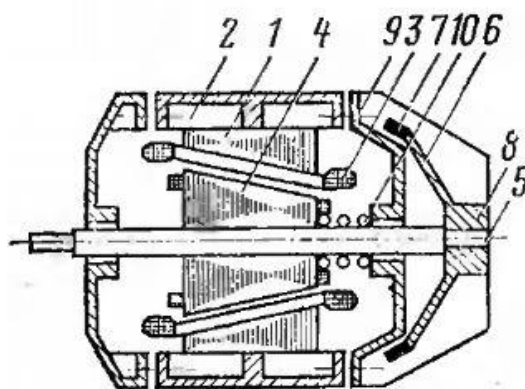


Рисунок 1 – Схема конструкции самотормозящегося асинхронного электродвигателя с коническим скользящим ротором

В отличие от классического асинхронного электродвигателя статор и ротор имеют параллельные конические формы. На вал электродвигателя также насаживается вентилятор охлаждения 6, но он, помимо основной функции охлаждения статора электродвигателя по время работы, еще выполняет роль тормоза, т.к. на ближней к подшипниковому щиту кромке вентилятора расположена тормозная колодка. Вал двигателя вместе с пакетом ротора и вентилятором может перемещаться в небольших пределах в осевом направлении в подшипниках двигателя. Крайние положения вала двигателя ограничиваются механическими упорами. На валу двигателя также находится пружина, которая одним концом упирается в пакет ротора, а другим – в подшипниковый щит.

Работа самотормозящегося асинхронного электродвигателя с коническим ротором происходит следующим образом:

1) До подачи напряжения питания пружина стремится вытолкнуть ротор из статора, при этом ротор смещается влево по своей оси и тормозные колодки прижимаются за счет усилия пружины к подшипниковому щиту, создавая тормозной момент. Нормальнозамкнутый тормозной механизм;

2) При пуске двигателя создается не только вращающий момент на валу, но и сила магнитного притяжения ротора к статору. Под действием этой силы ротор втягивается внутрь статора, сжимая пружину, тормозные колодки отходят от поверхности подшипникового щита, и вал двигателя начинает вращаться. Между статором и ротором остается необходимый воздушный зазор.

3) После снятия напряжения с обмоток двигателя пружина мгновенно прижимает вентилятор к кожуху, происходит торможение.

Данный тип электродвигателей не нуждается в дополнительных элементах коммутации, как двигатели с внешним тормозом, и нет нужды в наличии отдельных цепей управления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Частотное регулирование двигателя с конусным ротором. – Режим доступа: http://www.intechnics.ru/article_konusny-rotor.html. – Дата доступа: 7.02.2023

2. Электродвигатели с коническим ротором со встроенным тормозом. – Режим доступа: https://krandetal.ru/dvigately_s_tormozom.html. – Дата доступа: 7.02.2023

3. Ограничение диапазона рабочих частот! – Режим доступа: <https://luwer.by>. – Дата доступа: 7.02.2023

РЕАЛИЗАЦИЯ МНОГОСКОРОСТНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОДВИГАТЕЛЕМ ТЕЛЬФЕРА С КОНИЧЕСКИМ РОТОРОМ

Все чаще в связи с технологическими требованиями самотормозящиеся асинхронные электродвигатели с коническим ротором применяются совместно с частотными регуляторами в многоскоростном режиме эксплуатации.

Была проведена работа по настройке частого преобразователя модели Canoon CV800-011G-14TF (11 кВт, 25 А, 380В) управления тельфером максимальной грузоподъемностью 5 тонн, оборудованного самотормозящимся электродвигателем с коническим ротором со следующими номинальными параметрами: мощность 7,5 кВт; частота вращения 1430 об/мин; номинальный ток 19 А.

Требовалось реализовать дистанционное управление частотным преобразователем через дискретные входы по следующей схеме:

1) Контакт К1 (переключатель) «ПУСК» и контакт К2 (переключатель) «РЕВЕРС» (клеммы X1, X2 и GND).

2) Для реализации возможности использования скорости 2 был подключен контакт К3 (переключатель) «АЛТ» к клеммам X3 и GND.

3) Функции ПУСК, СТОП и РЕВЕРС зависят от состояния входов S1 и S2.

4) Для осуществления ступенчатого изменения скорости на вторую, необходимо включить К3. Размыкание контакта К3 приведет к переходу на первую скорость.

Требовалось реализовать двухступенчатое управление скоростью самотормозящегося асинхронного электродвигателя с коническим ротором: первая скорость при частоте напряжения питания электродвигателя 20 Гц, вторая скорость при частоте напряжения питания электродвигателя 50 Гц.

При этом торможение с грузом массой 5 тонн должно происходить максимально быстро без существенных провисаний.

При стандартном времени разгона происходила электрическая и механическая перегрузка привода, что вполне закономерно при работе с заторможенным электродвигателем. Время разгона в 0,5 сек. позволило осуществить уверенный подъем груза массой 5 тонн, при этом

максимальный ток мог достигать значений до 27 А, что частотный преобразователь переносил без особых трудностей, т.к. он был выбран с запасом, а его номинальный ток был 25 А с возможностью перегрузки: 110% – долговременная, 150% на 1 мин, 180% на 5 сек.

Вопрос торможения с грузом массой 5 тонн без существенных провисаний был реализован режимом остановки "выбегом до остановки". В этом режиме происходит отключение питания электродвигателя, что способствует резкому перемещению ротора электродвигателя за счет пружины и срабатыванию тормоза.

При контролируемом торможении постоянным током происходило растягивание процесса торможения во времени и увеличение проседания груза.

Наибольшую трудность при наладке тельфера с самотормозящимся асинхронным электродвигателем с коническим ротором представлял режим перехода с большей скорости (50 Гц) на первую (20 Гц). Оптимальное время торможения было определено в 0,2 с, что обеспечивало смену скоростей с необходимой динамикой, но имеющийся тормозной резистор 135 Ом 1,1 кВт после нескольких подряд смен скоростей с максимальной грузоподъемности тельфера очень сильно перегревался (в процессе торможения ток доходил до 2 А). После замены тормозного резистора на более мощный 34 Ом 4,25 кВт получилось оптимизировать температурный режим и обеспечить необходимую динамику торможения с высокой надежностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Преобразователь частоты Canroon CV800-011G-14TF 11 кВт 25 А, 380В. – Режим доступа: <https://luwer.by/CV800-011G-14TF/>. – Дата доступа: 7.02.2023
2. Преобразователи частоты Canroon CV800. – Режим доступа: <https://luwer.by/Canroon-CV800/>. – Дата доступа: 7.02.2023

М.Ю. Подобед, ст. преп.;
Д.Е. Сидорчик, ст. преп.;
В.А. Стоцкий зав. лабораторией
(БГТУ, г. Минск)

УСТРОЙСТВА ПЛАВНОГО ПУСКА. ONLINE SOFT STARTER

Устройства плавного пуска получили широкое распространение в промышленности и в народном хозяйстве. Применение устройство плавного пуска позволяет значительно уменьшить пусковые токи, нагрузку на электросеть, избавиться от излишних механических нагрузок и гидроударов.

В процессе запуска электродвигателя устройство плавного пуска увеличивает напряжение питания от начального (устанавливается заранее пользователем в диапазоне 30-80% от номинального напряжения) до номинального значения. При плавном, растянутом во времени, увеличении напряжения значительно снижается пусковой ток и динамика его нарастания. В качестве основного силового элемента в устройствах плавного пуска, как правило, применяются тиристоры.

На последней стадии процесса запуска, когда напряжение на электродвигателе достигнет номинального значения, электродвигатель выйдет на постоянную частоту вращения классическое устройство плавного пуска выводит силовые ключи из работы при помощи встроенного и внешнего байпасного (шунтирующего) контактора. Это сделано для того, чтобы силовые ключи не работали постоянно под нагрузкой, выделяя дополнительное тепло.

В последнее время из-за своих эксплуатационных особенностей начинают получать все более широкое распространение устройства плавного пуска типа Online. Основная их особенность заключается в том, что в них отсутствует байпасный контактор, а после запуска тиристоры переводятся в полностью открытое состояние. Излишки получаемого в процессе работы тепла отводятся от силовых элементов при помощи радиатора охлаждения с принудительным охлаждением от внешних вентиляторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Особенности управления электродвигателем. – Режим доступа: <https://luwer.by/>. – Дата доступа: 7.02.2023

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕРМИСТОРА В КАЧЕСТВЕ ТЕПЛООВОГО РАСЦЕПИТЕЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО ВЫКЛЮЧАТЕЛЯ

В статье "Способы реализации теплового расцепителя в конструкции автоматического выключателя" коллективом авторов были рассмотрены решения по реализации теплового расцепителя в конструкции автоматического выключателя. Авторами были описаны следующие варианты реализации теплового расцепителя: классическая биметаллическая пластина, биметаллического диска и герметичный капилляр.

В качестве альтернативного варианта реализации теплового расцепителя представляется возможность использования электрических элементов с изменяющейся, в зависимости от температуры, электрическим сопротивлением. При продолжительном протекании высоких токов через такие элементы происходит их нагрев, что приводит к резкому уменьшению их сопротивления и увеличению проводимого тока.

Увеличение проводимого тока в свою очередь должно приводить к срабатыванию электромагнитного расцепителя, который приводит в действие механизм автоматического выключателя, и последующему отключению аппарата защиты электрической сети.

Применение такого способа реализации теплового расцепителя автоматического выключателя, к сожалению, применимо в узком диапазоне рабочих токов и требует больших работ по калибровке электрического аппарата.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подобед, М. Ю. Способы реализации теплового расцепителя в конструкции автоматического выключателя / М. Ю. Подобед, Д. Е. Сидорчик, В. А. Стоцкий // Химическая технология и техника : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 319–320.

О РАЗМАГНИЧИВАНИИ ФЕРРОМАГНИТНЫХ ТЕЛ

Изделия из ферромагнитных материалов в процессе изготовления, обработки и сборки подвергаются воздействию магнитных полей и намагничиваются. Намагниченные детали притягивают к себе ферромагнитные частицы, их магнитные поля оказывают вредное влияние на измерительные устройства.

Примером вредного влияния намагниченности магистральных труб нефтепроводов и газопроводов может служить то, что при сварке расплавленный металл труб под действием сил магнитного поля падает не в свариваемое место, а разбрызгивается по поверхности трубы. Опыт этих работ показал, что сроки и стоимость ремонта трубопроводов во многом зависят от степени намагниченности труб.

Наблюдаемое при этом воздействие магнитного дутья, которое является следствием наличия остаточного магнетизма в металле трубопровода, на сварочный процесс нарушает стабильность горения дуги и формирование сварного шва. Предельные значения индукции магнитного поля в зоне сварки, не оказывающие вредного влияния на процесс, находится на уровне 1-3 мТл для ручной дуговой сварки в зависимости от положения шва (нижне, вертикальное, потолочное).

Остаточная намагниченность при сборке подшипников также оказывает вредное влияние на их качество и эксплуатационные показатели. Она вызывает ускоренный износ подшипников из-за удержания ферромагнитных частиц на трущихся поверхностях, а также разрушение подшипников при возникновении электрических токов от вращающихся намагниченных деталей. Намагниченность возникает в основном на стадии изготовления колец подшипников и при их шлифовании на станках с электромагнитными закрепляющими устройствами и затем сохраняется после сборки подшипников.

Важной особенностью собранного подшипника является и векторное сложение магнитных векторов элементов собранного подшипника. По этой причине необходимо размагничивать также материал подшипника. Таким образом, размагничивание деталей и контроль уровня остаточной намагниченности являются весьма актуальными задачами, грамотное решение которых позволяет достигать высокого качества и долговечности продукции.

Намагниченные детали подшипников перед сборкой обычно размагничивают для устранения вредного влияния намагниченности отдельных участков подшипника. Намагниченность подшипника не остаётся постоянной как по величине, так и по местоположению, а изменяется при относительном вращении колец подшипников. Эта особенность не всегда учитывается на предприятиях-изготовителях.

Из сказанного следует, что ферромагнитные тела необходимо размагничивать. Размагничивание – уменьшение уровня остаточной намагниченности ферромагнитного тела (образца, детали) после устранения внешнего намагничивающего поля.

Ферромагнитные тела – кристаллические вещества, самопроизвольно разбивающиеся на домены. Домен – область ферромагнитного вещества, в которой электроны вращаются в одной плоскости, в результате чего домен всегда намагничен до насыщения и представляет собой постоянный магнит.

Вектор намагниченности магнита, равный сумме векторов намагниченности вращающихся электронов, направлен в одну сторону. Если под действием внешнего магнитного поля суммарный вектор намагниченности направлен в одну сторону, то тело представляет собой постоянный магнит.

Размагничивают магнит также образцы, служащие для определения магнитных свойств материалов, так как эти свойства зависят от магнитной предыстории образцов.

Детали или образцы считаются размагниченными, если векторы намагниченности областей самопроизвольного намагничивания (доменов) располагаются в них хаотически и суммарная намагниченность в любом их сечении равна нулю или меньше величины, заданной техническими условиями или другими нормативными документами. Размагничивают также образцы, служащие для определения намагниченности образца, так как эти свойства зависят от магнитной предыстории образцов.

АКТУАЛЬНОСТЬ КОМПЕНСАЦИИ РЕАКТИВНОЙ МОЩНОСТИ

Особенностью электрических цепей является наличие в них реактивных элементов (индуктивностей и емкостей), которые препятствуют изменению параметров электрической энергии. Так, индуктивности препятствуют любому изменению тока в них, а ёмкости – изменению напряжения. Указанное препятствие выражается в том, что эти элементы в определённые интервалы времени «запасают» и «отдают» электрическую энергию. При выработке, преобразовании, потреблении электрической энергии на переменном напряжении наличие реактивных элементов приводит к колебательному процессу обмена энергией между ними. Реактивности сосредоточены между элементами электрических станций, подстанций, линий электропередач и приёмниками.

Доля электрической энергии, равная энергии обмена между реактивными элементами, называется реактивной энергией. Реактивная энергия не преобразуется в другие виды энергии, но её передача по элементам электрических цепей сопровождается дополнительной нагрузкой этих элементов, а также дополнительными потерями активной энергии на сопротивлениях цепи.

Поскольку реактивная энергия не преобразуется в другие виды энергии, на её производство не расходуется первичный энергоноситель на электрических станциях. Общеприняты понятия, что реактивности индуктивного характера являются потребителями реактивной энергии, а реактивности ёмкостного характера – источниками реактивной энергии.

Так как реактивная энергия работы не совершает, а только циркулирует по линиям электропередач между генераторами и приёмниками, вызывая их нагрев и, соответственно, дополнительные потери мощности, то её нужно компенсировать (уменьшать). Отсюда следует, что задача компенсации реактивных мощностей является актуальной.

При передаче реактивной мощности по сети возникают три негативных аспекта:

- 1) требуется увеличивать электробезопасность проводов и мощность трансформаторов (увеличиваются затраты на сеть), так как растёт величина модуля передаваемого по сети тока;
- 2) появляются дополнительные потери мощности и электроэнергии, так как

$$\Delta P = 3 \cdot I^2 \cdot R = 3 \cdot I_a^2 \cdot R + 3 \cdot I_p^2 \cdot X = p_a + p_p,$$

где p_a – потери активной мощности в сети, обусловленные передачей активной мощности; p_p – потери активной мощности в сети, обусловленные передачей реактивной мощности;

3) появляются дополнительные потери напряжения в сети:

$$\Delta U = U_0 - U = I_a \cdot R + I_p \cdot X$$

Влияние указанных негативных аспектов на электрические сети снижают путём компенсации реактивных мощностей (КРМ).

КРМ – это использование в отдельных узлах сети или непосредственно у потребителей реактивной мощности, так называемых компенсирующих устройств (КУ) или источников реактивной мощности (ИРМ). ИРМ – электрооборудование, потребляющее из сети реактивный ток (индуктивный или емкостной). При этом уменьшается передаваемая по сети или потребляемая в узле нагрузки реактивная составляющая тока (уменьшается загрузка сети током) и снижаются потери активной мощности и потери напряжения:

$$\begin{aligned} \Delta P &= 3 \cdot I^2 \cdot R = 3 \cdot I^2 \cdot R + 3 \cdot (I_p - I_{КУ})^2 \cdot R \\ \Delta U &= U_0 - U = I_a \cdot R + (I_p - I_{КУ}) \cdot X \end{aligned}$$

К компенсирующим устройствам относятся специально изготавливаемое электрооборудование, предназначенное для КРМ: силовые конденсаторы и конденсаторные батареи, фильтровые компенсирующие устройства и активные фильтры, используемые для уменьшения высших гармоник в электрических сетях, синхронные компенсаторы, а также статические КУ.

ИРМ – более широкое понятие. Это все виды КУ и электроприёмники, которые по своему принципу работы помимо выполнения производственных функций могут «вырабатывать» реактивную мощность: синхронные генераторы, синхронные электродвигатели в режиме перевозбуждения, естественные ёмкости воздушных линий электропередачи, вентильные преобразователи с искусственной коммутацией вентилей или выполненные с использованием высокочастотных полностью управляемых полупроводниковых приборов. Распределением источников реактивной мощности (ИРМ) по узлам электрической сети и регулированием их мощностей изменяют потоки реактивных мощностей по элементам цепи, что приводит к изменению потерь активной энергии на элементах и изменению напряжений в узлах цепи. Правильное расположение регулируемых источников реактивных мощностей в узлах позволяет существенно уменьшить потери в энергосистемах.

Сделанные выводы формируют актуальность задачи управления режимами работы электроэнергетических систем и систем электроснабжения.

Объективной тенденцией развития народного хозяйства является дальнейшая широкая электрификация всех его сфер, но при этом нужно иметь в виду, что основным потребителем электрической энергии является промышленность. Для оценки структуры использования энергии в промышленности водится ряд характеристик, таких, как годовое потребление энергии, складывающееся из годового потребления электроэнергии, годового потребления тепловой энергии и годового потребления топлива, идущего непосредственно на технологические процессы. Кроме характеристик для оценки структуры энергопотребления вводятся коэффициенты: электроэнергетический, теплоэнергетический, топливо энергетический, теплоэнергетический и электротопливный. С помощью этих коэффициентов оцениваются соотношения между всеми составляющими годового потребления энергии, и проводится анализ слагаемых общего количества электроэнергии, потребляемой в промышленности, с учётом динамики направления электрификации промышленности.

Анализ структуры потребления энергоресурсов в промышленности позволяет рассматривать методы составления и анализа энергетических балансов промышленных предприятий. Значение балансового метода состоит в том, что он обеспечивает соответствие между потребностью и приходом энергии в энергетическом хозяйстве предприятия.

УДК 681.51

М.В. Клютко, ассист.;
В.П. Кобринец, доц., канд. техн. наук;
Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ МАНИПУЛЯТОРОМ

Электромеханическая система (ЭС) с 5-тью степенями свободы имеет компактную форму, есть возможность установки на пол, подвешивание к потолку или установку на стены. Данный манипулятор демонстрирует отличную свободу движений в любых ситуациях, идеально подходит для сложных задач, таких как сборка, погрузка и разгрузка небольших деталей.

Нами рассмотренная электромеханическая система состоит из элементов: основание, плечо, локоть, предплечье и запястье.

Две основные оси и три оси запястья обеспечивают 5-осевое перемещение (рисунок 1).

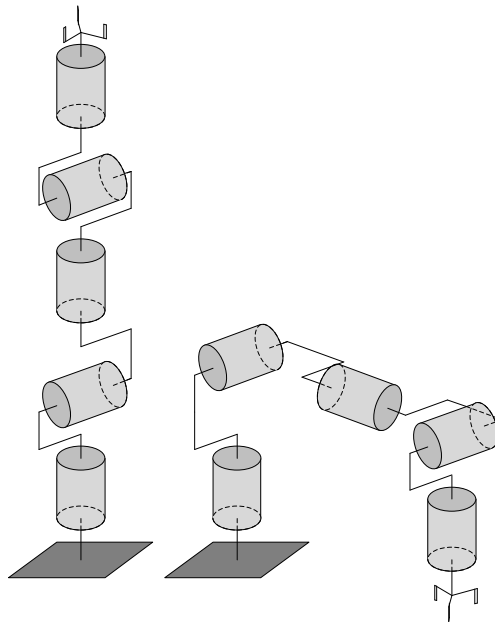


Рисунок 1 – Кинематические схемы ЭС в исходном и в рабочем состоянии

Идеально подходит для различных рабочих пространств: напольное, настенное или потолочное крепление. Использование энкодеров устраняет необходимость обнулять агрегат при включении.

Обратная кинематическая модель.

Модель обратной кинематики, позиционировать сустав и создать конфигурацию суставов требуемые для достижения желаемого положения. Задача обратной кинематики состоит в том, чтобы найти конфигурацию суставов электромеханической системы для позиционирования по направлению и переносу от начальной точки координат. Модель обратной кинематики описывает скорость оперативных координат с совместными скоростями [1, 2].

$$\dot{X} = J(q) \cdot \dot{q} = \begin{bmatrix} V_n \\ W_n \end{bmatrix}.$$

В нашем случае матрица Якоби выглядит следующим образом.

$$\dot{X} = \begin{bmatrix} V_n \\ W_n \end{bmatrix} = J_n \cdot \dot{q} = J_n \cdot \dot{O}.$$

Отметим:

$$\begin{cases} V_{k,n} = (a_k \Lambda L_{k,n}) \dot{q}_k \\ W_{k,n} = a_k \cdot \dot{q}_k \end{cases},$$

$$\Rightarrow \begin{cases} V_n = \sum_{k=1}^n V_{k,n} = \sum_{k=1}^n (a_k \Lambda L_{k,n}) \dot{q}_k \\ W_n = \sum_{k=1}^n W_{k,n} = \sum_{k=1}^n a_k \cdot \dot{q}_k \end{cases} .$$

Каждый столбец матрицы J_5^i выражается как:

$$J_{5,k}^5 = \begin{bmatrix} -P_{5y}^k s_k^i + P_{5x}^k n_k^i \\ a_{kn}^i \end{bmatrix} .$$

Данная работа направлена на изучение и 3D моделирование манипулятора, чтобы упростить взаимодействие человека с электромеханическими системами. Можно выделить, что наша работа может быть использована для управления всевозможных манипуляторов с реальными ограничениями.

Представили кинематическую схему ЭС, обратную кинематическую модель, динамическую модель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yin F., Wang Y.N, Wei S.N.g Inverse kinematic solution for robot manipulator based on electromagnetism-like and modified DFP Algorithms [Journal Acta Automatica Sinica, ScienceDirect] Vol.37, No.1, 2011.74 – 82 p.
2. Megahed S.M. Topological and kinematical study of tree structure robot manipulators: Symbolic computation technique [Journal Robotics and Autonomous Systems] Vol. 7, 1991. – 27–35 p.

УДК 681.5

М.В. Клютко, ассист.;
М.Ю. Подобед, ст.преп., канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

НАСТРОЙКА HD-КАМЕРЫ JHSM300F ДЛЯ РАБОТЫ В КОМПЛЕКСЕ С РОБОТИЗИРОВАННЫМ МАНИПУЛЯТОРОМ DOBOT MAGICIAN

Выбор подходящих технологий обработки изображений для решения конкретной задачи зависит от нескольких факторов. Одним из основных критериев является положение камеры в системе: она может быть стационарно установлена над роботизированным модулем («вне манипулятора») либо интегрирована непосредственно в манипулятор робота («на манипуляторе»).

Во втором случае «орган зрения» робота расположен очень близко к месту выполнения действия или непосредственно на зажимном устройстве, однако, поскольку манипулятор постоянно находится

в движении, вес камеры должен быть минимальным, сама камера должна быть устойчивой к ускорению и вибрациям, а ее кабельные соединения должны быть надежными и подходящими для использования в роботизированных системах.

Прежде чем приступить к разработке «видящего» робота, также необходимо ответить на основополагающий вопрос о том, какая камера лучше справится с поставленной задачей – традиционная промышленная камера или так называемая интеллектуальная (смарт-камера). В смарт-камерах полученные изображения анализируются непосредственно на стороне камеры, тогда как промышленные камеры передают изображения для анализа на ПК, что, как правило, гарантирует более высокую точность и скорость обработки изображений по сравнению со смарт-камерами.

Обе этих архитектуры имеют свои преимущества и недостатки, так что при выборе подходящей системы обработки изображений следует учитывать такие критерии, как допустимая погрешность, скорость технологических процессов и движений робота, тип промышленной среды и, как следствие, необходимый класс защиты системы машинного зрения, несущая способность робота, предпочтительные интерфейсы передачи данных и прочие дополнительные условия.

Тем не менее камера не является единственным решающим фактором эффективного функционирования системы машинного зрения в роботизированной установке. Источник света является важным компонентом любой системы обработки изображений. Только при оптимально подобранном освещении камера обеспечит требуемое качество изображений для их последующего надежного анализа. Оптическая система также играет важную роль.

В роботизированных устройствах, где камера машинного зрения установлена на манипуляторе, следует, помимо прочего, убедиться в том, что вибрация и ускорение при движении манипулятора не приводят к изменению параметров.

Если рабочее расстояние варьируется, рекомендуется выбирать объективы с автофокусировкой. Даже кабели для подключения системы машинного зрения влияют на стабильность системы в целом, особенно в случае установки камеры на манипуляторе: поскольку робот постоянно находится в движении, рекомендуется использовать специальные кабели или даже кабельные цепи, устойчивые к скручиванию и изгибам, чтобы обеспечить надежный обмен данными.

Для использования HD-камеры JHSM300f для работы с роботизированным манипулятором провели определенную настройку (рисунок 1), в которую входят калибровка камеры, цветовая настройка, а также извлечение параметров для установки целевых позиций [1].

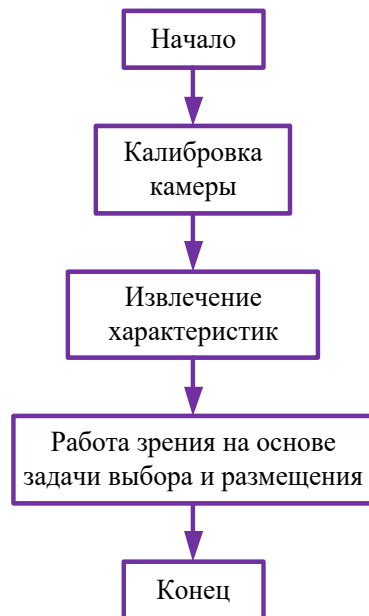


Рисунок 1 – Процесс идентификации зрения

Калибровка камеры направлена на получение матрицы, преобразованной из точек в системе координат изображения, в соответствующие точки манипулятора в декартовой системе координат.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobot Magician. Vision Kit. Operation Guide. – Shenzhen Yuejiang Technology Co.,Ltd., 2018/4/27, v.1.0, p.17.

УДК 681.5

М.В. Клютко, ассист. (БГТУ, г. Минск)

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОБЪЕКТОВ ПО ЦВЕТУ

Промышленный робот – это оборудование для автоматизации различных производственных процессов: погрузка и разгрузка, транспортировка, сложное перемещение исполнительных механизмов.

Рабочий орган промышленного робота – манипулятор с числовым программным управлением. Исполнительный орган имеет несколько степеней подвижности. Благодаря ЧПУ оператор может перепрограммировать оборудование, настроить на выполнение определенных двигательных-управляющих функций.

Наша задача проанализировать функциональные возможности робота-манипулятора Dobot Magician.

Данный комплекс может управляться и программироваться с помощью пульта управления или от главного компьютера через программную среду Dobot Studio.

Комплекс Dobot Magician программируется на языках: Blockly, Python, Java, C/C++/C#, LabView и Objective-C (iOS, MacOS) [1].

Python поддерживает несколько парадигм программирования: структурное, объектно-ориентированное, функциональное, императивное и аспектно-ориентированное. В языке присутствует динамическая типизация, автоматическое управление памятью, полная интроспекция, механизм обработки исключений, поддержка многопоточных вычислений и удобные высокоуровневые структуры данных. Программный код на Python организовывается в функции и классы, которые могут объединяться в модули, а они в свою очередь могут быть объединены в пакеты.

С использованием программного обеспечения был реализован процесс распознавания цвета объектов, их перемещение и последующее комплектование. Также исследовали функциональные возможности комплекса Dobot Magician и сравнивая два основных языка программирования были выявлены достоинства и недостатки каждого из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dobot Magician. User Manual. – Shenzhen Yuejiang Technology Co.,Ltd., 2018/2/9, v.1.2.5, p.138.

УДК 519.9

В.П. Кобринец, доц., канд. техн. наук;
Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук
(БГТУ, Минск)

АЛГОРИТМ СТАТИЧЕСКОЙ ОПТИМИЗАЦИИ ПРОЦЕССА СУШКИ В БАРАБАННОЙ СУШИЛКЕ

Критерий оптимизации для данного процесса имеет вид:

$$\begin{cases} y_1 = f_1(x, U_1, U_2) \rightarrow \max \\ y_2 = f_2(x, U_1, U_2) \rightarrow y_{2\text{зад}} \\ U_{1\min} \leq U_1 \leq U_{1\max} \\ U_{2\min} \leq U_2 \leq U_{2\max} \\ X_{i\min} \leq X \leq X_{i\max} \end{cases} \quad (1)$$

где y_1 – температура высушенного материала; y_2 – температура отходящих газов; U_1 – расход газа; U_2 – температура в камере смешения; x – расход материала

Решение задачи оптимизации будем искать в виде:

$$U_{1\text{опт}} = U_1^*(x) \quad (2)$$

$$U_{2\text{опт}} = U_2^*(x) \quad (3)$$

Для решения задачи оптимизации в условиях действующего промышленного процесса сушки целесообразно получение модели статистики (уравнение регрессии) при пассивном эксперименте с применением метода регрессионного анализа.

Данные полученные в ходе эксперимента составили 120 опытов. С учетом динамических свойств объекта и независимости величин y_i ($i = 1, 2$) в опытах время между ними принято 30 минут.

Получены адекватные уравнения регрессии следующего вида:

$$y_{j,x} = b_0 x_0 + \sum_{i=1}^{k=3} b_i x_i + \sum_{i=1}^{k=3} b_{2i} x_i^2 + \sum_{i=1, i \neq j}^{k=3} b_{ij} x_i x_j \quad (4)$$

где y_1 – температура материала на выходе; y_2 – температура отходящих газов; x_1 – расход газа; x_2 – расход материала; x_3 – температура в камере смешивания.

Составлена и реализована программа статической оптимизации процесса сушки в пакете Optimization Toolbox, входящим в состав математического пакета MatLab.

УДК 519.8

В.П. Кобринец, доц., канд. техн. наук;

Н.П. Коровкина, доц., канд. пед. наук;

Н.Н. Пустовалова, доц., канд. пед. наук (БГТУ, г. Минск)

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРИВОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ МЕХАНИЗМОВ

При оценке энергоэффективности работы технологического оборудования промышленных предприятий необходимо учитывать, что доля затрат на электроэнергию в зависимости от энергоемкости производства варьируется от незначительной до существенной. По оценкам специалистов удвоение цен на электроэнергию вызывает рост цен в промышленности на выпускаемую продукцию на 6-15%. В связи с этим актуальной задачей становится переход на энергосберегающий электропривод, к которому относится вентильно-индукторный.

Применение вентильно-индукторного электропривода связано с рядом его некоторых особенностей:

- по основным массогабаритным и энергетическим показателям ВИП не уступает и даже превосходит частотно-регулируемый асинхронный электропривод. Это связано с важной особенностью ВИМ – полезным использованием насыщения магнитной цепи;

– благоприятные функциональные особенности ВИП: большие моменты при низких скоростях и небольших токах, гибкое управление скоростью, широкий диапазон главного регулирования скорости – делают этот привод очень привлекательным для широких применений;

– большое разнообразие структур ВИП делают этот привод хорошо применимым как в низкооборотных (сотни оборотов в минуту), так и высокооборотных (десятки тысяч оборотов в минуту) версиях.

Итак, ВИП – серьезный конкурент современных регулируемых электроприводов без ограничения по мощности, скорости и т.д.

Также важной проблемой является определение экономии электрической энергии при замене асинхронных двигателей вентильно-индукторными. Экономичность была оценена по: сэкономленной электроэнергии (ΔW), экономии денежных средств на электроэнергию ($C_{сэ}$), сроку окупаемости ($T_{ок}$).

Исходными величинами для расчета экономичности применения ВИД на приводе электродвигателей насосов и вентиляторов явились следующие номинальные мощности асинхронного двигателя и ВИД, коэффициенты полезного действия этих двигателей, число часов работы за год, стоимость ВИД.

Экономический эффект от реализации энергосберегающего мероприятия определяли с учетом приведения к номинальному режиму эксплуатации оборудования, т.к. при трудно прогнозируемом режиме работы оборудования и значительном его отклонении от номинального годовая экономия электроэнергии за более длительный период может существенно отличаться от расчетной.

Экономия электрической энергии при замене асинхронных двигателей на ВИД одинаковых мощностей определяем по величине снижения потерь:

Разность потерь мощности АД и ВИД:

$$\Delta P = \Delta P_{1АД} - \Delta_1 P_{ВИД} = P_{ном} \cdot (1/\eta_{АД} - 1/\eta_{ВИД}), \text{ кВт},$$

где $\Delta P_{1АД}$, $\Delta_1 P_{ВИД}$ – потребляемые мощности соответственно АД и ВИД, кВт; $P_{ном}$ – номинальная мощность двигателей АД и ВИД, кВт; $\eta_{АД}$ – КПД асинхронного двигателя; $\eta_{ВИД}$ – КПД вентильно-индукторного двигателя.

Экономия электрической энергии в год:

$$\Delta W = P_{ном} \cdot (1/\eta_{АД} - 1/\eta_{ВИД}) \cdot t, \text{ кВт/ч},$$

где t – число часов работы за год, $t = 4300$ час.

Стоимость сэкономленной электроэнергии в течение года:

$$C_{сэ} = \Delta W \cdot b, \text{ руб},$$

где $b = 0,23$ руб. – стоимость одного кВт·ч электроэнергии для предприятий по двухставочному тарифу (по состоянию на 1.12.2017 г).

Срок окупаемости мероприятия

$$T_{\text{ок}} = C_{\text{ВИД}} / C_{\text{сэ}}, \text{ год,}$$

где $C_{\text{ВИД}}$ – стоимость ВИД, руб.

В таблице 1 и таблице 2 приведены исходные данные и оценка экономии электроэнергии при замене асинхронных двигателей вентиляльно-индукторными

Таблица 1 – Использование ВИД в насосных агрегатах

№ п/п	$P_{\text{ном}}$, кВт	$\eta_{\text{ад}}$, о.е.	$\eta_{\text{вид}}$, о.е.	ΔP , кВт	ΔW , кВтч	$C_{\text{сэ}}$, тыс.руб	$C_{\text{вид}}$, тыс.руб	$T_{\text{ок}}$, год
1	2,8	0,83	0,92				,66	0,74
2	13	0,85	0,92				69	1,45
3	14	0,85	0,94				75	1,13
4	18,5	0,84	0,92				80	0,95
5	18,5	0,7	0,92				80	0,30
6	22	0,87	0,92				82	1,35
7	30	0,88	0,94				2,08	0,65
8	45	0,87	0,94				2,60	0,68
9	55	0,86	0,92				,	0,96
11							6,41	0,38
12					425		8,45	1,80
13							9,37	1,10
14					9732		11,70	1,30
15					61920		13,00	0,93

Таблица 2 – Использование ВИД в вентиляторах

№ п/п	$P_{\text{ном}}$, кВт	$\eta_{\text{ад}}$, о.е.	$\eta_{\text{вид}}$, о.е.	ΔP , кВт	ΔW , кВтч	$C_{\text{сэ}}$, тыс.руб	$C_{\text{вид}}$, тыс.руб	$T_{\text{ок}}$, год
1					16254		1,79	0,5
2					7740		1,79	1,0
3					20812		1,82	0,4
4					35948		1,82	0,2
5					50138		1,82	0,1
6					19350		5,85	1,3
7					24510		8,45	1,5
8					25800		9,23	1,6
9					75680		12,9	0,8

Приведенные расчеты показали, что при использовании вентиляльно-индукторного электропривода наряду с техническими преимуществами этих двигателей, ВИД дает значительную экономию электроэнергии на предприятиях при небольшом сроке окупаемости.

Таким образом, применение ВИД в качестве электроприводов различного технологического оборудования является перспективным направлением в системах энергосбережения промышленных предприятий.

СПЕЦИАЛИЗИРОВАННЫЕ МОДУЛИ В СОСТАВЕ ERP-СИСТЕМ

Системы управления высшего уровня ERP включают специализированные модули, связанные с производственно-техническими, финансово-экономическими операциями. Они направлены на бизнес-планирование, планирование продаж и деятельности, планирование производства; формирование графика выпуска продукции, планирование потребностей в материальных ресурсах, планирование производственных мощностей, оперативное управление производством. В состав специализированных модулей, расширяющих возможности ERP-систем, все чаще включаются модули, призванные отвечать за улучшение экологических аспектов промышленного предприятия.

Рассмотрена задача проектирования специализированного модуля в виде мониторинговой системы, выполняющей контроль над состоянием среды и помогающая руководству предприятия влиять на это состояние. Данная система функционирует на основе методов многокритериальной оптимизации, когда цели, альтернативы и исходы заданы нечетко, но для которой отношения предпочтения, т.е. функция полезности, заданы четко. Для решения поставленной задачи оптимизации определена и максимизирована функция полезности рассматриваемых альтернатив предпочтения. Данная функция полезности рассматривается не как вероятностная, а как нечеткая величина.

Архитектура специализированного модуля экологического мониторинга в виде системы информационной поддержки принятия решений построена таким образом, чтобы обеспечить функционирование подсистем управления баз знаний и вывода знаний как единого целого. Это позволит адаптировать данный модуль к различному программному обеспечению за счет модификации пользовательского интерфейса подсистемы вывода знаний. Рациональное интегрирование специализированных производственно-технических, финансово-экономических и, в частности, модулей экологического мониторинга ERP-систем управления промышленными предприятиями позволит более эффективно прогнозировать развитие экологической ситуации (в том числе и разрушений) на предприятии или его объектах.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МУЛЬТИАГЕНТНОГО ПОДХОДА ОБРАБОТКИ ИНФОРМАЦИИ В СОСТАВЕ ЛОГИСТИЧЕСКИХ ERP-СИСТЕМ

Основными логистическими функциями предприятия являются управление заказами и закупками, транспортировка, управление запасами, управление производственными процедурами, ценообразование, распределение готовой продукции в товаропроводящих структурах предприятия и посредников. При этом под управлением такими системами подразумевается решение задач объемно-календарного планирования, минимизации уровня запасов материальных ресурсов и незавершенного производства, расчета потребностей в материалах.

Это предполагает, то, что множество предприятий, взаимодействуют через цепочки заказов и поставок. И здесь происходит переход от индивидуальных систем к распределенной обработке информации и разработке мультиагентных систем. Под агентом понимается аппаратная или программная сущность, способная действовать в интересах достижения целей, поставленных перед ним владельцем или пользователем. Уровень интеллектуальности определенного агента можно оценить, как способность агента использовать старые знания в новых, может быть, заранее неизвестных ему ситуациях и проблемных областях, где оцениваемый агент приемлем как активный решатель задач. Основная идея агентов – это делегирование. Мультиагентная система представляет собой программную систему, в которой несколько агентов сотрудничают, чтобы достигнуть некоторой цели. Для каждого по отдельности агента поставленная перед системой задача была бы невыполнима, поэтому агенты должны решать ее вместе. При решении задачи они в пределах своего пространства могут обмениваться информацией, делегировать друг другу подзадачи.

В работе рассмотрены три класса архитектур мультиагентных систем, базирующиеся на принципах и методах работы со знаниями, основанные на поведенческих моделях типа «стимул-реакция» и гибридные, а также их возможности и особенности применения в логистических системах управления производством.

А. В. Овсянников, доц., канд. техн. наук (БГУ, г. Минск);
О.Г. Барашко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

ГИСТОГРАММНАЯ ФИЛЬТРАЦИЯ ДАННЫХ

Основная идея гистограммной фильтрации состоит в отказе от привычной для гистограммного оценивания единичной функции включения. Эта функция заменяется нечеткой функцией принадлежности данных конкретному интервалу группирования. В работе показано, что в этом случае можно получить методику построения семейства гистограммных фильтров данных, работающих эффективно на малом объеме данных, устраняющих сильную изрезанность гистограммы, уменьшающих зависимость формы гистограммы от выбираемого числа интервалов группирования и приводящих к «правильную» идентификации закона распределения.

Первый тип гистограммного фильтра реализуется алгоритмом

$$\begin{cases} u_j = \sum_{t=j-1}^{j+1} \mu_{j,t} v_t, & j = \overline{2, m-1}, \\ u_j = \mu_{j,j} v_j + \mu_{j,t} v_t, & j = 1, m, \quad t = (j-m)(m-3)/(m-1) + (m-1), \end{cases} \quad (1)$$

где v_j – число данных попавших в j -тый интервал группирования, $\mu_{j,t}$ – дискретный вариант функции принадлежности, m – число интервалов группирования. Эти уравнения должны рассматриваться с учетом дополнительных ограничений на ступенчатые весовые функции – коэффициенты гистограммного фильтра

$$\begin{cases} \sum_{t=j-1}^{j+1} \mu_{j,t} = 1, & j = \overline{2, m-1}, \\ \mu_{j,j} + \mu_{j,(j-m)(m-3)/(m-1)+(m-1)} = 1, & j = 1, m. \end{cases} \quad (2)$$

$$\begin{cases} \sum_{t=j-1}^{j+1} \mu_{t,j} = 1, & j = \overline{2, m-1}, \\ \mu_{j,j} + \mu_{(j-m)(m-3)/(m-1)+(m-1),j} = 1, & j = 1, m. \end{cases} \quad (3)$$

Алгоритм (1)-(3) может быть охарактеризован как алгоритм обобщенного сглаживания (фильтрации) гистограммы. В отличие от тривиального равномерного сглаживания с весом $1/3$, алгоритм (1)-(3) использует настраиваемые веса, определяющиеся априорной информацией о предполагаемом законе распределения. Причем эти веса определяются не заранее, а в процессе обработки данных.

Коэффициенты $\mu_{j,t}$ образуют матрицу $\mathbf{M} = \{\mu_{j,t}\}$ весовых коэффициентов фильтра размерностью $(m \times m)$. Ненулевыми элементами матрицы \mathbf{M} являются только элементы, находящиеся на главной диагонали и соседних с ней – выше и ниже. Уравнения (2), (3) представляют собой уравнения ограничений на сумму значений коэффициентов $\mu_{j,t}$ по строкам и по столбцам матрицы \mathbf{M} .

Для расчета неизвестных коэффициентов матрицы \mathbf{M} , уравнений (2), (3) не достаточно. Требуется дополнительная информация о связи коэффициентов с априорной информацией относительно предполагаемого закона распределения.

Алгоритмически такую связь можно представить в виде преобразования, которое отображает профиль участка любого закона распределения в некий постоянный уровень

$$\begin{cases} \rho_j = \mu_{j,t} p_t, \\ j = \overline{2, m-1}, & t = \overline{j-1, j+1} \\ j = 1, m, & t = j, (j-m)(m-3) / (m-1) + (m-1). \end{cases} \quad (4)$$

Второй тип гистограммного фильтра реализует идею преобразования (4), но распространённого на все интервалы группирования данных

$$\begin{cases} \rho = \mu_j p_j, & j = \overline{1, m}, \\ \sum_{j=1}^m \mu_j = 1 \end{cases}$$

Целесообразность применение полученных теоретических результатов для быстрой (на малых объемах данных) и эффективной идентификации изменяющихся законов распределения в описательной статистике, при обработке гистограмм изображений. Предложенная методика и разработанный алгоритм гистограммного фильтра легко встраивается в существующие алгоритмы построения гистограмм, например, функции hist, histfit платформы Matlab.

ЛИТЕРАТУРА

1. Орлов. Ю.Н. Оптимальное разбиение гистограммы для оценивания выборочной плотности функции распределения нестационарного временного ряда. *Препринты ИПМ им. М.В.Келдыша*. 2013. № 14. 26с. URL: <http://library.keldysh.ru/preprint.asp?id=2013-14>

2. Chong Gu, Yongho Jeon and Yi Lin. *Nonparametric density estimation in high-dimensions*. Statistica Sinica 23 (2013), 1131–1153.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕЙРОСЕТЕВЫХ АЛГОРИТМОВ В АВТОМАТИКЕ

В мире широкое распространение начали получать математические алгоритмы, называемые нейронными сетями. Главной особенностью данных алгоритмов является их возможность к обучению, за счёт чего решается сразу несколько проблем: во-первых, со временем система, выдающая систематическую статическую ошибку, её сама же скомпенсирует; а во-вторых, при незначительном изменении параметров задачи система сама под эти изменения подстроится в течении некоторого времени.

Широкое распространение подобные алгоритмы получили в творческой сфере, однако их распространение в системах управления также отнюдь не мало.

Наиболее известный вариант применения нейронных сетей в качестве системы управления – это система управления охлаждением серверов компании Google, большинство дата-центров которой оборудованы именно нейронной сетью в качестве контроллера. В качестве метода обучения применяется обучение с подкреплением – метод, при котором обучение сети по сути происходит в течении всего цикла её существования, поскольку после основного этапа обучения сеть оставляют более гибкой, нежели при других методах. Главной же причиной использования именно нейронной сети является то, что сам процесс охлаждения серверов – крайне сложный, комплексный, но при этом требующий высокой точности и мало подходящий для разделения на элементы.

При этом нейронные сети не обязательно будут выступать в качестве контроллера системы, зачастую работа системы должна поддерживаться постоянно, из-за чего внедрение подобного контроллера фактически невозможно, потому что в начале работы, даже после хорошего обучения, система всё равно будет хуже заранее созданной и рассчитанной. Однако здесь возникает второй вариант применения – не контроллер системы, но её элемент.

На основании нейронных сетей широко распространено создание систем технического зрения и прогностических элементов.

Подобное применение сейчас также набирает популярность.

УДК 621.3.072

О.И. Александров, доц., канд. техн. наук; Д.Г. Горячко, инж.;
Н.П. Коровкина, доц., канд. пед. наук (БГТУ, г. Минск)

РАЦИОНАЛЬНАЯ МЕТОДИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С ЭНЕРГОЕМКИМИ ПРОМЫШЛЕННЫМИ ПОТРЕБИТЕЛЯМИ

Комплексное рациональное использование топливно- энергетических ресурсов предполагает оптимальные режимы работы всех звеньев энергетического хозяйства. Однако, традиционный подход к проблеме оптимизации учитывает, прежде всего, экономичное распределение нагрузок между генерирующими источниками энергии. Вместе с тем, решение полной задачи оптимизации должно быть получено с учетом оптимальной нагрузки потребителей, что обеспечивает наибольшую эффективность работы одновременно всех звеньев энергохозяйства, включающих производство, передачу и распределение энергии с учетом интересов потребителей. Таким образом, полное решение всей проблемы возможно при переходе от отдельных режимно-экономических и организационно-технических мероприятий к их системному взаимодействию на основе создания динамической информационной модели. Поставленная задача пока не только не решается, но даже и не сформулирована в полном объеме. В современных условиях слишком явное предпочтение режимных интересов энергосистемы режимным интересам потребителей не может рассчитывать на профессиональную, общественную и административную поддержку. Тем не менее, представляется очевидным, что следует стремиться к достижению определенного компромисса, учитывающего интересы обеих сторон.

Независимо от выбранного принципа организации режимного взаимодействия эксплуатационный персонал энергосистемы и промышленных предприятий должен иметь достоверную информацию о расходных (энергетических) характеристиках отдельных электроприемников и их технологически, территориально или режимно-обособленных групп. Это даст возможность определять диапазоны регулирования активных нагрузок электропотребляющих объектов и оценивать потенциальные возможности как выравнивания и уплотнения графиков нагрузки, так и среза их пиков.

В качестве одного из основных критериев оценки рационального использования топливно-энергетических ресурсов на всех стадиях производства и совершенствования технических процессов выступают оптимальные удельные нормы энергопотребления, которые являются

производными от технологического процесса -- его производительности и энергетических показателей. Разработка оптимальных удельных норм является важным фактором повышения производительности труда, снижения себестоимости продукции, обновления технологий. Планирование норм рационального расхода энергоресурсов выполняется на основе официального документа, изданного Комитетом энергосбережения с учетом определения оптимальной технологии с наибольшей производительностью труда, меньшими затратами, высокой степенью автоматизации и экологической безопасности.

Поставленная задача в полном объеме пока не решена в связи с необходимостью разработки комплекса взаимосвязанных задач, включающих создание системы мониторинга расходных характеристик промышленных предприятий, в том числе и определение их резервов регулирования с учетом дифференцированных по зонам суток тарифов, создание базы данных расходных характеристик удельного электропотребления и выработку механизма контроля. Совместить требования вычислительной эффективности и охвата в моделях оптимизации многих факторов практически удастся только при функциональной декомпозиции задачи, в частности, при раздельном решении задач оптимизации активных и реактивных мощностей.

В общем виде задачу комплексной оптимизации режимов ЭЭС с учетом вариации нагрузок можно сформулировать следующим образом. Необходимо минимизировать некоторую функцию, являющую собой эксплуатационные затраты, с учётом соответствующих ограничений в заданном временном интервале t . Обычно при оптимизации режимов в качестве целевой функции принимаются суммарные эксплуатационные издержки I в ЭЭС, зависящие нелинейно и неявно от параметров оптимизации:

$$I_t = I'_t(T) + I''_t(\pi) + I'''_t(y), \quad (1)$$

где $I'_t(T)$ – издержки, связанные с генерацией, включая расходы на топливо, и реализацией электроэнергии на временном интервале t ; $I''_t(\pi)$ – издержки, вызванные передачей электроэнергии, ее потреблением и затратами на систему управления мощностью потребителей (экономические потери от регулирования нагрузки); $I'''_t(y)$ – издержки, определяемые величиной ущерба от отклонения режимных и качественных параметров электроэнергии от своих оптимальных значений, в том числе и от недоотпуска энергии при аварийных и послеаварийных режимах работы.

Целевая функция (1) является сложной, поскольку мощности электростанций и нагрузочных узлов неявно связаны с другими

переменными с помощью системы нелинейных уравнений установившихся режимов, уравнениями небаланса активной и реактивной мощностей в узлах ЭЭС, а также системой технологических и режимных ограничений. При этом независимые переменные (параметры оптимизации) можно записать следующим образом:

$$\left. \begin{array}{l} P_i, Q_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, j \in J_{PQ}; \\ P_i, U_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, j \in J_{PU}; U_0; \\ k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T, \end{array} \right\}$$

а зависимые переменные – в виде:

$$\left. \begin{array}{l} U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; U'_j, U''_j, j \in J_{PQ}; \\ \theta_i, i \in I_{PU}; \theta_j, j \in J_{PU}; P_0, \end{array} \right\}$$

где P_i, Q_i – активная и реактивная мощности электростанций; P_j, Q_j – активная и реактивная мощности нагрузочных узлов; U'_i, U''_i – действительная и мнимая части вектора напряжения генерирующего узла ЭЭС; U'_j, U''_j – действительная и мнимая части вектора напряжения нагрузочного узла; k'_{ij}, k''_{ij} – действительная и мнимая части комплексного коэффициента трансформации регулируемого трансформатора в ЭЭС; $\theta_i(j)$ – тангенс половинного угла вектора напряжения узла $i(j)$; P_0, U_0 – активная мощность и напряжение базисного (опорного) узла; I_{PQ}, J_{PQ} – множество генераторных и нагрузочных узлов типа P, Q ; I_{PU}, J_{PU} – множество генераторных и нагрузочных узлов типа P, U ; I_{PU}, J_{PU} – множество ветвей схемы замещения ЭЭС, отображающих регулируемые трансформаторы; θ_i, θ_j – тангенс половинного угла вектора напряжения генераторного (нагрузочного) узла. Параметры оптимизации связаны с зависимыми переменными системой нелинейных уравнений установившихся режимов и уравнением небаланса активной мощности в ЭЭС в форме Y или Z , а также уравнениями баланса токов (напряжений) или мощностей в зависимости от формы отображения векторов узловых напряжений в схеме ЭЭС.

При записи уравнений установившегося режима в Y – форме для узлов в $i \in I_{PQ}(J_{PQ})$ – виде небаланса токов в узлах ЭЭС, а для узлов $i \in I_{PU}(J_{PU})$ в виде небаланса активных мощностей в узлах, условия ограничения типа равенств в задаче комплексной оптимизации режимов можно представить в следующей форме:

$$I'_{i(j)нб}(P_i, Q_i, U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, U'_j, U''_j, j \in J_{PQ};$$

$$P_i, U_i, \theta_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, \theta_j, j \in J_{PU}; U_0, k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T) = 0;$$

$$I''_{i(j)\text{нб}}(P_i, Q_i, U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, U'_j, U''_j, j \in J_{PQ}; \quad (2)$$

$$P_i, U_i, \theta_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, \theta_j, j \in J_{PU}; U_0, k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T) = 0;$$

$$P_{i(j)\text{нб}}(P_i, Q_i, U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, U'_j, U''_j, j \in J_{PQ};$$

$$P_i, U_i, \theta_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, \theta_j, j \in J_{PU}; U_0, k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T) = 0.$$

Первые два уравнения составляют для узлов типа P , Q , третье – для узлов типа P , U . Для решения данной системы нелинейных уравнений установившегося режима успешно используется известный метод Ньютона-Рафсона, причем на каждой итерации вместо системы (2) применяется линеаризованная система уравнений относительно приращений искомых переменных: $U'_i, \Delta U''_i, i \in I_{PQ}; \Delta U'_i, \Delta U''_i, j \in J_{PQ}$ и $\Delta U, i \in I_{PU}; \Delta Q_j, j \in J_{PU}$ с элементами матрицы Якоби в качестве коэффициентов левых частей уравнений и небалансами токов и активных мощностей в узлах ЭЭС в правых частях уравнений. Независимые переменные связаны также с зависимыми с помощью уравнения небаланса активной мощности в ЭЭС вида

$$P_{0\text{нб}}(P_i, Q_i, U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, U'_j, U''_j, j \in J_{PQ};$$

$$P_i, U_i, \theta_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, \theta_j, j \in J_{PU}; U_0, k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T) = 0.$$

Таким образом, нелинейная целевая функция I нелинейно и не- явно зависит от большого количества факторов:

$$I = \mathbf{f}(P_i, Q_i, U'_i, U''_i, i \in I_{PQ}; P_j, Q_j, U'_j, U''_j, j \in J_{PQ}; P_i, U_i, \theta_i, i \in I_{PU}; P_j, U_j, \theta_j, j \in J_{PU}; Q_i, i \in I_{PQ}; Q_j, j \in J_{PQ}; U_0; P_0; Q_0; k'_{ij}, k''_{ij}, (ij) \in M_T; P_{ij}, (ij) \in L).$$

Степень нелинейности целевой функции I определяется, в основном, нелинейностью расходных характеристик станций ЭЭС, которые, в свою очередь, представлены в виде кусочно-нелинейных функций, выпуклых вниз на отдельных участках, т. е. целевая функция I в общем случае близка к квадратичной и имеет минимум. Разрешение поставленной проблемы можно получить, например, с применением некоторых упрощений и допущений, основными из которых являются методы пространственной, временной и функциональной декомпозиции.

МЕТОД ОПТИМАЛЬНОГО УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПОТРЕБЛЕНИЕМ ПРИ СОВМЕСТНОЙ РАБОТЕ КРУПНЫХ ПРОИЗВОДСТ С ЭЛЕКТРОСТАНЦИЯМИ БЕЛОРУССКОЙ ЭНЕРГОСИСТЕМЫ

Одна из основных задач, решаемых при оптимизации управления электропотреблением, выравнивание (сглаживание) совмещенных и индивидуальных графиков нагрузки электроприемников.

Традиционный подход к проблеме оптимизации учитывает, прежде всего, экономичное распределение нагрузок между генерирующими источниками энергии. Вместе с тем решение полной задачи оптимизации должно быть получено с учетом оптимальной нагрузки потребителей, т.е. необходимо более правильно учитывать влияние выбранного оптимального режима на работу потребителей. Такой подход к проблеме оптимизации обеспечивает наибольшую эффективность работы одновременно всех звеньев энергохозяйства, включающих производство, передачу и распределение энергий с учетом интересов потребителей. Таким образом, полное решение всей проблемы возможно при переходе от отдельных режимно-экономических и организационно-технических мероприятий к их системному взаимодействию на основе создания динамической информационной модели. Согласно имеющимся сведениям, почерпнутым в различных зарубежных источниках информации, решение подобных задач в комплексной постановке отсутствует, хотя необходимость этого решения очевидна.

Поставленная задача не только не решается, но даже не сформулирована в полном объеме, оптимизационные расчеты выполняются группами режимов энергоуправлений эпизодически в традиционной постановке, без должного учета оптимальных графиков электропотребления промышленных узлов нагрузки.

В силу несовпадения режимных интересов электрогенерирующей и электропотребляющей сфер, организация их взаимодействия сводится к отысканию компромисса, т.е. некоторой системы взаимных уступок сущность которых состоит в допустимых отклонениях каждой из взаимодействующих сторон. В современных условиях слишком явное предпочтение режимных интересов энергосистемы режимным интересам потребителей не может рассчитывать на профессиональную,

общественную и административную поддержку. Тем не менее, представляется очевидным, что следует стремиться к достижению определенного компромисса, учитывающего интересы обеих сторон.

Независимо от выбранного принципа организации режимного взаимодействия эксплуатационный персонал энергосистемы и промышленных предприятий должен иметь достоверную информацию о расходных (энергетических) характеристиках отдельных электроприемников и их технологически, территориально или режимно-обособленных групп. Это даст возможность определять диапазоны регулирования активных нагрузок электропотребляющих объектов и оценивать потенциальные возможности как выравнивания и уплотнения графиков нагрузки, так и среза их пиков.

В качестве одного из основных критериев оценки рационального использования топливно-энергетических ресурсов на всех стадиях производства и совершенствования технических процессов выступают оптимальные удельные нормы энергопотребления, которые являются производными от технологического процесса – его производительности и энергетических показателей. Разработка оптимальных удельных норм является важным фактором повышения производительности труда, снижения себестоимости продукции, обновления технологий. Планирование норм рационального расхода энергоресурсов выполняется на основе официального документа, изданного Комитетом энергосбережения с учетом определения оптимальной технологии с наибольшей производительностью труда, меньшими затратами, высокой степенью автоматизации, экологической безопасности и т.д.

Сформулированная задача в полном объеме пока не решена в связи с необходимостью разработки комплекса взаимосвязанных задач, включающих создание системы мониторинга расходных характеристик промышленных предприятий, в том числе и определение их резервов регулирования с учетом дифференцированных по зонам суток тарифов, создание базы данных расходных характеристик удельного электропотребления и выработку механизма контроля за его соблюдением.

Совместить требования вычислительной эффективности и охвата в моделях оптимизации многих факторов практически удается только при функциональной декомпозиции задачи, в частности, при раздельном решении задач оптимизации активных и реактивных мощностей.

В общем виде задачу комплексной оптимизации режимов ЭЭС с учетом вариации нагрузок можно сформулировать следующим образом. Необходимо минимизировать некоторую функцию, являющую со-

бой эксплуатационные затраты, с учётом соответствующих ограничений в заданном временном интервале t . Обычно при оптимизации режимов в качестве целевой функции принимаются суммарные эксплуатационные издержки в ЭЭС, зависящие нелинейно и неявно от параметров оптимизации.

Принципы построения алгоритма регулирования электропотребления, основанного на использовании коэффициентов штрафа k_{ij} , позволяющие сформировать математическую модель, вписываются в классическую схему симплекс-метода. Алгоритм позволяет выполнить сглаживание (выравнивание) графика электропотребления эквивалентного нагрузочного узла. В качестве совмещенного графика нагрузки может выступать график любой режимной энергетической иерархии – от группового графика части цеха энергоемкого промышленного предприятия до эквивалентного графика нагрузки электроэнергетической системы в составе энергообъединения.

Одним из методов энергосбережения, т.е. снижения максимума нагрузки на промышленном предприятии (ПП) может быть оптимизация режимов напряжения в заводской распределительной сети. Результат достигается путем использования регулирующего эффекта нагрузки, который определяется ее статическими и динамическими характеристиками по напряжению и частоте, найденными экспериментально или аналитически (при отсутствии опытных данных). В проектной практике обычно пользуются альбомами типовых характеристик, которые составляются и периодически обновляются. Поскольку само ПП не может целенаправленно воздействовать на частоту сети, статические и динамические характеристики по частоте могут применяться только энергосистемой для регулирования собственной суммарной нагрузки. Что касается использования для регулирования нагрузки динамических характеристик по напряжению, то они жестко связаны с режимно-технологическим процессом и требуют проведения углубленных исследований на конкретном ПП в рамках его взаимодействия с энергосистемой. Поэтому наибольший практический интерес представляет взаимосвязь режимов напряжения и нагрузки, которая определяется статическими характеристиками нагрузок (СХН). СХН обычно получают путем активного или пассивного эксперимента с использованием соответствующих измерительных устройств.

Выбор необходимой величины изменения напряжения зависит от многих факторов, определяемых СХН и степенью надежности работающего оборудования. В детерминированной постановке эффект снижения электропотребления от изменения напряжения можно выразить следующим соотношением:

$$C = \sum_{t=1}^T [1/\tau k_U \Delta P_t(\Delta U) + \xi k_H Y_t(\Delta U)], \quad (1)$$

где τ – плата за заявленный максимум; k_U – регулирующий эффект активной нагрузки по напряжению, выраженный в относительных единицах; $\Delta P_t(\Delta U)$ – фактическое снижение нагрузки, вызванное изменением напряжения на величину ΔU в распределительной сети ПП; k_H – коэффициент, определяющий надежность работы электрооборудования, в том числе и устойчивость крупных синхронных машин; $Y_t(\Delta U)$ – величина ущерба, вызванного отклонением уровня надежности от оптимального значения при изменении напряжения ΔU ; ξ – коэффициент приведения стоимости к текущему значению рублевого эквивалента; t – время работы основного оборудования, для которого определяется ущерб; T – полный расчетный период времени.

Условие оптимизации режима напряжений получит вид: найти минимум функционала (2) при ограничениях:

$$U_{\min} \leq U \leq U_{\max}, \quad (2)$$

где границы напряжений соответствуют крайним значениям, регламентированными «Инструкцией по проектированию силового и осветительного оборудования промышленных предприятий», которая ограничивает возможный диапазон кратковременных понижений напряжения при управлении электропотреблением десятью процентами.

Сформулированная задача вписывается в математическую модель нелинейного программирования. В результате ее решения находится оптимальный вектор ΔU , который в соответствии с СХН дает максимальный эффект снижения активной мощности ПП. Наибольшая сложность при решении – определение вполне правдоподобных значений k_H и $Y_t(\Delta U)$, которые можно найти при достаточно богатом статистическом материале.

Решение выполняется по одному из стандартных алгоритмов теории нелинейного и динамического программирования.

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;
 Н.М. Олиферович, ст. преп.; Е.В. Ивашко, инж.;
 И.С. Шетько, студ. (БГТУ, г. Минск)

ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ МОДЕЛИРОВАНИЯ НА ОПТИМАЛЬНЫЕ НАСТРОЙКИ ПИД-РЕГУЛЯТОРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ В УСЛОВИЯХ НАЛИЧИЯ ВЫСОКОГО УРОВНЯ ШУМОВ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОМ КАНАЛЕ

Одним из методов настройки систем регулирования является минимизация интегральных критериев качества. Обычно алгоритм применения данного подхода для настройки заключается в определении первичных настроек с помощью какого-либо грубого метода, например, метода Циклера-Никольсона. А затем запуск поискового алгоритма, который производит имитационное моделирование при данных настройках, определение интегрального критерия качества. В общем виде интегральный критерий представляется как

$$I = \int_0^{\infty} f(x, t) dt \rightarrow \min, \quad (1)$$

где x – выходной параметр системы; t – время начала переходного процесса от изменения SP (рис. 1.) или F .

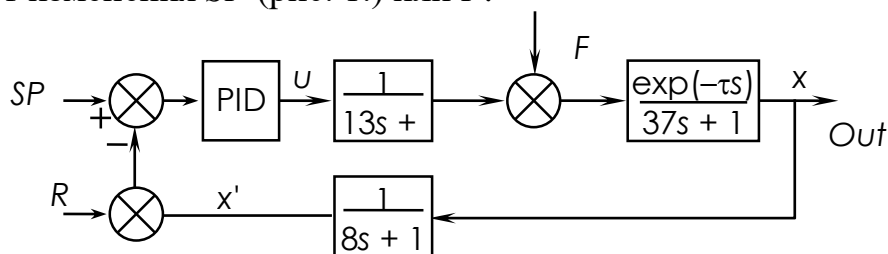


Рисунок – Структурная схема моделирования системы с ПИД-регулятором. SP – задание; x – физический параметр системы; u – сигнал управления исполнительный механизм; x' – сигнал датчика

Одним из тонких моментов настройки по интегральным критериям является выбор времени моделирования. В классической формулировке присутствует параметр бесконечность. В случае имитационного моделирования в таких системах как Matlab значение бесконечности подменяется каким-либо значением конечного времени моделирования. С учетом особенностей численных методов, которые использует Matlab, не всегда результат будет соответствовать теоретическому.

В Matlab присутствуют следующие решатели дифференциальных уравнений: *ode45*; *ode23*; *ode113*; *ode23tb*; *ode15s*; *ode23s*; *ode23t*.

Очень интересно проследить влияние времени моделирования при настройке ПИД-регулятора в случае использования самого популярного метода моделирования в Simulink *ode45* и какое влияние здесь окажет наличие шумовой составляющей в измерительном канале. Дисперсия случайного сигнала с нормальным распределением сигнала R (рис.1 принимала значения $[0, 3,0e-05, 0,0001, 0,0003, 0,001, 0,003, 0,01]$).

Настройку ПИД-регулятора производили по интегральному критерию

$$I = \int_0^{t_M} |x| t^2 dt \rightarrow \min, \quad (2)$$

при разных значениях запаздывания $\tau = [0, 1, 5, 15]$ в объекте.

Результаты настройки можно видеть в табл.1 – 8.

Таблица 1 – Время дифференцирования при $t_M = 200$

Запаздывание	Дисперсия на выходе датчика						
	0	0,00003	0,0001	0,0003	0.001	0.003	0.01
0,1	31.9285	31.0555	30.6733	30.4005	29.5764	28.4739	26.9587
1	29.9050	29.2643	29.1161	28.8533	28.1864	27.2893	26.0914
5	23.2954	23.2300	23.0921	23.1041	23.2529	23.1264	22.7627
15	16.8356	16.8765	16.8460	16.8582	16.9276	17.3111	17.9144

Таблица 2 – Коэффициент усиления регулятора при $t_M = 200$

Запаздывание	Дисперсия на выходе датчика						
	0	0,00003	0,0001	0,0003	0.001	0.003	0.01
0,1	2.9033	2.8290	2.8006	2.7853	2.7387	2.6929	2.6504
1	2.7019	2.6466	2.6330	2.6173	2.5800	2.5458	2.5170
5	2.0408	2.0357	2.0248	2.0231	2.0296	2.0315	2.0322
15	1.3114	1.3143	1.3137	1.3154	1.3201	1.3357	1.3617

Таблица 3 – Время интегрирования при $t_M = 200$

Запаздывание	Дисперсия на выходе датчика						
	0	0,00003	0,0001	0,0003	0.001	0.003	0.01
0,1	18.0319	18.4448	18.6320	18.7561	19.1421	19.6000	20.2309
1	19.4140	19.7651	19.8643	20.0089	20.3515	20.7550	21.3179
5	25.9134	25.9893	26.1080	26.1330	26.1080	26.2279	26.5392
15	41.5216	41.5005	41.5642	41.5882	41.5659	41.2369	40.7217

Увеличение уровня шума приводит к уменьшению времени дифференцирования и коэффициента усиления регулятора и увеличению времени интегрирования. В табл. 5–8 таблицы представлены отношения минимальных значений интегральных критериев FI_1, FI_2 , отношения коэффициентов усиления FK_1, FK_2 , отношения времен дифференцирования FD_1, FD_2 и интегрирования FS_1, FS_2 соответственно при $t_M = 500$ к $t_M = 200$ и при $t_M = 350$ к $t_M = 200$ в процентах.

Таблица 4– Значение интегрального критерия $I \cdot 10^{-4}$ при $tM = 200$

Запаздыва- ние	Дисперсия на выходе датчика						
	0	0,00003	0,0001	0,0003	0.001	0.003	0.01
0,1	0.2256	0.2372	0.2668	0.3212	0.4342	0.6229	0.9943
1	0.2757	0.2810	0.3073	0.3587	0.4674	0.6512	1.0182
5	0.6253	0.6033	0.6024	0.6240	0.6937	0.8365	1.1412
15	2.5775	2.5487	2.5248	2.4861	2.4110	2.3315	2.3221

Таблица 5 – Сравнение значений интегральных критериев

τ	Дисперсия на выходе датчика													
	0		0,00003		0,0001		0,0003		0.001		0.003		0.01	
	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2	FI_1	FI_2
0,1	103	103	567	222	1144	294	843	373	1462	456	1688	505	1811	512
1	103	103	490	202	1030	266	740	342	1365	428	1622	488	1781	507
5	104	104	273	143	618	177	413	228	941	306	1291	389	1639	468
15	112	112	146	115	227	118	176	125	332	141	514	173	857	234

Таблица 6 – Сравнение коэффициентов усиления ПИДокторегулятора

τ	Дисперсия на выходе датчика													
	0		0,00003		0,0001		0,0003		0.001		0.003		0.01	
	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2	FK_1	FK_2
0,1	100	100	90.1	94.5	86.6	92.8	81.6	89.4	75.4	84.9	69.8	76.2	49.4	62.4
1	100.	100	91.3	95.1	87.9	93.1	84.1	90.4	78.0	86.0	72.8	79.8	52.3	64.3
5	101	101	95.7	97.5	94.0	96.7	92.0	95.1	89.2	92.5	84.9	89.2	65.1	79.0
15	99.5	99.4	98.8	99.2	98.4	99.2	98.2	98.9	96.8	98.5	95.1	97.7	93.0	96.3

Таблица 7 – Сравнение времени дифференцирования ПИДокторегулятора

τ	Дисперсия на выходе датчика													
	0		0,00003		0,0001		0,0003		0.001		0.003		0.01	
	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2	FD_1	FD_2
0,1	99.6	99.7	87.4	92.9	82.9	90.7	76.2	86.2	67.9	79.7	61.4	68.2	39.8	49.3
1	99.8	99.8	88.7	93.5	84.3	90.8	79.2	87.3	71.0	81.2	64.8	72.5	42.8	52.3
5	101	100	94.0	96.3	91.7	95.3	89.0	93.0	84.7	89.2	78.8	84.3	57.7	69.7
15	97.0	96.9	96.6	97.0	96.6	97.5	96.9	97.5	95.4	97.3	93.0	96.2	90.3	94.5

Таблица 8 – Сравнение времени интегрирования ПИДокторегулятора

τ	Дисперсия на выходе датчика													
	0		0,00003		0,0001		0,0003		0.001		0.003		0.01	
	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2	FS_1	FS_2
0,1	100	100	90.9	95.0	87.6	93.4	82.8	90.2	77.1	85.9	72.3	78.1	55.1	66.7
1	100	100	92.1	95.6	88.9	93.7	85.2	91.1	79.6	86.9	75.1	81.3	57.8	68.4
5	100	100	96.3	97.8	94.8	97.2	92.8	95.7	90.1	93.2	86.1	90.0	69.3	81.3
15	98.9	98.8	98.5	98.8	98.4	99.0	98.3	98.9	97.3	98.7	95.7	98.0	93.9	96.7

Результаты показывают, что время моделирования оказывают существенное влияние на результат настройки регулятора, и на выбор времени моделирования стоит обращать внимание.

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ДИНАМИЧЕСКИХ КАНАЛОВ ВОЗДУШНОГО ТЕПЛООБМЕННИКА

В статье проведено исследование способа выбора оптимального вида математической модели и определение ее параметров по каналам управления на примере воздушного теплообменника. Для определения выходных параметров объекта управления были использованы три первичных преобразователя: два датчика температуры и один датчик влажности. Датчики температуры были установлены в одной точке пространства, но имели существенные отличия в конструкции и способе монтажа.

В объекте установлены два типа датчика. Один с длинной металлической погружной частью (1000 мм), другой – канальный датчик влажности и температуры FTK+ фирмы Thermokon Sensortechnik (Германия). Датчики расположены в одной точке воздуховода. Для снятия характеристик была настроена связь между контроллером, к которому подключены датчики к MatLAB через OPC-server.

В ходе работы был проанализирован воздушный теплообменник, нами рассматривались несколько режимов работы: режим 1 – нормальные условия и режимы 15, 16, 17 и 18. В ходе работы применялись цифровые методы идентификации, в качестве среды применялся программный пакет Matlab. Произведено сравнение, получены следующие графики:

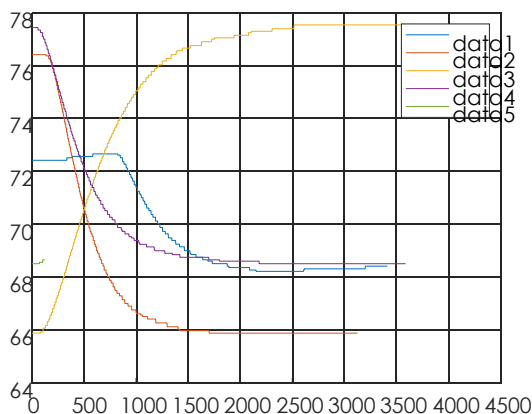


Рисунок 1 – Переходной процесс по каналу температуры на датчике 2

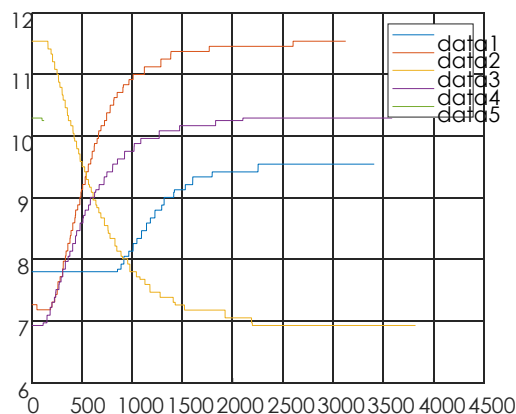


Рисунок 2 – Переходной процесс по каналу влажности

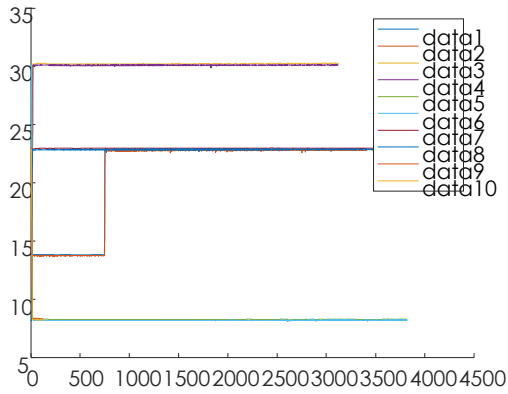


Рисунок 3 – Значения параметров по каналу частоты

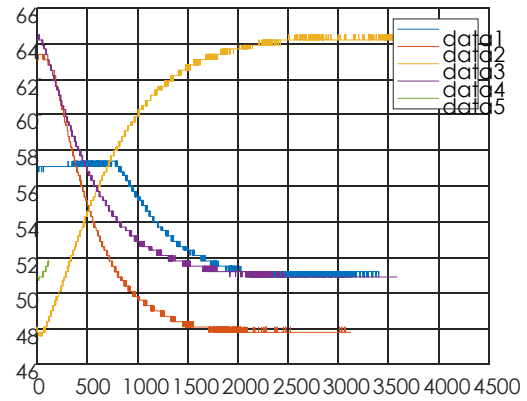


Рисунок 4. – Переходной процесс по каналу температуры на датчике

Были получены следующие передаточные функции, по каналам: $Tf1_N$ частота-температура на датчике 2; $Tf2_N$ – частота-влажность; $Tf3_N$ частота-температура на датчике 1, где N – номер опыта

Опыт 1.

$$Tf1_1 = \frac{28040s + 14.96}{(1878.8s + 1)(0.0001s + 1)};$$

$$Tf2_1 = \frac{0.000593s + 9.684 \cdot 10^{-7}}{s^2 + 0.002027s + 2.366 \cdot 10^{-6}};$$

$$Tf3_1 = \frac{3499s + 1.795}{s^2 + 0.002027s + 2.366 \cdot 10^{-6}}.$$

Опыт 15.

$$Tf1_{15} = \frac{0.006154s + 1.072 \cdot 10^{-7}}{(990.7s + 1)(214.3582s + 1)};$$

$$Tf2_{15} = \frac{0.0009767s + 1.818 \cdot 10^{-6}}{(626.9s + 1)(280.2799s + 1)};$$

$$Tf3_{15} = \frac{0.005028s + 1.155 \cdot 10^{-5}}{(1001.1s + 1)(118.5178s + 1)}.$$

Опыт 16.

$$Tf1_{16} = \frac{0.03284s + 4.461 \cdot 10^{-5}}{(747.6s + 1)(281.4942s + 1)};$$

$$Tf2_{16} = \frac{0.004167s + 2.234 \cdot 10^{-6}}{(826.8s + 1)(458.4496s + 1)};$$

$$Tf3_{16} = \frac{0.02585s + 3.322 \cdot 10^{-5}}{(1057s + 1)(78.3663s + 1)}.$$

Опыт 17.

$$Tf1_{17} = \frac{0.00731s + 1.705 \cdot 10^{-5}}{(924.6s + 1)(399.0597s + 1)};$$

$$Tf2_{17} = \frac{0.005132s + 2.013 \cdot 10^{-5}}{(1939.4s + 1)(0.0006s + 1)};$$

$$Tf3_{17} = \frac{0.0145s + 2.013 \cdot 10^{-5}}{(969.1s + 1)(157.5731s + 1)}.$$

Опыт 18.

$$Tf1_{18} = \frac{0.0408s + 4.993 \cdot 10^{-5}}{(1127.1s + 1)(194.6522s + 1)};$$

$$Tf2_{18} = \frac{0.004434s + 2.64 \cdot 10^{-6}}{(986.9s + 1)(11.8272s + 1)};$$

$$Tf3_{18} = \frac{0.03437s + 3.816 \cdot 10^{-5}}{(1239.5s + 1)(165.8331s + 1)}.$$

Одним из вариантов сравнения табл.1 различных методов идентификации, является сравнение среднеквадратичного отклонения (СКО).

Таблица 1 – Динамические параметры модели, а также расчёт СКО

Type	№	T1	T2	T1cp	T2cp	СКО(T1)	СКО(T2)
Tout2	1	1873,8	0,0001	1051,38	189,8593	411,21	94,92959
	15	764,4	266,1404			143,49	38,14056
	16	990,7	214,3582			30,34	12,24946
	17	626,9	280,2799			212,24	45,21031
hum	15	747,6	281,4942	889	304,3425	81,63733	13,19144
	16	826,8	458,4496			35,91119	88,9738
	17	1057	78,3663			96,99485	130,4674
Tout1	1	1939,4	0,0006	1232,42	125,9772	353,49	62,98832
	15	869,1	157,5731			181,66	15,79793
	16	1127,2	194,6522			52,61	34,33748
	17	986,9	111,8272			122,76	7,07502

В целом значения передаточных функций, которые были получены с помощью приложения Matlab коррелируют с результатами, которые были получены классическими подходами [1].

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринюк Д. А., Олиферович Н. М., Сухорукова И. Г., Оробей И. О. Идентификация параметров динамических каналов воздушного теплообменника // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. 2022. № 2 (260). С. 70–79.

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ КАЛИЙНЫХ РУД КАК ОБЪЕКТА
УПРАВЛЕНИЯ**

Процесс мокрого измельчения калийной руды проводится в стрелочных мельницах, которые работают в замкнутом цикле с дуговыми ситами в качестве классификаторов.

Исходная руда совместно с насыщенным солевым раствором поступает в мельницу, в которой происходит измельчение руды. Измельченная масса сливается в промежуточную емкость (зумпф) откуда перекачивается на дуговое сито.

При измельчении кондиционным классом крупности β является класс крупности от $-0,8$ до $+0,74$ мм. Поэтому целью управления процессом измельчения является достижение возможности большего выхода класса β .

Анализ процесса измельчения как объекта управления позволил выявить основные факторы, влияющие на протекание данного процесса. Так максимальный выход кондиционного класса является сложной функцией ряда параметров: нагрузки по руде G_p , крупности руды R_p , циркуляционной нагрузки G_c , соотношение Ж:Т питания дуговых сит P_c и слива мельницы P_m . Содержание кондиционного класса в сливе мельницы изменяется от 20 до 60% в зависимости от производительности и от Ж : Т слива мельницы.

При составлении математической модели процессе измельчения все факторы, которые влияют на данный процесс, делятся на две группы. К первой относятся возмущающие воздействия, такие как частота вращения барабана мельницы, степень дробления сырья и т. д., можно считать, что изменение этих величин носит характер случайных возмущающих воздействий. К другой группе относятся управляющие воздействия, такие как производительность агрегата, по питанию G_p , а также производительность агрегата по готовому продукту G_n , масса всего материала, который находится в агрегате М.

С использованием обобщенных уравнений материальных балансов получены уравнения динамики и передаточные функции по основным каналам «возмущение – выход» и «регулирование – выход», которые представляют собой уравнения апериодических звеньев первого порядка.

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;
И.О. Оробей, доц., канд. техн. наук;
С.Н. Бирюков, студ.; Ю.Д. Сандихаев, студ.
(БГТУ, г. Минск)

МЕТОДЫ НАСТРОЙКИ СИСТЕМ УПРАВЛЕНИЯ

Несмотря на то, что существует множество сложных стратегий управления (таких как моделирующее прогнозирование, скользящий режим, адаптивное управление, нейронное и нечеткое управление), в инженерной практике управления наиболее широко используются пропорционально-интегрально-дифференциальные (ПИД) структуры управления. Используются в более чем 95% случаях от промышленных применений благодаря их простой структуре, хорошей стабильности, высокой надежности, приемлемой производительности с обратной связью и надежностью. Ключевой проблемой при разработке ПИД-регулятора, обеспечивающего эти функции, является точная и эффективная настройка параметров. Настройка параметров контроллера в процессе Multi-Input-Multi-Output (MIMO) может стать сложной проблемой, особенно в случае сильной связи выходных каналов, для которых развязанные контуры Single-Input-Single-Output (SISO) могут повлиять на производительность [1-3]. С годами методы ПИД-настройки эволюционировали от эмпирических (Циглер-Николс, Козн-Кун) и аналитических (внутренняя модель, размещение полюсов, запас по фазе усиления) к адаптивным и основанным на оптимизации. В отличие от эмпирических и аналитических методов, которые обеспечивают слабую или только удовлетворительную производительность, методы оптимизации, применяемые для настройки ПИД-регулятора, обеспечивают хорошую производительность (подавление помех, отслеживание заданного значения) и надежность. Поэтому в последние десятилетия проблема разработки оптимального ПИД-регулятора, который приводит системы в желаемое поведение, все большего привлекает внимание специалистов по автоматическому управлению.

Чтобы найти оптимальный ПИД-регулятор, необходимо решить многокритериальную задачу оптимизации с ограничениями. Хотя нет четкой методологии для определения функции стоимости для оптимизации (обычно для минимизации), большинство из них основано на изменении ошибки отслеживания (как на переходных, так и на установившихся зонах в динамике сигнала). Например, среднеквадратическая ошибка (RMSE) и интегральная RMSE являются основными критериями минимизации, из которых были получены различные вари-

анты, такие как интегральная абсолютная ошибка, интегральная квадратичная ошибка, интегральная квадратичная ошибка времени [1], интегральная взвешенная по времени квадратичная ошибка и интегральная временная абсолютная ошибка [2]. По умолчанию минимизация этих критериев гарантирует компромисс между набором желаемых, но противоречивых показателей эффективности управления (например, перерегулирование, время установления, время нарастания, коэффициент затухания, установившаяся ошибка). Кроме того, в реальных приложениях, поскольку на выходные данные процесса влияют возмущения окружающей среды и/или измерения (экзогенные шумы), которые носят стохастический характер, индексы производительности не могут быть вычислены с помощью выражений в закрытой форме. В этом случае построение многокритериальной функции затрат – непростая задача. Должен быть найден компромисс между противоположными желаемыми характеристиками. Обычно для этой цели определяют критерий взвешенной суммы с некоторыми экспериментально установленными весами. В литературе чаще всего упоминаются два основных класса методов оптимизации для оптимального проектирования ПИД-регулятора. Первый представлен традиционными (точными) методами оптимизации, применяемыми в контексте линейной/нелинейной теории управления. Второй связан с метаэвристикой.

Интересно, что некоторые методы, обычно использующие представления пространства состояний, могут быть адаптированы для поиска оптимальных ПИД-регуляторов. Например, можно упомянуть методы синтеза линейно-квадратичных регуляторов H -бесконечных регуляторов (с помощью процедуры оптимизации линейного матричного неравенства). Этот подход был успешно использован для проектирования многопараметрических и многоконтурных ПИД-регуляторов, реализованных как в непрерывном времени, так и в дискретном времени. Тем не менее, этот подход требует развитой математической основы и сложных алгоритмов. Кроме того, предлагаемые решения кажутся недостаточно протестированными для зашумленных выходных сигналов. Второй класс занимается нетрадиционными методами оптимизации, также называемыми метаэвристикой, в основном основанными на искусственном интеллекте, которые привели к эволюционным вычислениям. В последние два десятилетия метаэвристика привлекла все большее внимание в различных областях исследований, включая технику управления, благодаря своей способности находить оптимальные решения (часто близкие к глобальным оптимумам) в многомерных пространствах поиска с разумной вычислительной нагрузкой и хорошей производительностью, компромисс между несколькими целями

производительности. Многие метаэвристики используют роевой интеллект, проявляющийся в естественном (индивидуальном и социальном) поведении некоторых живых существ (насекомых, животных). Как сообщается в литературе [1], при оптимальном проектировании ПИД использовался широкий спектр метаэвристик. Например, предпочтение отдавалось следующим метаэвристикам: генетическим алгоритмам; оптимизация роя частиц; оптимизация колонии муравьев; искусственная пчелиная семья; дифференциальная эволюция; алгоритм Firefly; поиск с кукушкой; оптимизация алгоритма летучих мышей; поиск симбиотических организмов и Grey-Wolf Optimization.

В литературе сообщалось об интенсивных исследованиях по настройке параметров ПИД-регуляторов или ПИД-регуляторов дробного порядка [3] с использованием метаэвристики в оригинальных или улучшенных версиях. Кроме того, многочисленные сравнительные исследования подчеркивают превосходство метаэвристики над другими или над эмпирическими методами настройки. Большинство работ касаются ПИД-регуляторов SISO с непрерывным временем. Насколько нам известно, лишь немногие вклады касаются разработки оптимальных ПИД-регуляторов для реальных процессов ММО. При этом конструктивные характеристики объекта, условия эксплуатации и, кроме того, помехи, искажающие полезные сигналы, накладывают существенные ограничения. Более того, в реальных процессах часто не удается проверить некоторые достаточные гипотезы, обычно используемые для доказательства надежности разработанных контроллеров. Это связано с необходимостью проверки надежности для каждого контроллера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Денисенко, В. В. Компьютерное управление технологическим процессом, экспериментом, оборудованием / В. В. Денисенко. – М.: Горячая линия – Телеком, 2009. – 610 с.
2. Гринюк, Д. А. Модификация интегральных критериев для повышения запаса по устойчивости / Д. А. Гринюк, И. О. Оробей, И. Г. Сухорукова // Труды БГТУ. № 6, Физ.-мат. науки и информатике. – 2012. – С. 118-121
3. Гринюк Д. А., Оробей И. О., Сухорукова И. Г. Оптимизация каскадной системы регулирования для распределенных объектов на основе интегральных критериев // Труды БГТУ. 2007. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 97–100.

**ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ УРОВНЯ ШУМА НА РЕЗУЛЬТАТЫ
НАСТРОЙКИ ПИД-РЕГУЛЯТОРА ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ
ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ В УСЛОВИЯХ НАЛИЧИЯ
ШУМОВ В ИЗМЕРИТЕЛЬНОМ КАНАЛЕ**

Преимуществом интегральных критериев является обеспечение баланса различных качеств переходного процесса [1-3]. Каждая точка ответа вносит свой вклад в значение интегрального критерия. Минимизация интегрального критерия дает уникальный набор значений для коэффициентов настройки.

Как уже отмечалось в других работах, существует различные варианты интегральных критериев. В работе для структуры на рис. 1 произведено сравнение следующих интегральных критериев:

$$IAE = I_1 = \int_0^{t_M} |x| dt \rightarrow \min ; \quad (1)$$

$$ITAE = I_2 = \int_0^{t_M} |x|t dt \rightarrow \min ; \quad (2)$$

$$I_3 = \int_0^{t_M} |x|t^2 dt \rightarrow \min ; \quad (3)$$

$$I_4 = \int_0^{t_M} (|x| + |u|) dt \rightarrow \min ; \quad (4)$$

$$ISE = I_5 = \int_0^{t_M} x^2 dt \rightarrow \min ; \quad (5)$$

$$I_6 = \int_0^{t_M} x^2 t dt \rightarrow \min ; \quad (6)$$

$$I_7 = \int_0^{t_M} x^2 t^2 dt \rightarrow \min ; \quad (7)$$

$$I_8 = \int_0^{t_M} (x^2 + u^2) dt \rightarrow \min ; \quad (8)$$

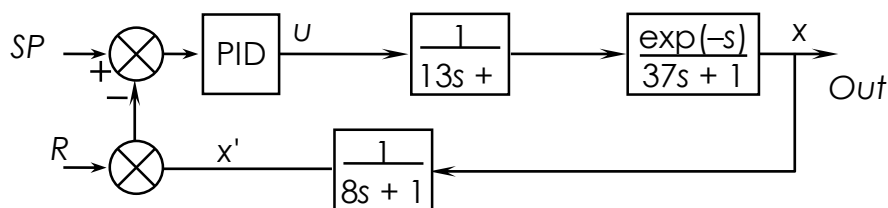


Рисунок 1 – Структура системы. SP – требуемое значение; x – параметр на выходе объекта; u – сигнал с регулятора; x' – сигнал сенсора

Дисперсия R случайного сигнала с нормальным распределением со значением и simple time = 0,1 (рис.1) имела два значения $R_1 = 0$ и $R_2 = 0,003$. При минимизации использовались время моделирования $t_M = 300$ и алгоритм ode45. Настройки ПИД- регулятора сведены в табл.1. Вид переходного процесса по каналу управления можно видеть на рис. 1–2.

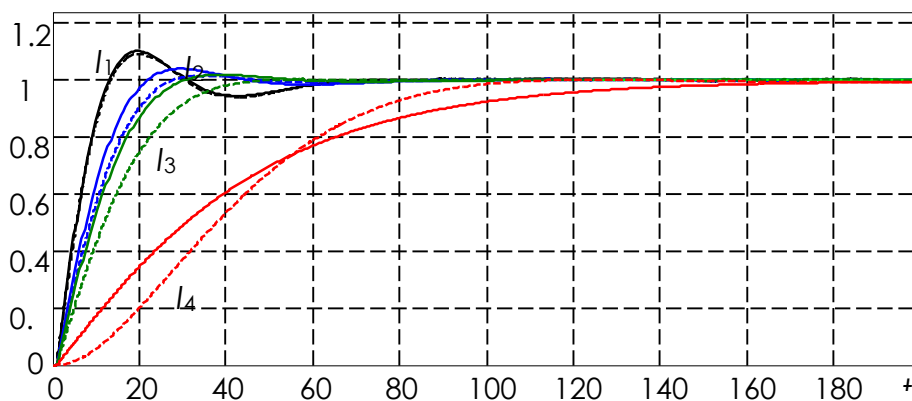


Рисунок 2 – Результаты настройки объекта по интегральным критерием I1 – I4 . сплошная линия при $R = 0$; штриховая при $R = 0,003$

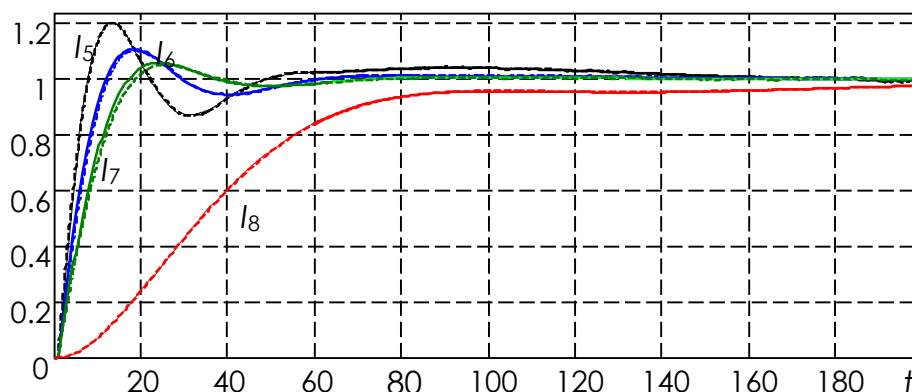


Рисунок 3 – Результаты настройки объекта по интегральным критерием I5 – I8 . сплошная линия при $R = 0$; штриховая при $R = 0,003$

Параметры качества регулирования в табл.2, где tp_3 – время переходного процесса по 3%; tp_5 – время переходного процесса по 5%; A – перерегулирование в процентах; D_{OUT} – дисперсия на выходе объекта; D_{PID} – значение дисперсии на выходе регулятора.

Таблица 1 – Настройки ПИД-регулятора

Параметры настройки	R	I_1	I_2	I_3	I_5	I_6	I_7	I_4	I_8
Коэффициент усиления	R_1	3.98	3.27	2.82	3.84	3.96	3.57	1.05	0.995
	R_2	3.92	2.95	2.35	3.88	3.93	3.47	1.04	0.852
Время интегрирования	R_1	13.7	16.5	18.8	9.29	12.5	14.7	51.5	49.5
	R_2	14.1	18.1	22.2	9.39	12.7	15.4	51.6	50.0
Время дифференцирования	R_1	59.6	39.5	31.5	94.1	63.8	48.0	0.0091	9.20
	R_2	58.7	34.4	24.6	93.5	62.5	45.0	0.0001	0.0003

Таблица 2 – Результаты основных параметров качества настройки

Критерий	$tp3$		$tp5$		A		D_{OUT}	D_{PID}
	R_1	R_2	R_1	R_2	R_1	R_2	R_2	R_2
I_1	54.7	55.2	47.3	48.8	10.2	9.16	0.1425 e-03	9875
I_2	35.3	24.3	18.8	22.7	4.00	1.58	0.0124 e-03	3398
I_3	26.5	37.7	24.8	34.3	1.82	0.433	0.1905 e-03	1737
I_5	122	124	41.8	42.4	20.3	20.1	0.6350 e-03	250710
I_6	50.4	51.4	44.0	45.3	10.9	10.2	0.1310 e-03	112150
I_7	32.1	32.4	28.3	27.5	6.01	5.31	0.0587 e-03	5809
I_4	183	183	87.2	87.1	-0.03	0.203	0.1974 e-03	0.0011
I_8	135	92.0	116	85.3	0.267	0.246	0.0083 e-03	0.0008

Для данного объекта выбор критерия сказывается на перераспределении времени интегрирования и дифференцирования, за исключением критериев I_4 и I_8 . I_5 – I_8 – характеризуются высоким быстродействием на начальной стадии, но затянутой стадией выхода на установившееся значение. Наличие случайного процесса в большей степени сказывается на критериях I_1 – I_4 . Введение в критерий времени способствует снижению перерегулирования и времени приходного процесса. При наличии шума в измерительном канале настройка по критерию I_2 I_3 предпочтительна, а еще лучше I_4 и I_8 , однако это способствует снижению быстродействию.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hryniuk D., Suhorukova I., Orobei I. Non-linear PID controller and methods of its setting // Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream). Vilnius, 2017. P. 1–4.
2. Сухорукова И. Г., Гринюк Д. А., Оробей И. О. Применение в ПИД-законе регулирования нелинейных функций преобразования ошибки // Труды БГТУ. 2013. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 95–98.
3. Анализ эффективности ПИД-регуляторов с двумя степенями свободы с помощью интегральных критериев / Д. А. Гринюк [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физ.-мат. науки и информатика. 2018. № 2. С. 82–88.

УДК 681.5.013

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; И.Г. Сухорукова, ст. преп.;
А.С. Михновец, студе.; К.Д. Гедерт, студ. (БГТУ, г. Минск)

РЕЗУЛЬТАТЫ НАКОПЛЕННОГО ОПЫТА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕГРАЛЬНЫХ КРИТЕРИЕВ ДЛЯ НАСТРОЙКИ РЕГУЛЯТОРОВ

Существует множество подходов к настройке регуляторов, но интегральные критерии характеризуются обеспечением одновременного компромисса между отдельными параметрами эффективности работы систем автоматического управления. Кроме этого, они обладают универсальностью – с их помощью можно производить настройку как линейных [1-2], так и нелинейных систем [3]. Интегральный критерий – это мера эффективности, основанная на интеграле некоторой функции ошибки управления и, возможно, других переменных, например, времени. Общее выражение

$$Integral\ criterion = \int_0^{\infty} f(x,t)dt .$$

В качестве x может выступать один параметр системы или несколько, t – время с начала внешнего воздействия на систему – обычно изменение SP (рис.), но может быть и сигнал возмущения F . Можно использовать сигнал с измерительного преобразователя x' , но лучше ориентироваться на непосредственно физический параметр x , которым управляет система регулирования. Иногда полезно использовать комбинацию выходного параметра и значение управляющего воздействия u с регулятора.

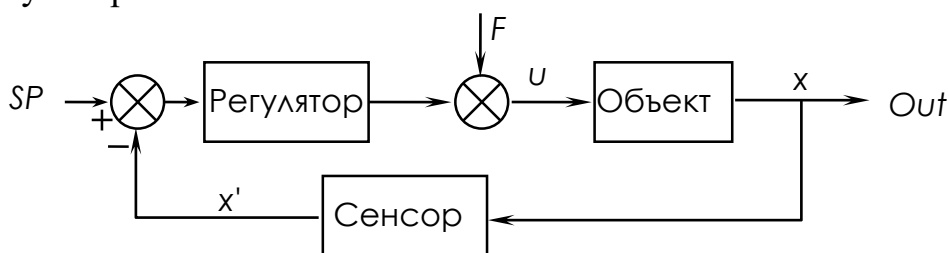


Рисунок – Структурная системы с обратной связью. SP – сигнал задания;
 x – выход; u – выход с регулятора на исполнительный механизм;
 x' – значение с измерительного преобразователя

Такой подход позволяет обеспечить более комфортную работу исполнительного механизма. Особенно это важно для случаев, когда регулирующий орган меняет свое положение с помощью электродвигателя. Это может позволить существенно снизить количество циклов включения электродвигателя.

В литературе можно встретить различные вариации интегральных критериев, но чаще всего встречаются следующие:

– интеграл абсолютной ошибки (*IAE*):

$$IAE = I_1 = \int_0^{\infty} |x| dt ; \quad (1)$$

– интеграл квадратичной ошибки (*ISE*):

$$ISE = I_2 = \int_0^{\infty} x^2 dt ; \quad (2)$$

– интеграл времени и абсолютной ошибки (*ITAE*):

$$ITAE = I_3 = \int_0^{\infty} |x| t dt . \quad (3)$$

Минимизация каждого из выше указанных критериев, так как и другие модификации интегральных критериев [2], приводят к разным настройкам ПИД-регулятора. Такие параметры качества настройки, как время переходного процесса, перерегулирование, различные варианты оценки запаса по устойчивости приобретают свои значения для каждого из критериев.

Обычно считается, что если система обладает большим диапазоном регулирования, то настройки по критерию *ISE* приводят к максимально быстрому регулированию, однако это достигается за счет большого перерегулирования и снижения запаса по устойчивости. Минимизация критерия *IAE* дает менее агрессивные настройки, но колебательность и перерегулирование также присутствует. Минимизация интегрального критерия *ITAE* приводит к улучшению таких показателей как перерегулирование и запаса по устойчивости. Инженеры-технологи обычно предпочитают такой тип поведения и выбирают данный критерий для настройки. Вышеуказанные результаты не всегда являются обязательными. На наличие или отсутствие большой колебательности сильное влияние оказывают динамические и нелинейные свойства объекта управления. К примеру, наличие в объекте запаздывания оказывает положительное влияние на качество настройки систем автоматического управления.

Еще одним старым критерием, который рекомендуется использовать для поиска настроек регулятора, является интегральный критерий, который позволяет минимизировать сумму квадратичных отклонений выходного параметра $u(t)$ регулятора и выходного параметра системы $x(t)$.

$$I_4 = \int_0^{\infty} (x(t)^2 + u(t)^2) dt . \quad (4)$$

Как вариант, для обеспечения комфортной работы исполнительного механизма можно использовать интегральный критерий абсолютной ошибки

$$I_5 = \int_0^{\infty} (|x(t)| + |u(t)|) dt . \quad (5)$$

Еще одной возможностью обеспечения баланса между показателями качества настройки является вариация степени времени N в интегральных критериях.

$$I_6 = \int_0^{\infty} |x|t^N dt \text{ или } I_7 = \int_0^{\infty} x^2 t^N dt . \quad (6)$$

При увеличении значения N обычно происходит уменьшение перерегулирования и увеличение запаса по устойчивости, однако время переходного процесса немного увеличивается. Недостатком данного способа настройки является необходимость вычислительной техники с соответствующим программным обеспечением (ПО), лучше всего Matlab. Можно реализовать или свой поисковый алгоритм или воспользоваться встроенными решениями. За последнее время разработано множество поисковых алгоритмов на основе нейронных сетей, которые позволяют быстро минимизировать выбранный интегральный критерий. В случае применения интегральных критериев для реальных технологических объектов, обеспечение высокой точности обнаружения минимума не требуется, так как большинство объектов имеют вариацию своих динамических свойств. Обычно 50-200 итераций достаточно для получения требуемого качества.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hryniuk D., Suhorukova I., Oliferovich N., Orobei I. Complex tuning of the PID controller according to integral criteria // 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences. P. 1-4.
2. Гринюк Д.А., Оробей И.О., Сухорукова И.Г. Оптимизация каскадной системы регулирования для распределенных объектов на основе интегральных критериев // Труды БГТУ. 2007. С.97-100.
3. Использование нелинейных регуляторов в каскадных системах регулирования при одновременной настройке четырех параметров / Гринюк Д.А. и др.// Труды БГТУ. 2020. - № 2 (236). - С. 61-68.
4. Гринюк Д. А., Оробей И. О., Сухорукова И. Г. Модификация интегральных критериев для повышения запаса по устойчивости // Труды БГТУ. 2012. № 6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 118–121.

А.П. Попов, доц., канд. техн. наук;
 С.Г. Тихомиров, проф., д-р техн. наук (ФГБОУ ВО ВГУИТ, г. Воронеж);
 Д.С. Карпович, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
 А.В. Карманов (АО «Газпроектинжиниринг», г. Воронеж)

СППР В СТРУКТУРЕ АСУТП ПРОИЗВОДСТВА БУТИЛРЕГЕНЕРАТА

Системный анализ технологического процесса получения регенерата из бытовых резин показал, что автоматизированную систему управления стадиями ионизационного облучения и термомеханической обработки изделия целесообразно реализовать на основе концепции упреждающего программного управления [1]. Поэтому, работы по проектированию АСУ, в первую очередь, связаны с созданием программного инструмента расчета оптимальных величин управляющих воздействий. Исходя из особенностей протекания процесса, в качестве такого инструмента используется система поддержки принятия решений (СППР).

СППР является структурным элементом обеспечивающей части АСУТП (рисунок 1), реализующим программную иммитацию движения технологических параметров стадий процесса и свойств обрабатываемой резины из одного состояния в другое.

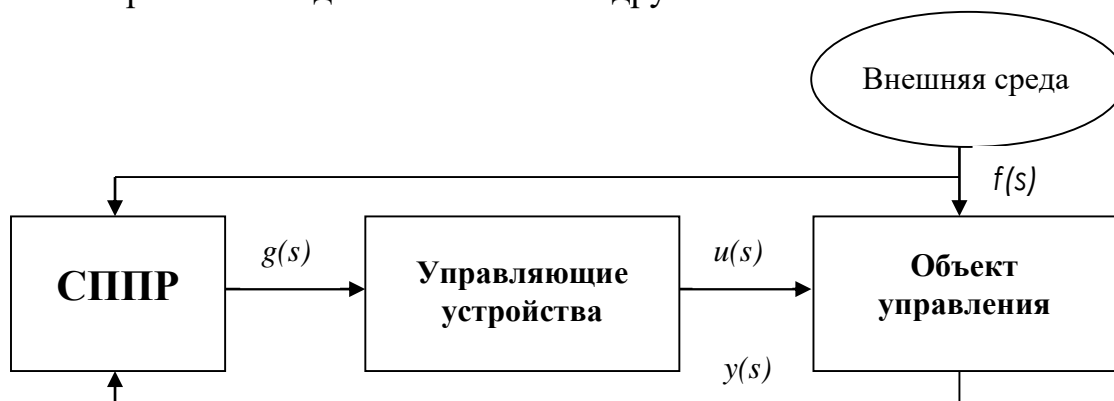
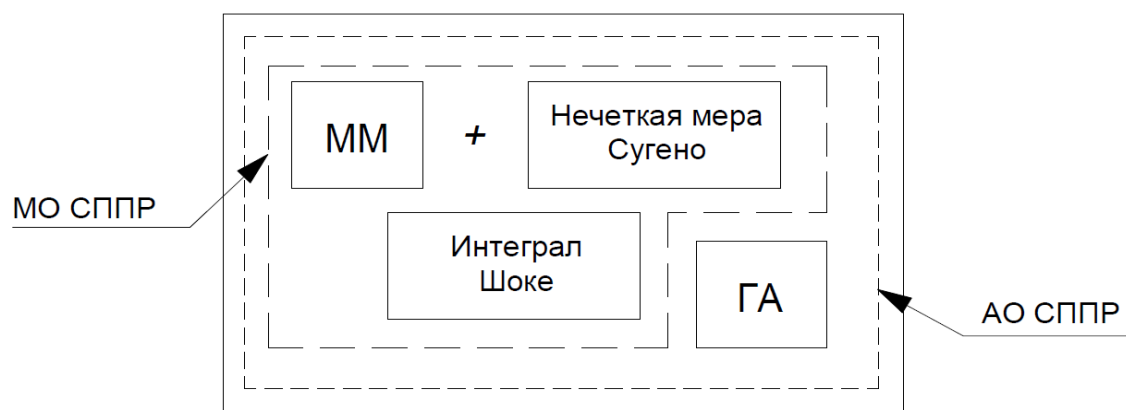


Рисунок 1 – Структура системы управления

С технической точки зрения, разработанная СППР представляет собой компьютерную программу, состоящую из:

- подсистемы математических моделей физико-химических превращений, протекающих внутри обрабатываемого изделия [2];
- подсистемы, представляющей собой математический аппарат, включающий в себя нечеткую меру Сугено, интеграл Шоке и генетический алгоритм в качестве численного метода поиска оптимальных значений управляющих воздействий [1].

Структура СППР представлена на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Структура системы поддержки принятия решений:
 ММ – математические модели стадий технологического процесса;
 МО СППР – математическое обеспечение СППР;
 АО СППР – алгоритмическое обеспечение СППР;
 ГА – генетический алгоритм поиска оптимальных значений
 управляющих воздействий**

В зависимости от исходных физических показателей сырья, требуемых свойств конечного продукта и результатов экспертных оценок важности частных показателей обобщенного критерия оптимизации процесса, СППР позволяет определить вектор оптимальных величин управляющих воздействий.

Таким образом, до момента запуска технологического оборудования, происходит решение задачи по генерации величин задающих воздействий для локальных регуляторов и логических устройств, являющихся элементами обеспечивающей части АСУТП.

ЛИТЕРАТУРА

1. Подвальный, С.Л. Синтез системы управления процессом деструкции шитых полимеров при комбинированных внешних воздействиях/ Подвальный С.Л., Попов А.П., Карманов А.В., Тихомиров Г.С., Образцов Н.К. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2020.- Т. 16.- № 6.- С. 41-48.
2. Подвальный, С.Л. Математическое моделирование процесса термомеханической деструкции облученных резин/ Подвальный С.Л., Хвостов А.А., Карманов А.В., Тихомиров Г.С., Попов А.П. Вестник Воронежского государственного технического университета. 2020.- Т. 16.- № 2.- С. 11-17.

Д.А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;
Т.А. Дайнеко, ассист.; Н.М. Олиферович, ст. преп.;
И.Г. Сухорукова, ст. преп.; С.А. Силаков, студ.;
Л.Ю. Понамарев, студ. (БГТУ, г. Минск)

ПОДАВЛЕНИЕ ПОМЕХ В КОНТУРЕ С ПИДОКТОРЕГУЛЯТОРОМ

В литературе очень часто указывается, что для обеспечения надежной работы исполнительного механизма лучше использовать для настройки ПИДокторегулятора интегральный критерий интегрированной абсолютной ошибкой (*IAE*). Однако данное решение не в полной мере решает проблему наличия в измерительном канале высокого уровня шумов. Есть многолетний опыт подавления шумов с помощью установки перед устройством сравнения в регуляторе фильтра низкой частоты ФНЧ. Такие фильтры были еще предусмотрены в регуляторах, которые строились до использования цифровых. Использование таких фильтров предусматривается и в современных цифровых регуляторах. Оптимальное использование такого решения затрудняется тем, что это увеличивает количество параметров настройки. Постоянная времени фильтра влияет на динамику канала регулирования, и фактически ее ухудшает. С точки зрения целей управления существуют какие-то оптимальные настройки ПИДокторегулятора и фильтра, при которых можно наблюдать наилучший результат функционирования. Лучше производить совместный поиск параметров контура регулирования. Идет постоянная дискуссия как это производить по критериям, и по вариантам настройки [1]. Чем больше постоянная времени, тем меньше уровень шумов на входе исполнительного механизма, но хуже динамика.

Помимо установки фильтров есть еще один вариант снижения уровня шумом. В некоторых случаях может помочь установка управляемого ограничителя. В самом простейшем случае уровень ограничения можно формировать за счет некоторого фиксированного значения с использованием фильтра низкой частоты. Подобное решение было успешно использовано в схеме синхронного детектирования [2]. Достоинством ограничителя является то, что при правильной настройке он не увеличивает фазовый сдвиг сигнала и тем самым не влияет на динамику сигнала.

Управляемый ограничитель может быть установлен или после датчика, или перед исполнительным механизмом (рис.1).

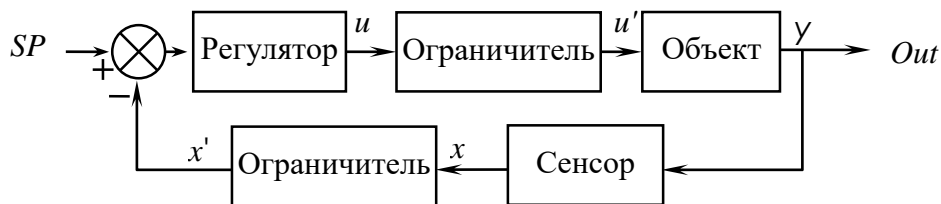


Рисунок 1 – Общая структура регулирования обратной связью. SP – сигнал задания; x – выход; u – выход с регулятора на исполнительный механизм

Эффективность использования во многом определяется динамикой сигналов. Если значение времени дифференцирования велико и коэффициент усиления больше 1, то лучше устанавливать ограничитель после измерительного преобразователя. Если динамика объекта сравнима или меньше датчика, то эффективность будет лучше при установке после регулятора. Кроме этого, вследствие наличия цифроаналогового преобразователя после регулятора, на вход исполнительного механизма могут попадать помехи типа шпоры, и ограничитель может эффективно с этим бороться.

Возможно несколько вариантов построения управляемых ограничителей (рис. 2). Варианты *A* и *B* меньше всего способствуют ухудшению динамики прохождения информации.

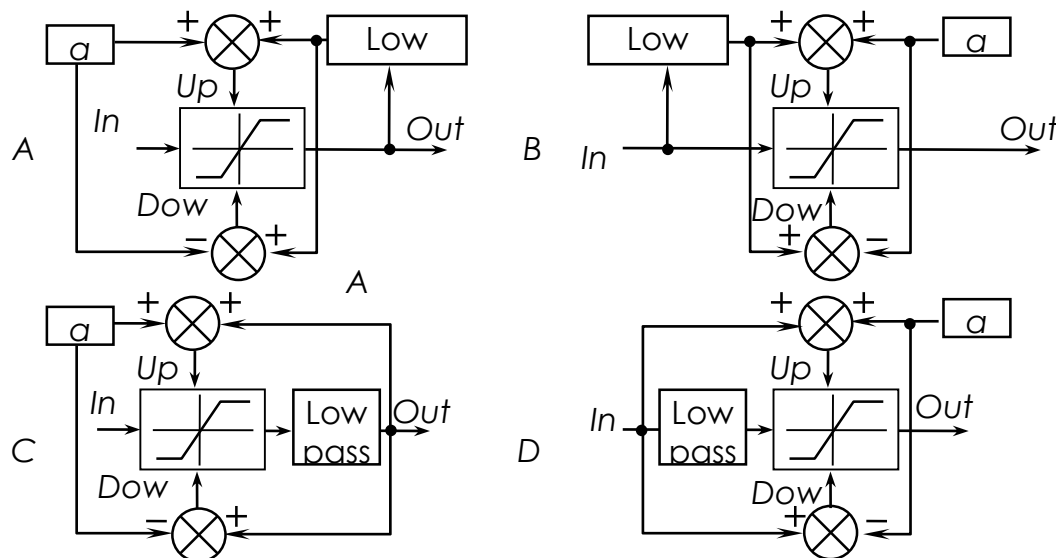


Рисунок 2 – Варианты построения управляемых ограничителей. a – запас по смещению; Up и $Down$ – верхнее и нижнее ограничение; $Low\ pass$ – ФНЧ

Варианты *C* и *D* могут способствовать кумулятивной эффективности управляемого ограничителя, одно применимо при сигналах с малой динамикой.

Применение варианта *A* при передаточной функции объекта и датчика соответственно:

$$W = \frac{\exp(s)}{(13s+1)(37s+1)}; W_s = \frac{1}{8s+1}.$$

Дисперсия шумов после измерительного преобразователя 0,001. Настройки ПИД-регулятора были: коэффициент усиления 1.9583; время интегрирования 26.08; время дифференцирования 19.29. Лучшие результаты ограничитель показывал при значении 0.0003 и постоянной времени фильтра первого порядка $T = 0.01$. В итоге дисперсия после регулятора $393 \cdot 10^{-3}$ снизилась до $0.3342 \cdot 10^{-3}$. Еще большее снижение произошло, когда величину a меняли в зависимости от скорости сигнала. Скорость определяли с помощью фильтра высокой частоты с постоянной времени 0.0010. Дисперсия снизилась до значения $0.3060 \cdot 10^{-3}$. Фильтр низкой частоты может быть заменен сглаживанием методом наименьших квадратов [3].

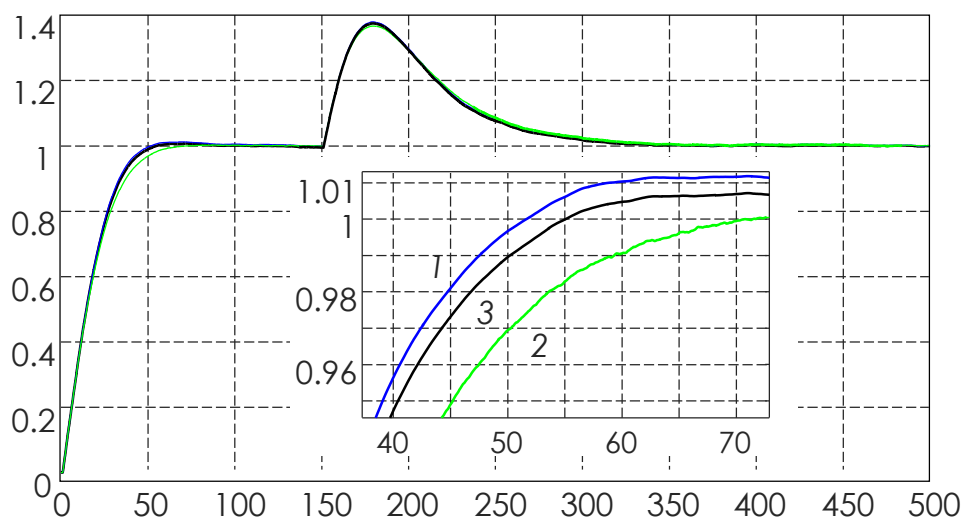


Рисунок 3 – Результаты моделирования. 1 – без ограничителя; 2 – с ограничителем; 3 – с ограничителем и динамическим изменением a

ЛИТЕРАТУРА

1. Micic A.D., Matausek M.R., Optimization of PID controller with higher-order noise filter, J. Process Control (2013) <http://dx.doi.org/10.1016/j.jprocont.2013.10.009/>
2. Гринюк Д.А., Жарский С.Е., Оробей И.О., Струневская Т.Н. Оптимизация параметров фильтра с управляемым ограничителем для слабых сигналов // Наука и техника. 2003; (5). С. 32-34.
3. Гринюк, Д. А. Использование алгоритмов аппроксимации для сглаживания трендов измерительных преобразователей / Д. А. Гринюк, И. Г. Сухорукова, Н. М. Олиферович // Труды БГТУ. Сер. 3. - Минск : БГТУ, 2017. - № 2 (200). - С. 82-87.

ТЕНДЕНЦИИ УСОВЕРШЕНСТВОВАННОГО УПРАВЛЕНИЯ

Большинство объектов в промышленности более сложны и не могут быть решены с помощью ПИД-регуляторов. Хотя сложные схемы ПИД-регулирования способны удовлетворить многие общие потребности, однако применение таких решений на практике имеет проблемы. Передовые технологии управления технологическими процессами, такие как оценка свойств и управление с прогнозированием моделей, являются результатом этих практических потребностей. Большинство передовых технологий управления основаны на моделях, при этом наиболее успешными являются оценка свойств на основе вывода и управление с прогнозированием моделей (МРС). МРС также изменил тенденции практического управления технологическими процессами и стал наиболее важной альтернативой или заменой сложных решений ПИД-регулирования. МРС представляет собой изменение подхода с локального контроля на общий контроль некоторых участков. Его успех зависит от хорошего понимания процесса и целостного взгляда на проблему управления, что находит отражение в адекватной структуре управления и качественных моделях процессов. Хорошо разработанный рабочий процесс имеет решающее значение для осуществления этого изменения мышления и обеспечения адекватности качества модели и структуры контроля.

Как доминирующая технология в управлении технологическими процессами более 100 лет, ПИД-регулирование оказалось очень успешным. В то же время, будучи простым алгоритмом управления с обратной связью, ПИД также имеет серьезные ограничения. Были предприняты бесчисленные попытки сломать эти ограничения; Некоторые улучшают существующие алгоритмы PID, в то время как другие делают ставку на совершенно другие технологии.

В промышленности можно выделить следующие серьезные проблемы управления технологическими процессами [1]:

- сильное многовариантное взаимодействие. Управление процессом часто включает в себя несколько входов и выходов, которые сильно взаимодействуют.
- большая задержка и большая длительность.
- технологические ограничения на управляющие воздействия.

– шумы и помехи. Многие источники шумов и помех с непредсказуемыми характеристиками влияют на динамическое поведение процесса.

– ненадежные или нечастые измерения ключевых параметров управления, такие как измерения качества на основе онлайн-анализаторов или лабораторных образцов.

– нелинейная и изменяющаяся во времени динамика. Большинство реальных процессов по своей природе нелинейны. Кроме того, поведение процесса меняется по мере того, как рабочая точка процесса перемещается из одной области в другую или время от времени.

Контур ПИД-регулятора с простым алгоритмом и чистым механизмом обратной связи не справляется с большинством вышеперечисленных проблем. Взаимодействие и координация между всеми соответствующими переменными процесса и контроллерами имеют решающее значение для управления более широкой рабочей областью. Контур ПИД-регулирования управляет конкретной переменной изолированно и не обязательно заботится о взаимодействии и координации с другими контроллерами. Кроме того, по мере увеличения количества ПИД-регуляторов и вспомогательных функциональных блоков сложность схемы управления увеличивается в геометрической прогрессии. Внедрение и обслуживание становятся серьезной проблемой.

Разделение управления еще один подход к явному решению взаимодействия в многопараметрическом управлении. Однако его сложность ограничивает его широкое применение. Предсказатель Смита представляет собой превосходную структуру управления для компенсации длительного простоя. Однако из-за необходимости моделирования и нетривиальной настройки предиктор Смита не нашел широкого применения в обрабатывающей промышленности. Нелинейная динамика процессов является более сложной проблемой, и еще нет зрелых теорий или стандартных технологий для практического управления процессами. Нелинейную динамику обычно решают одним из трех способов:

1. Ограничение рабочей точки локальной линейной областью;
2. Применение нелинейного преобразования.
3. Использование нелинейного алгоритма управления [2].

Успех передовых технологий управления технологическими процессами зависит от тесной связи между теорией управления и практическими потребностями. Модельно-прогностическое управление (МРС) стало значительным прорывом в технологии управления процессами, которое было разработано для управления процессами и для управления процессами с четкой целью решения конкретных проблем процесса. Модель процесса, находящаяся в центре МРС, обеспечивает

возможность решения проблем с несколькими переменными, компенсации длительных временных задержек и применения методов оптимизации для соблюдения ограничений – и все это в одном контроллере. На рис. 1 представлена схема архитектуры управления процессом. Внизу находится управление базовым уровнем на основе PID. MPC строится поверх базового уровня и учитывает переменные или свойства, такие как качество, емкость и доходность. Многие переменные процесса не могут быть измерены напрямую. Недоступные переменные определяются IPE или программными датчиками. Существует еще один тип вычисляемых значений, называемых ключевыми показателями производительности (KPI), которые предоставляют показатели производительности для различных свойств процесса, включая контроллеры для целей мониторинга.

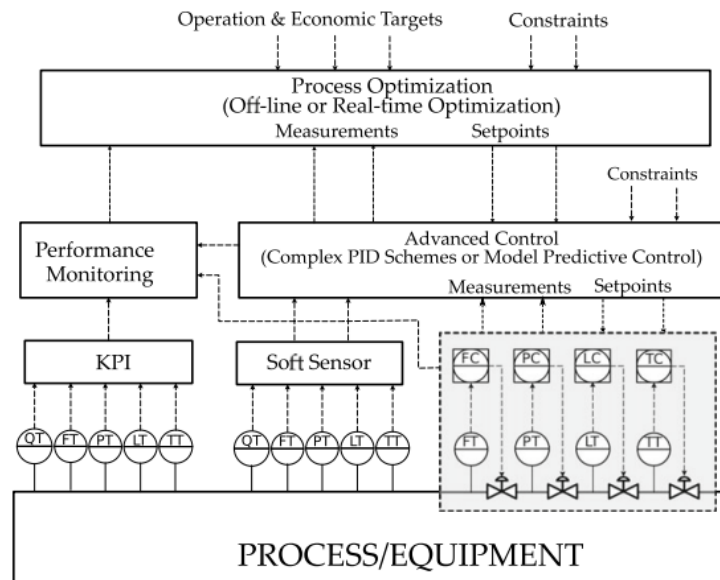


Рисунок 1 – Архитектура расширенного управления процессами

MPC широко используется в обрабатывающей промышленности и в настоящее время является стандартом де-факто для расширенного управления технологическими процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Niu, Steve & Xiao, Deyun. (2022). Methodology of Process Control Design. 10.1007/978-3-030-97067-3_7.
2. Гринюк Д.А., Оробей И.О., Кузьмицкий И.Ф. Численное исследование алгоритмов уменьшения интегрального насыщения // Труды БГТУ. Серия VI, 2005, С.140-143

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ НОРМАТИВНОГО ПРАВОВОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ОБРАЩЕНИЯ С ОСАДКАМИ СТОЧНЫХ ВОД В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

Очистные сооружения канализации (ОСК), кроме традиционной роли, заключающейся в обеспечении соблюдения норм, установленных для очищенных сточных вод, в контексте экономики замкнутого цикла могут рассматриваться в качестве объектов, производящих ресурсы (углеводородное сырьё, минеральные и органоминеральные удобрения) и электрическую и тепловую энергию (производство твердого топлива, биометана и др.).

Ключевую роль в переходе ОСК на принципы циркуляционной экономики играют технологии, используемые при обращении с осадками очистных сооружений. Выбор вариантов зависит от многих факторов, в числе которых уровень научных и технических достижений, принятая политика и стратегия в области водоотведения и использования осадков, требования законодательства, доступность финансовых средств и др.

Среди важнейших положений политики и стратегии в области обращения с осадками: прекращение захоронения осадков ОСК; обязательность обработки осадков перед их использованием на земле; увеличение количества осадков, подвергаемых термической переработке перед использованием; стремление к максимальному использованию биогенных веществ, содержащихся в осадках при одновременном выполнении всех требований санитарной, химической и экологической безопасности.

Анализ нормативного правового регулирования обращения с осадками очистных сооружений канализации в Республике Беларусь свидетельствует о том, что в настоящее время не в полной мере созданы условия для вовлечения их в хозяйственный оборот при соблюдении требований охраны окружающей среды. В связи с этим давно назрела необходимость изменения подходов к нормативному правовому регулированию обращения с осадками очистных сооружений канализации, особенно в части установления норм и требований, которые позволяли бы обоснованно подходить к выбору способов их подготовки к использованию и использования.

Основные направления совершенствования нормативного правового регулирования обращения с осадками очистных сооружений представлены ниже.

Для получения достоверной информации о количестве образующихся осадков учет вести как по фактической массе влажных осадков, так и по сухому веществу. При ведении общего учета отходов (журнал по форме ПОД-10) и представлении формы государственной статистической отчетности 1-отходы (Минприроды) [1] данные по количеству образующихся осадков представлять двумя цифрами, одна из которых (в скобках) относится к массе сухих осадков.

Сырой осадок и избыточный активный ил, образующиеся на ОСК, не учитывать в качестве отдельных наименований отходов, если они после смешения направляются на анаэробное сбраживание, механическое обезвоживание, сушку (имеют определенное предназначение по месту их образования). Отходом в данном случае будет смесь ила активного, сырого осадка после анаэробного сбраживания или механического обезвоживания.

Для приведения в соответствие с существующим положением в части видов образующихся осадков и организации учета обработанных осадков внести дополнения в Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь [2], включив в него следующие позиции: «Осадки (илы) после механической и биологической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод»; «Смесь осадков (осадки) механической и биологической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод после анаэробной стабилизации»; «Смесь ила избыточного и сырого осадка (и органических отходов) после анаэробного сбраживания в метантенке»; «Смесь осадков (осадки) механической и биологической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод после механического обезвоживания»; «Смесь осадков (осадки) механической и биологической очистки хозяйственно-бытовых и смешанных сточных вод после обезвоживания на иловых площадках»; «Смесь ила активного и сырого осадка, стабилизированная известью».

Ввести в перечень показателей, по которым на ОСК ведутся производственные наблюдения в области охраны окружающей среды, рационального использования природных ресурсов содержание тяжелых металлов (свинец, кадмий, цинк, медь, хром, никель, ртуть). Периодичность контроля установить в зависимости от количества образующихся осадков, объема очищаемых сточных вод (от 1 раза в 2 месяца до 1 раза в год) и стабильности показателей состава.

Дополнить перечень объектов, по которым ОСК должны вести наблюдения в рамках локального мониторинга окружающей среды, позицией «осадки сточных вод», под которыми понимать смесь ила активного (избыточного) и сырого осадка.

Регистрацию объектов по использованию осадков в соответствии с действующим порядком производить при использовании подготовленных осадков в качестве топлива. При применении осадков в качестве удобрений необходимо обеспечить учет количества таких удобрений, используемых под сельскохозяйственные культуры. Для этого внести соответствующие дополнения в форму статистической отчетности 1-сх (удобрения). Разработать порядок регистрации места и условий использования осадков в сельском хозяйстве, который отражал информацию о дозе и периодичности внесения осадков под сельскохозяйственные культуры и средней концентрации тяжелых металлов в осадках и почвах.

Внести изменения в форму 1-отходы (Минприроды) государственной статистической отчетности и указания по ее заполнению, дополнив «Перечень кодов и наименований направлений использования отходов» (Приложение 4 к Указаниям по заполнению) специфическими направлениями использования осадков: для рекультивации нарушенных земель; в качестве удобрения и в составе почвогрунтов.

Ввести понижающий и повышающий коэффициенты к ставке налога за хранение осадков, которые учитывают их обработку (механическое обезвоживание, стабилизация различными способами) или ее отсутствие перед размещением на объектах хранения.

Разработать ЭкоНиП 17.06.ХХ-00Х-202Х «Охрана окружающей среды и природопользование. Гидросфера. Требования обеспечения экологической безопасности при эксплуатации, выводе из эксплуатации объектов хранения осадков очистных сооружений канализации», которые установят порядок и определяют условия возврата в хозяйственный оборот земель, занятых под объекты хранения осадков.

Разработать и ввести в действие технический нормативный правовой акт, устанавливающий обязательные для выполнения требования к составу и свойствам осадков, порядку их применения для различных направлений использования (допустимое содержание тяжелых металлов и других опасных компонентов в осадках в зависимости от направления использования; требования по санитарно-бактериологическим показателям; допустимое количество осадков для использования на земле в зависимости от периодичности их внесения под сельскохозяйственные культуры, для рекультивации и др.), периодичность аналитического контроля осадков и почвы по установленному перечню показателей и методикам выполнения измерения.

Учитывая планируемое увеличение использования компостируемого для подготовки к использованию биоотходов различного состава [3] (сельскохозяйственные отходы, отходы растительной биомассы, биоразлагаемая фракция ТКО, осадки ОСК и др.) необходимо разработать

и ввести в действие ТНПА, содержащий обязательные для соблюдения: требования к компостам, полученным из отходов; требования к отходам, которые могут быть использованы для получения компостов; перечень областей применения компостов, полученных с использованием отходов.

Для стимулирования использования осадков по отдельным направлениям (например, в качестве топлива при обжиге клинкера при производстве цемента) рассмотреть вопрос представления льгот по экологическому налогу предприятиям, которые используют данные отходы с соблюдением действующих требований по охране окружающей среды.

Совершенствование правового регулирования создаст условия для вовлечения осадков в хозяйственный оборот при соблюдении требований охраны окружающей среды.

Использование осадков в сельском хозяйстве возможно только после постановки и отработки на практике всех перечисленных инструментов управления, оценки рисков как для потребителей, так и производителей сельскохозяйственной продукции, произведенной с использованием осадков.

ЛИТЕРАТУРА

1. Постановление Национального статистического комитета Республики Беларусь от 30.09.2022 № 90 «Об утверждении формы государственной статистической отчетности 1-отходы (Минприроды) «Отчет об обращении с отходами производства» и указаний по ее заполнению».

2. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, 9 сент. 2019 г., № 3-Т [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&-p1=1>. (Дата доступа: 04.01.2023).

3. Национальная стратегия по обращению с твердыми коммунальными отходами и вторичными материальными ресурсами в Республике Беларусь на период до 2035 года. Утв. Пост. Совета Министров Республики Беларусь от 28.07.2017 № 567.

Е.Н. Казимирская, магистрант;
А.В. Лихачева, зав. кафедрой ПЭ, канд. техн. наук
(БГТУ, г. Минск)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МАГНИТНЫХ СОРБЕНТОВ

В последнее время внимание исследователей привлекают магнитные наночастицы, которые могут использоваться в качестве сорбентов, для доставки лекарственных средств, в качестве индикаторов в магнитно-резонансной томографии.

Возросший интерес к магнитным сорбентам объясняется их определенными преимуществами:

– возможностью контролировать перемещение сорбентов в обрабатываемой среде, а также более простой сбор отработанного сорбционного материала после использования, что расширяет сферы его применения;

– протеканием адсорбции по нескольким механизмам (физическая и химическая адсорбция), что увеличивает эффективность процесса извлечения различных соединений из обрабатываемых сред.

Способ получения магнитных материалов оказывает большое влияние на размер, форму и химический состав поверхности магнитных наночастиц, что влияет на область их применения. Синтез магнитных наночастиц определенного размера и формы всегда был сложной задачей. Для получения частиц с требуемыми характеристиками было предложено большое количество методов синтеза [1].

Химический синтез магнитных наночастиц является наиболее распространенным способом, и почти 90 % опубликованных работ (на сегодняшний день) посвящены рассмотрению этого вопроса. Наиболее часто используемым методом синтеза наночастиц является метод осаждения солей железа в высокоосновных растворах. Этот метод, вероятно, является самым простым и эффективным химическим путем получения магнитных частиц. Магнетит обычно получают путем выдержки стехиометрической смеси двухвалентного железа и его солей в водной среде. Осаждение Fe_3O_4 ожидается при pH от 8 до 14. Размер и форму наночастиц можно регулировать, изменяя pH, ионную силу, температуру и природу солей.

При изучении научной литературы было установлено, что в основном магнитные сорбенты или магнитное ядро состава Fe_3O_4 получают из химически чистых веществ или из материала природного про-

исхождения. Целью работы являлось установление возможности получения магнитных сорбентов из железосодержащих отходов, которые на данный момент на территории Республики Беларусь не применяются.

В Республике Беларусь 17 видов железосодержащих отходов [2] хранятся и (или) захораниваются, загрязняя при этом окружающую среду соединениями железа и другими вредными примесями, входящими в состав отхода. В данной работе в качестве сырьевого материала для получения магнитных сорбентов использовалась железная окалина ОАО «МТЗ».

Сорбционные свойства полученных материалов определяли по отношению к поверхностно-активным веществам (ПАВ). В качестве стандартного раствора использовали раствор катионогенного ПАВ марки VARISOFT W 575 PG с исходной концентрацией 42,736 мг/дм³. На рисунке 1 представлена кривая сорбции КПАВ полученными сорбентами.

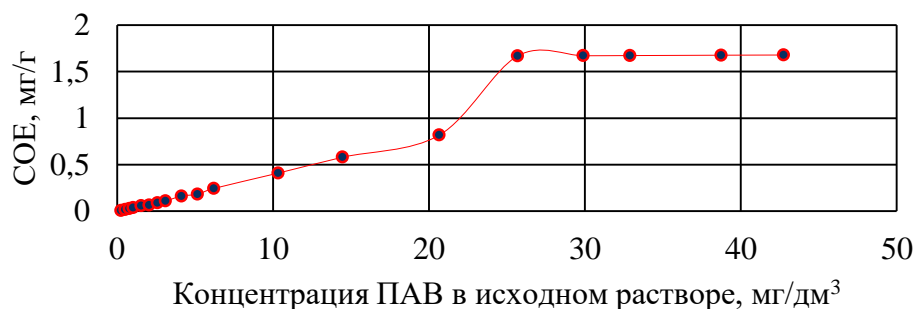


Рисунок 1 – Кривая сорбции ПАВ магнитными сорбентами

По результатам проведенных исследований были сделаны следующие выводы:

- минимальная исходная концентрация исследуемой среды, при которой применение полученных материалов является целесообразным, составила 0,5 мг/дм³;
- полная сорбционная емкость магнитных сорбентов по КПАВ составила 1,67 мг/г, при этом эффективность очистки воды равна 98 %.

Также были определены некоторые характеристики материалов, полученных из отходов ОАО «Керамин», ОАО «МАЗ» и ОАО «МТЗ». Результаты представлены в таблице.

Таблица – Характеристика магнитных сорбентов, полученных из отходов производства

Наименование показателя	Значение показателя для сорбента, полученного из отхода		
	ОАО «Керамин»	ОАО «МАЗ»	ОАО «МТЗ»
Насыпная плотность полученного материала, г/см ³	0,8072	0,8422	0,8592

Удельная поверхность сорбента, м ² /г	3,52	3,71	3,75
--	------	------	------

Определение удельной поверхности сорбента проводилось с помощью метода адсорбции красителя фуксина. В ходе исследований была построена изотерма адсорбции Лэнгмюра (рисунок 2).

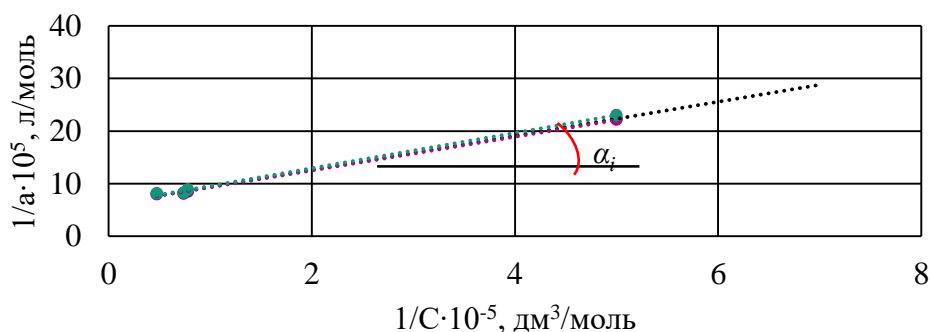


Рисунок 2 – Изотерма адсорбции Лэнгмюра

С учетом констант уравнений Лэнгмюра, найденных по графику изотермы адсорбции, была рассчитана удельная поверхность магнитных сорбентов, полученных из отходов ОАО «Керамин», ОАО «МАЗ» и ОАО «МТЗ», которая соответственно составила 3,52, 3,71 и 3,75 м²/молек. Полученные значения удельной поверхности магнитных сорбентов характеризуют невысокую сорбционную емкость материалов, полученных из отходов производства по отношению к КПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Chengyin Fu. Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, characteristics, magnetic behavior, and biomedical applications. New Jersey. 2012. С. 67.
2. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, 9 сент. 2019 г., № 3-Т [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&-p1=1>. (Дата доступа: 05.02.2023).

А.Н. Дашкевич, магистрант;
А.В. Лихачёва, зав. кафедрой ПЭ, канд. техн. наук;
О.Д. Жилинская, студ. (БГТУ, г. Минск)

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПОСТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ

Биокомпостирование является одним из наиболее часто используемых способов обращения с органическими отходами. Однако, это направление имеет существенный недостаток – большая продолжительность процесса. Поэтому изучение и выявление наиболее перспективных способов интенсификации биокомпостирования органических отходов является в настоящее время перспективным направлением.

Отходы растительного сырья, образующиеся при экстракции биологически активных веществ, содержат остатки экстрагирующих веществ, что существенно замедляет процесс компостирования. Для интенсификации процесса были проведены исследования, направленные на получение ускорителей компостирования, на основе зрелых компостов, с последующим их использованием для компостирования отходов растительного сырья.

Таким образом объектами исследования в работе являлись:

1) Производственные отходы, содержащие преимущественно органическое вещество:

- отход ромашки (после экстракции 100 % пропиленгликолем);
- отход календулы (после экстракции 20 % водным раствором пропиленгликоля);
- отход эвкалипта (после экстракции растительным маслом).

2) Ускорители компостирования, на основе зрелых компостов из отходов растительного сырья: мать-и-мачехи, ромашки, череды, лопуха, корня женшеня и смеси отходов.

Для получения ускорителей использовали данные компосты, так как микроорганизмы, содержащиеся в них адаптированы к разложению органических остатков. Компосты обрабатывали раствором комплексных удобрений, дрожжевым концентратом, раствором гуминовых веществ и др.

3) Компосты, произведенные из отходов растительного сырья с использованием ускорителей, полученных в работе.

Для оценки качества полученных компостов определяли следующие показатели:

1) Физико-химические: массовую долю сухого вещества, %; массовую долю золы, %; рН водной вытяжки, %; массовую долю ионов калия, %; массовую долю азота нитратного, %.

2) Микробиологические:

- а) определение респираторной активности;
- б) оценку микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания;
- в) определение ферментативной активности микробного сообщества:
 - амилалитической активности;
 - протеолитической активности;
 - целлюлазной активности;
 - уреазной активности микробного сообщества.

Выбор физико-химических показателей определялся требованиями, предъявляемыми к готовым компостам, и определяющим область их применения.

Выбор микробиологических показателей обусловлен определением респираторной активности и микробной биомассы, что характеризует общее содержание микроорганизмов, участвующих в процессе биокомпостирования.

Известно, что в ускорении процесса биокомпостирования органических отходов существенную роль играют микроорганизмы, продуцирующие гидролитические ферменты (амилаза, протеаза, целлюлаза, уреазы и др.), ответственные за разложение органических соединений. Поэтому для определения ферментативной активности микробного сообщества были выбраны амилалитическая, протеолитическая, целлюлазная, уреазная активности.

Результаты, выполненных исследований, показали, практически во всех пробах содержание питательных элементов не соответствует требованиям, предъявляемым к компостам, поэтому для их последующего использования необходимо корректировать содержание питательных элементов при помощи внесения минеральных удобрений. В таком случае, компосты будут пригодны для применения в качестве удобрения, почвогрунтов для биологической рекультивации и т.д.

Оценка микробной биомассы методом субстрат-индуцированного дыхания подтвердила необходимость удаления из компостируемых отходов остаточного содержания экстрагируемых веществ. Так, отжим экстрагируемого вещества из отхода позволяет увеличить содержание микроорганизмов в полученном компосте на 11 %, а последующая промывка дополнительно на 23 %.

Компостирование отжатого отхода календулы в присутствии ускорителя, содержащего раствор комплексных удобрений, увеличивает содержание микроорганизмов на 16,5 %. Компостирование промытого отхода в присутствии ускорителя, содержащего раствор комплексных удобрений, увеличивает содержание микроорганизмов на

11 %, при этом, наилучший результат наблюдался в пробах, в которых использовался неразделенный ускоритель, т.е. компост, обработанный раствором удобрений. Полученный результат на 17 % лучше, чем в случае использования просто отжатого отхода. Компосты, полученные в работе, характеризовались, высокой амилалитической активностью.

Предварительная двухступенчатая обработка отхода отжатием с последующей промывкой создает благоприятные условия для развития протеолитической активности ферментов. Компостирование отходов с ускорителем, содержащим комплексные удобрения создает, благоприятные условия для развития протеолитической активности ферментов при этом целесообразно использовать ускоритель без разделения на экстракт и жмых. Сравнительно низкая величина протеолитической активности объясняется тем, что протеазы ускоряют термофильную стадию разложения отходов, а в работе их содержание и, соответственно, активность определяли уже в готовом компосте. Наибольшая целлюлазная активность наблюдалась в компостах, полученных из предварительно обработанных отходов, при использовании в качестве ускорителя жмыха, отделенного от экстракта, после обработки зрелого компоста раствором комплексных удобрений.

Такие результаты можно объяснить тем, что в процессе компостирования происходят несколько процессов: процесс сорбции или иммобилизация фермента на компостируемой смеси, проявление самой ферментативной активности, которая может ингибироваться как субстратами, так и продуктами, и, наконец, процесс десорбции. Последний может также проходить не полностью, в результате чего ферментативная активность может значительно понизиться. Поэтому целлюлазная активность в компостах, обработанных ускорителями в виде экстрактов ниже, чем в пробах с неразделенным ускорителем и в виде жмыха.

Относительно невысокая уреазная активность компостов, полученных из промытого отхода без обработки и обработанного ускорителем с комплексным удобрением, возможно обусловлена тем, что в этих пробах большое содержание аммонийоокисляющих бактерий. Известно, что присутствие аммоний окисляющих бактерий существенно ускоряет процесс созревания компоста. Этот вывод подтверждается визуальными наблюдениями.

А.В. Лихачёва, зав. кафедрой ПЭ, канд. техн. наук;
З.М. Меметкулыев, студ. (БГТУ, г. Минск)

СПОСОБЫ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ ЛЕСОЗАГОТОВКИ

Основными направлениями воздействия лесозаготовки на окружающую среду являются:

- нарушение или полное уничтожение естественных экосистем в результате вырубki леса;
- преобразование и перераспределение вещества в природной среде;
- изменение лесных ландшафтов в результате рубок, расчистки захламленных насаждений, ликвидации лесной подстилки и части почвы и т.д.;
- загрязнение лесных экосистем и освоенных территорий токсичными веществами: пестицидами, используемыми при борьбе с болезнями и вредителями, топливом и продуктами его сгорания при трелевке и вывозе леса и т. д.

Одним из существенных факторов воздействия на окружающую среду на предприятиях лесного комплекса является накопление большого количества древесных отходов. Древесные отходы – это та часть сырья, которая отделяется в процессе заготовки и производства основной продукции, частично или полностью потерявшая потребительские свойства исходного сырья, но которая по своим качественным характеристикам может быть использована в других производствах в виде основного сырья. Поэтому отходы называют вторичными древесными ресурсами или дополнительным сырьем. Однако, не все образующиеся отходы на данный момент находят применение и в результате накапливаются как в местах рубок, так и на деревообрабатывающих предприятиях [1].

Ко вторичным древесным ресурсам в лесной и деревообрабатывающей промышленности относятся: лесосечные отходы; отходы раскряжевки древесины (лесопиления, шпалопиления и др.); отходы деревообрабатывающих производств.

Объем отходов, образуемых на лесосеке, зависит от ряда факторов: технологии лесозаготовок и системы применяемых машин; таксационного состава лесонасаждений; времени проведения лесозаготовок и пр. и составляет 30-40 % объема заготовленной древесины [2].

Лесосечные отходы разделяют следующим образом: отходы кроны деревьев (сучья, ветви, вершинки, древесная зелень); отходы

ствола дерева (пни и корни, обломки стволов, откомлевки и козырьки, если раскряжевка хлыстов на сортименты ведется на лесосеке) и малоценная древесина (валежник, бурелом, тонкомер, нежелательные деревья). Как правило, лесосечные отходы являются сырьем для получения технологической щепы, используемой в производстве древесностружечной и древесноволокнистых плит, арболита, для гидролиза, лесохимии, топлива [3].

Древесные отходы можно также классифицировать по следующим признакам: физико-механическим и химическим свойствам, возможности использования, месту образования в технологическом процессе переработки, технической и экономической доступности. Наличие нескольких, весьма различных классификаций, иногда делает несопоставимыми отдельные данные, что затрудняет учет и анализ образования древесных отходов. Для определения направлений дальнейшего использования отходов необходимо учитывать физические характеристики отходов (размер частиц, твердость и др.), химический состав, экономические возможности и целесообразность переработки отходов в выбранном направлении.

Направления и объемы использования древесных отходов определяются: техническими возможностями их использования, затратами на сбор, классификацию, транспортировку и их переработку, структурой их потребления и востребованностью получаемых продуктов, уровнем цен на взаимозаменяемые материалы и т. п. [4].

Выбор наиболее эффективного способа использования отходов зависит от типа производства, его объема, номенклатуры и количества образующихся отходов, а также от условий транспортирования и сбыта продукции. Важнейшим условием использования отходов в качестве вторичного сырья является накопление значительных масс сырья на тех предприятиях, где предусматривается их переработка. Решение этих вопросов связано с укрупнением производства основной продукции, а также с перевозкой отходов. В деревообрабатывающей промышленности имеется много мелких предприятий, вследствие чего значительная часть отходов рассредоточена по многим пунктам, а это сдерживает развитие производств по их переработке [5].

Анализ способов обращения с отходами лесозаготовки позволил выделить несколько направлений их использования (рисунок):

- использование древесных отходов в сельском хозяйстве, при благоустройстве территории в качестве удобрений, почвоулучшающей добавки, корма в животноводстве и пр.;
- производство топливных материалов;
- производство строительных материалов;

– использование в лесохимической и целлюлозно-бумажной промышленности.



Рисунок – Направления использования древесных отходов

Несмотря на большое разнообразие разработанных технологий переработки древесных отходов, их внедрение на практике сдерживает отсутствие системы сбора, классификации отходов. Особенно это касается тех видов отходов, которые образуются на многих предприятиях в небольших количествах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Федоренчик, А. С., Мохов, С. П., Клоков, Д. В. Технология и оборудование комплексного использования древесины. Практикум для студентов вузов. – Мн.: БГТУ, 2003. – 132 с.
2. Уразова, А. Ф. Оценка воздействия технологий заготовки древесины на окружающую среду : учебное пособие / А. Ф. Уразова, В. А. Азаренок, Э. Ф. Герц. – Екатеринбург : УГЛТУ, 2020. – 122 с.
3. Кислицына, С. Н. Способы переработки отходов деревообрабатывающей промышленности: учеб. пособие по направлению подготовки 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревоперерабатывающих производств»/ С. Н. Кислицына, И. Ю. Шитова. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 140 с.
4. Батенин, В. М. Термические методы переработки древесины и торфа в энергетических целях / В. М. Батенин, А. В. Бессмертных, В. М. Зайченко // Теплоэнергетика. – 2010. – № 11. – С. 36-42.
5. Коробов, В. В. Переработка низкокачественного древесного сырья. (проблемы безотходной технологии) / В. В. Коробов. – М.: Экология 1991. – 288 с.

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;
Т.Л. Старовойтова, студ. (БГТУ, г. Минск);
У.Д. Антоник, учащ. (УО «Национальный детский технопарк»)

ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОАГУЛЯНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ОТХОДОВ ЛИТЕЙНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Химическая коагуляция является наиболее эффективным и надежным методом удаления взвешенных частиц (диаметром >10 нм) из природных и сточных вод.

Химические вещества, используемые в процессах коагуляции – коагулянты, способствуют снижению устойчивости дисперсных систем и достижению в конечном счете разделения фаз золь, суспензий, эмульсий. Коагулянты способны гидролизироваться в воде с образованием различных коагуляционных структур, обладающих высокими адсорбционными и адгезионными свойствами. Коллоидные свойства загрязнений адсорбируются на поверхности коллоидных частиц гидроксида с образованием хлопьев, которые затем осаждаются. В результате этого процесса нарушается кинетическая и частично агрегативная устойчивость системы, что приводит к образованию макродисперсии, отделяемой методами осаждения, флотации или фильтрования [1].

Данный механизм коагуляции носит название химическое связывание. Этот механизм требует количество коагулянта сверх стехиометрии, но является доминирующим механизмом в процессе коагуляции сточных вод.

Для очистки сточных вод во всех отраслях промышленности, сельского хозяйства и бытового пользования, при проведении водоподготовки на ТЭЦ, ГРЭС, котельных чаще всего используют соли железа.

Соли железа целесообразно применять при очистке мутных вод, вод с высоким содержанием солей жесткости, а также при очистке стоков. Они способствуют устранению запахов, обусловленных наличием сероводорода, удалению соединений мышьяка, марганца, меди, а также окислению органических соединений. Продукты гидролиза железа – малорастворимые, плотные, тяжелые быстроосаждающиеся хлопья. По сравнению с солями алюминия соли железа эффективнее действуют при низких температурах, осадки характеризуются высокой прочностью и крупностью хлопьев [2].

Растворы коагулянтов могут получать как путем приготовления растворов из чистых солей, так и из отходов.

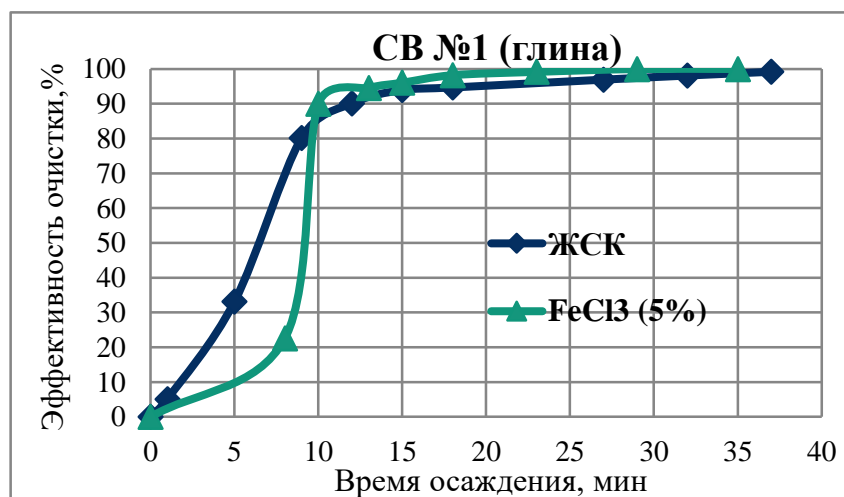
В данной работе рассматривалась очистка сточной воды с использованием железосодержащего коагулянта – препарата, полученного после обработки железосодержащей пыли, которая является отходом литейного производства, соляной кислотой.

Для определения эффективности полученного коагулянта использовали две модели сточной воды. Первая модель сточной воды была загрязнена мелкодисперсными примесями глины, вторая модель – мелкодисперсным порошком глазури для покрытия керамической плитки.

В работе в качестве метода разделения скоагулированных загрязнений использовалось отстаивание – наиболее доступный, наименее энергоемкий и распространенный метод.

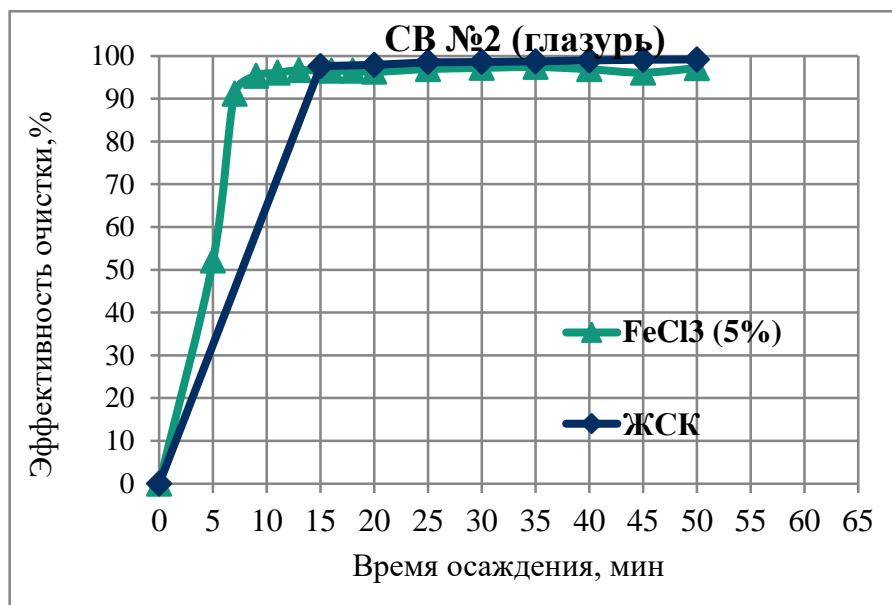
К модельным сточным водам добавляли приготовленный коагулянт, доводили рН среды до нейтрального значения, перемешивали и переливали в отстойную колонну со штуцерами, расположенными на определенной высоте отстаивания. Через каждые 2-5 минут обирали пробу сточной воды для анализа на содержания взвешенных частиц. Загрязненность суспензий до и после очистки оценивалась фотометрическим методом по оптической плотности. Результаты сравнивались с эффективностью очистки при использовании промышленного коагулянта [3].

Кривые кинетики осаждения для первой и второй моделей сточных вод приведены на рисунках 1 и 2, соответственно.



ЖСК – железосодержащий коагулянт, приготовленный из железосодержащей пыли

Рисунок 1 – Кривая кинетики осаждения для модельной воды № 1



ЖСК – железосодержащий коагулянт, приготовленный из железосодержащей пыли

Рисунок 2 – Кривая кинетики осаждения для модельной воды №2

Как видно из рисунков, эффективность очистки сточных вод с использованием коагулянта, полученного из отходов литейного производства, сопоставима с эффективностью очистки при использовании коагулянта FeCl_3 , выпускаемого промышленностью. Таким образом, отход литейного производства (железосодержащая пыль, образующаяся при очистке отливок), может рассматриваться как вторичный материальный ресурс и использоваться для производства коагулянтов для очистки сточных вод от коллоидных и мелкодисперсных примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клындюк, А. И. Поверхностные явления и дисперсные системы: учеб. Пособие для студентов высших учебных заведений по химико-технологическим специальностям/ А. И. Клындюк. – Минск: БГТУ, 2011 – 317 с.
2. Физико-химические методы очистки воды. Управление водными ресурсами: учебное издание/ А. В. Лихачева [и др.]; под общ. ред. И. М. Астрелина и Х. Ратнавиры – Киев: издатель проект «Water harmony», 2015 – 614 с.
3. Марцуль, В. Н. Технические основы охраны окружающей среды: лаб. практикум для студентов специальности 1-57 01 01 «Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов»/ В. Н. Марцуль. – Минск: БГТУ, 2005 – 133 с.

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;
В.И. Чепрасова, ст. науч. сотр., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
Г.А. Вангул, учащийся (УО «Национальный детский технопарк»)

ХАРАКТЕРИСТИКА ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Гальваническое производство характеризуется образованием широкого спектра токсичных отходов практически на всех стадиях технологического процесса. К ним относятся отработанные технологические растворы (отработанные растворы обезжиривания, отработанные растворы травления, отработанные растворы нанесения покрытий, отработанные растворы ванн улавливания и др.), осадки сточных вод и гальванические шламы.

Осадок сточных вод образуется в результате очистки промывных сточных вод гальванического производства от ионов тяжелых металлов. Состав осадков в первую очередь определяется видом наносимого покрытия (цинковое, никелевое, хромовое, медное и др.) и используемым методом очистки сточных вод (реагентный, гальванокоагуляция, электрокоагуляция и др.) [1]. Так, осадок сточных вод, образующийся в результате реагентной очистки, представляет собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, а также сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и магния, железосодержащих соединений. В состав осадка, получаемого в результате очистки сточных вод методом гальванокоагуляции, входят магнетит Fe_3O_4 , лепидокрокит $\gamma-FeOOH$, ферриты тяжелых металлов, пирротин $Fe_{1-x}S$, кремнезем SiO_2 [2].

Несмотря на большое количество исследований в области возможности использования осадков сточных вод гальванического производства (в промышленности строительных материалов, в металлургической промышленности, при получении катализаторов, композиционных сорбентов и др.), их переработка затруднена вследствие того, что они характеризуются многокомпонентным и непостоянным составом. В настоящее время переработка осадков сточных вод гальванического производства осуществляется только на ПЧУП «Катпромстрой» (цех по производству минеральных добавок). В остальных случаях осадки сточных вод хранятся на территории предприятий, создавая при этом риск загрязнения окружающей среды ионами тяжелых металлов.

При функционировании гальванических ванн в них постоянно идут сложные электрохимические процессы. Кроме основных реакций выделения требуемых компонентов на обрабатываемых деталях происходит большое число побочных реакций, которые приводят к разложе-

нию содержащихся в ванне реагентов и образованию новых. В результате некоторые продукты побочных реакций, нерастворимые в жидкой среде ванны, выпадают в осадок и накапливаются на дне гальванической ванны в виде шлама. Чаще всего в составе гальванических шламов присутствует значительное количество соединений железа. Периодически при профилактическом обслуживании ванн гальванические шламы удаляются и, следовательно, возникает проблема дальнейшего их использования. В настоящее время в Республике Беларусь функционирует всего лишь два объекта по использованию гальванических шламов при производстве керамзита: ООО «Функциональные продукты» (г. Минск) и ЗАО «Лидский керамзитовый завод». Высокое содержание соединений железа в гальванических шламах позволяет считать их потенциальным сырьем для получения железосодержащих пигментов наряду с отработанными травильными растворами [3].

Среди жидких отходов гальванического производства наиболее опасными являются отработанные растворы нанесения покрытий вследствие высокого содержания ионов тяжелых металлов (до 250 г/дм³), а также отработанные растворы ванн улавливания. Ванны улавливания используют для снижения выноса компонентов электролита в промывные сточные воды, а также для восстановления объема электролита вследствие испарения при нагреве ванны. Содержание основных компонентов в растворах ванн улавливания пропорционально их содержанию в электролите и при достаточно длительной работе достигает от 30 до 50 % от концентрации в рабочем электролите. При достижении этих значений производят замену загрязненной воды в ваннах улавливания, что приводит к образованию концентрированных отработанных растворов, близких по составу к отработанным электролитам. В настоящее время согласно Реестра Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь объектов по использованию указанных отходов не имеется.

В литературных источниках имеется незначительное количество работ по исследованию переработки отработанных электролитов, большинство из которых посвящено электрохимическому извлечению металлов, получению удобрений, катализаторов и других ценных продуктов [4, 5]. На кафедре промышленной экологии Белорусского государственного технологического университета ранее проводились исследования, которые показали возможность переработки отработанных растворов нанесения цинковых и никелевых покрытий с получением пигментов, которые могут быть использованы в различных отраслях промышленности, в том числе для окрашивания керамических глазурей и мастики.

В данной работе проводили исследование непосредственной возможности использования отработанных растворов нанесения никелевых покрытий для получения цветных глазурных покрытий. Приготовление глазурного шликера осуществляли на основе глазури для облицовки стен ОАО «Керамин» с использованием отработанных растворов нанесения никелевых покрытий различных предприятий методом совместного мокрого помола. Нанесение глазури на керамические плитки осуществляли методом полива. Обжиг производили в электрической печи при температуре 1000 °С, выдержка при максимальной температуре в течение 1 часа. Использование отработанных растворов нанесения никелевых покрытий позволяет получить глазурные покрытия светло-зеленого цвета.

Визуальная оценка показала, что полученные образцы глазурных покрытий характеризуются удовлетворительным качеством. Наличие дефектов на некоторых обожженных образцах (отслаивание глазурного покрытия и цек) требует дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состав гальваношламов и осадков очистных сооружений гальванического производства / В. Н. Марцунь [и др.] // Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления : материалы международной научно-технической конференции, Минск, 23–24 ноября 2011 г. – Минск : БГТУ, 2011. – С. 254–260.
2. Виноградов, С. С. Экологически безопасное гальваническое производство под. ред. проф. В. Н. Кудрявцева. – Изд. 2-е, перераб. и доп.; М.: Глобус, 2002. – 352 с.
3. Sinha M. K. [et al.] Low temperature hydrothermal synthesis and characterization of iron oxide powders of diverse morphologies from spent pickle liquor // Powder Technology. – 2015. – Т. 276. – Р. 214–221.
4. Idhayachander, R. Electrolytic recovery of nickel from spent electroless nickel bath solution / R. Idhayachander, K. Palanivelu // E-Journal of Chemistry. – 2009. – Vol. 7, Issue 4. – Р. 1412–1420.
5. Способ комплексной переработки отработанных растворов гальванического производства: пат. РФ 2179534 / Т. В. Родникова, А. А. Попов. – Оpubл. 20.02.2002.

МОДИФИКАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Совершенствование систем очистки сточных вод является одним из направлений в области охраны окружающей среды. Несмотря на большое разнообразие применяемых на практике методов очистки стоков, поиск новых видов обработки сточных вод или получение новых материалов, интенсифицирующих данный процесс, является одним актуальной задачей, стоящей перед учеными.

Одним из известных способов очистки сточных вод является сорбция. Совершенствование данного метода очистки стоков связано, в том числе, с поиском новых сорбционных материалов. В качестве сорбентов для удаления различных токсических соединений, присутствующих в природных и сточных водах, все чаще предлагаются материалы на основе целлюлозосодержащего растительного сырья. Это обусловлено различными факторами: данный класс материалов известен своими сорбционными характеристиками; растительное сырье характеризуется широким разнообразием и относится к категории возобновляемых природных ресурсов; возможность регулирования сорбционных свойств рассматриваемых сорбционных материалов путем их модификации за счет химической, физической, физико-химической и других видов обработки.

В работе обобщены результаты по использованию химической и физической обработки древесных отходов для удаления ионов тяжелых металлов из сточных вод.

Цель работы – определение влияния различных видов обработки древесных отходов на их сорбционную способность.

Древесные отходы относятся к числу многотоннажных отходов Республики Беларусь [1]. Известны различные направления использования данных отходов: при производстве строительных материалов; в гидролизной промышленности; при изготовлении удобрений, структурообразующих материалов для почвы; в качестве топлива и др. Благодаря наличию в составе отходов целлюлозосодержащих компонентов, рассматриваемые отходы могут выступать в качестве сорбционных материалов.

В работе использовались древесные опилки хвойных пород. Для оценки влияния различных видов модификации поверхности материалов на их сорбционные свойства отходы подвергали двум видам воздействий: химической и физической обработке.

Химический способ модификации исходного сорбционного материала предусматривал обработку опилок раствором соляной кислоты с концентрацией 2 моль/дм³ при соотношении твердой и жидкой фазы равном 1:7 в течение 120 минут. Затем производили разделение фаз, отмывку обработанного сорбента дистиллированной водой и его сушку.

Физический способ модификации исходного сорбционного материала предусматривал обработку предварительно смешанных с дистиллированной водой опилок (при массовом соотношении твердой и жидкой фаз равном 1:10) электромагнитным сверхвысокочастотным (СВЧ) излучением при мощности 360 Вт в течение 2 минут. Далее производили разделение фаз и сушку модифицированного сорбента.

Полученные модифицированные сорбенты использовали для извлечения ионов меди из модельных сточных вод. Исследование сорбционной активности образцов проводили в статическом режиме при комнатной температуре. Содержание ионов металла в растворе после проведения процесса сорбции определяли титриметрическим методом [2]. На основании полученных результатов рассчитывали величину сорбционной емкости модифицированных образцов древесных отходов. Результаты исследований представлены в таблице.

Таблица – Сорбционная емкость образцов древесных отходов

Концентрация ионов меди в исходном растворе, г/дм ³	Сорбционная емкость образцов, мг/г		
	исходные древесные опилки	древесные опилки, обработанные раствором соляной кислоты	древесные опилки, обработанные СВЧ-излучением
0,1	9,1	9,1	9,1
0,3	59,1	11,5	11,5
0,5	77,3	15,0	29,7
0,7	111,5	16,5	47,9
0,9	145,6	18,0	66,2
1,1	184,5	21,0	84,4
1,3	202,7	39,0	134,4
1,5	232,0	57,5	184,4
1,7	277,3	107,5	234,3
1,9	376,0	167,8	284,4
2,1	434,5	204,2	293,1
2,3	452,7	220,0	299,6
2,5	466,1	230,5	297,8
2,7	452,6	207,1	293,7
2,9	439,3	203,0	290,6
3,0	438,0	202,0	288,9

Установлено, что с ростом концентрации меди в исходном растворе, увеличивается сорбционная емкость исследуемых образцов

отходов. Максимальные величины сорбционной емкости образцов составляют: для исходного образца сорбента – 466,1 мг/г; для опилок, обработанных раствором соляной кислоты – 230,5 мг/г; для опилок, подверженных воздействию сверхвысокочастотного излучения – 299,6 мг/г. Указанные максимальные значения сорбционной емкости образцов наблюдаются при исходной концентрации металла в пробе 2,3-2,5 г/дм³. При дальнейшем увеличении исходной концентрации металла в растворе происходит незначительное снижение величин сорбционной емкости древесных отходов.

Из представленных результатов видно, что наилучшими сорбционными свойствами в отношении ионов меди обладают исходные древесные опилки. Наименьшие значения сорбционной емкости фиксируется при использовании в качестве сорбционного материала химически модифицированных древесных опилок. Обработка древесных отходов СВЧ-излучением также снижает поглощательные свойства исходного сорбента.

Полученные результаты исследований свидетельствуют о возможности извлечения ионов меди из сточных вод как за счет физической адсорбции, так и по механизму ионного обмена. Доказательством высказанных предположений являются результаты исследований других ученых, которые представлены в работе [3].

Полученные результаты свидетельствует о том, что применяемые в работе способы обработки древесных опилок являются неэффективными. Для увеличения сорбционной емкости рассматриваемого сорбционного материала целесообразным является применение иных способов модификации поверхности древесных опилок или изменение условий обработки отхода применяемыми в работе видами воздействий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Состояние природной среды Беларуси: экологический бюллетень / Под общей редакцией Е. И. Громадской – Минск: РУП «ЦНИИКИВР», 2022 г. – 145 с.
2. Лихачева, А. В. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.-метод. пособие для студ. / А. В. Лихачева, Л. А. Шибeka – Минск: БГТУ, 2011. – 204 с.
3. Никифорова, Т. Е., Багровская, Н. А., Козлов, В. А., Лилин, С. А. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов // Химия растительного сырья. – 2009. – № 1. – С. 5–14.

ОСОБЕННОСТИ ОБРАЩЕНИЯ С ОТХОДАМИ ПРОИЗВОДСТВА САХАРА

Среди предприятий пищевой отрасли промышленности Республики Беларусь особое место занимает производство сахара. В настоящее время в стране имеется четыре предприятия, которые осуществляют производство сахара из свекловичного сырья: ОАО «Слуцкий сахарорафинадный комбинат», ОАО «Городейский сахарный комбинат», ОАО «Скидельский сахарный комбинат», ОАО «Жабинковский сахарный завод» [1].

Согласно данным статистической отчетности в 2021 году в Республике Беларусь произведено 529,5 тыс. т сахара [2]. Особенностью производственной деятельности предприятий по производству сахара из свекловичного сырья является их сезонный цикл работы, что определяется сроками заготовки сахарной свеклы. Данная отрасль промышленности относится к числу энергоемких. Так, согласно [3] расход условного топлива на заводах по производству сахара в зависимости от особенностей организации технологического процесса находится в диапазоне 2,5-6,4 т на 100 т перерабатываемой свеклы.

Производство сахара характеризуется невысокой эффективностью использования сырьевых ресурсов, что обусловлено технологическими особенностями процесса. Это, в свою очередь, приводит к образованию значительного количества отходов. В процессе переработки свекловичного сырья на предприятиях сахарной отрасли образуются различные виды отходов. С учетом технической возможности, экономической целесообразности и экологической эффективности некоторые из отходов производства сахара могут использоваться в качестве вторичных сырьевых ресурсов.

Цель работы – анализ способов обращения с отходами производства сахара.

Основными видами отходов, образующимися при производстве сахара из свекловичного сырья, в соответствии с ОКРБ 021-2019 «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь» [4] являются: жом свекловичный, хвосты свекловичного корня (код 1141201); дефекат (код 1141202); меласса (код 1141203); прочие отходы производства сахара (код 1141209).

К числу многотоннажных отходов сахарной отрасли относится жом свекловичный. Он представляет собой обессахаренную свекловичную стружку. В составе жома свекловичного присутствует пектин, клетчатка, белок, минеральные вещества, аминокислоты, витамин С и другие соединения. Состав жома позволяет использовать его в качестве корма для сельскохозяйственных животных. Свежий жом со временем теряет свои питательные характеристики и за счет биохимических процессов по истечении трех суток превращается в кислый жом. Степень использования жома можно повысить путем его сушки. Применяют также консервирование жома в полимерных рукавах. Для облегчения процесса транспортировки отхода получают гранулированный жом.

Жом может применяться в качестве удобрительного материала в сельском хозяйстве. Также жом свекловичный может использоваться для производства пектина. Согласно [3] около 65 % образовавшегося свекловичного жома высушивается, до 20 % – направляется на корм животным, около 4 % – используется в качестве мелиоранта-рекультиванта.

Меласса (патока) – один из побочных продуктов сахарной отрасли промышленности. Меласса представляет собой оттек, образующийся в производстве сахара при центрифугировании массы (уtfootеля), состоящей из кристаллов сахарозы и межкристального раствора. В состав мелассы входит до 50 % сахарозы и до 30 % нес сахаров. Благодаря наличию в составе мелассы ряда органических и аминокислот, она представляет собой ценный вторичный материальный ресурс. Всего в мелассе насчитывается до 200 различных соединений [3]. Меласса находит широкое применение при производстве этилового спирта, лимонной и молочной кислот, хлебопекарных и кормовых дрожжей, ацетона, клеящих средств, глицерина, пластмасс, комбикормов и др. Она используется в цветной металлургии, в химической, фармацевтической, строительной, мебельной, нефтеперерабатывающей отраслях промышленности. Особенностью современного этапа развития сахарной отрасли является то, что практически вся меласса вовлекается в хозяйственный оборот.

Дефекат (фильтрационный осадок) образуется в процессе очистки диффузионного сока при производстве сахара. Сухой дефекат обычно содержит 60–75 % CaCO_3 , 10–15 % органических веществ, 0,2–0,7 % N, 0,2–0,9 % P_2O_5 , 0,3–1 % K_2O , а также микроэлементы [5].

Дефекат нашел применение в качестве мелиоранта, минеральной подкормки для сельскохозяйственных животных и птицы, добавки при производстве сушеного жома. Несмотря на известные направления использования дефеката, он может вывозиться на поля фильтрации в смеси со сточными водами, загрязняя компоненты окружающей среды.

К прочим отходам производства сахара можно отнести транспортно-моечный осадок (моечник). Данный вид отхода образуется при осветлении в отстойниках воды, используемой при мойке и транспортировке свеклы. В составе транспортно-моечного осадка содержатся частицы почвы и органические примеси (частицы ботвы, мелкой свекломассы и др.). Данный вид отхода после сушки в естественных условиях может использоваться в качестве мелиоранта-рекультиванта на сельскохозяйственных угодьях.

Для определения возможных направлений использования транспортно-моечного осадка в работе проведены исследования по установлению его химического состава. Установлено, что рН вытяжки отхода составляет 7,52; влажность – 48,55 %; зольность – 85,80 %. В составе транспортно-моечного осадка присутствуют нитраты, гидрокарбонаты, фосфаты, хлориды, сульфаты, а также ионы калия, железа, цинка. Анализ химического состава транспортно-моечного осадка позволяет предположить возможность получения из данного отхода компоста для использования на сельскохозяйственных землях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сахарная отрасль // Белорусский государственный концерн пищевой промышленности «Белгоспищепром» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://bgp.by/ru/shugar-ru/>. (Дата доступа: 10.01.2023).
2. Промышленность Республики Беларусь: статистический буклет [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.belstat.gov.by/upload/iblock/b96/pj4rqx1ai2cs190nqwjp9xjp3acglx4j.pdf>. (Дата доступа: 10.01.2023).
3. ИТС 44-2017. Информационно-технический справочник по наилучшим доступным технологиям. Производство продуктов питания. – М.: Бюро НДТ, 2017. – 417 с.
4. Об утверждении, введении в действие общегосударственного классификатора Республики Беларусь: постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь, 9 сент. 2019 г., № 3-Т [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://pravo.by/document/?guid=12551&p0=W21934631p&p1=1>. (Дата доступа: 10.01.2023).
5. Дефекат // ОАО «Слуцкий сахарорафинадный комбинат» [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.sugar.by/products/defekat/>. (Дата доступа: 10.01.2023).

УДК 504.054

И.Ю. Козловская, ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);
Д.А. Апанасевич, учащ. (УО «Национальный детский технопарк», г. Минск)

ОЦЕНКА ФИТОТОКСИЧНОСТИ ПОЧВ МЕТОДОМ БИОТЕСТИРОВАНИЯ

В Республике Беларусь существует проблема загрязнения почв различными токсикантами – тяжелыми металлами, нефтепродуктами, поверхностно-активными веществами, пестицидами и др. Указанные вещества оказывают пагубное влияние на рост и развитие растений, угнетают их жизнедеятельность, уменьшают всхожесть и энергию прорастания семян, вызывают хлорозы и опадания листьев, т.е. обладают фитотоксичностью. Это сказывается на урожайности сельскохозяйственных культур, состоянии зеленых насаждений на урбанизированных и промышленных территориях. При попадании в организм человека указанные загрязняющие вещества могут вызывать ряд заболеваний, существенно влияя на качество жизни.

Фитотоксичность почвы – это свойство почвы подавлять рост и развитие высших растений. Необходимость определения этого показателя возникает при мониторинге химически загрязненных почв. [1, 2]. Контроль за содержанием загрязняющих веществ в почвах является неотъемлемой частью Национальной системы мониторинга окружающей среды, но доступные данные дают слишком общую информацию и не позволяют оценить локальное загрязнение.

Цель выполняемой работы – оценить фитотоксичность почв, испытывающих различные виды антропогенной нагрузки методом биотестирования.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 1) отбор пробы почв в локациях, подверженных различному антропогенному воздействию;
- 2) посадка тестовых растений, в качестве которых использовали кресс-салат и овес;
- 3) контроль за всхожестью и параметрами роста тест-растений;
- 4) расчет показателя всхожести, индексов токсичности по массе и длине растений, определение фитотоксического эффекта.

Отбор проб осуществляли в г. Клецке и Клецком районе Минской области (Беларусь). Пробы отбирали «методом конверта» [3] на шести пробных площадках – возле трассы (два места отбора), возле котельной, в промышленной зоне, возле железной дороги, в парке. Масса отдельной пробы составляет 1 кг. В качестве контрольной пробы использовали универсальный почвогрунт.

Исследование построено на биотестировании различных образцов почв с определением их фитотоксичности методом проростков кресс-салата и овса. Они характеризуется хорошей всхожестью, достаточно быстрым ростом и реакцией на изменяющиеся условия среды обитания. Высадку растений производили в контейнеры объемом 200 см³ по 20 штук. Уменьшение числа проростков в загрязненной почве, по сравнению с контролем более чем в несколько раз, свидетельствует о значительной деградации почв и снижении ее продуктивности, потере способности почвы к самоочищению [2].

На основании проведенных исследований получены результаты, представленные ниже.

Установлено, что использование тест-растений является показательным способом продемонстрировать загрязнение почвы. В условиях эксперимента наибольшей фитотоксичностью по отношению к кресс-салату обладают почвы, отобранные возле котельной, железной дороги, автомобильной дороги. Наиболее низкая энергия прорастания и всхожесть у растений, посаженных в пробы почвы, отобранной у дороги (37,5–55 %) и котельной (50 %). При использовании овса в качестве тест-растения наименьшая всхожесть отмечена в почве, отобранной возле железной дороги – 40 %, в пробах, отобранных возле котельной, автомобильной дороги и предприятия – от 52,5 до 67,5 %. Всхожесть в контрольной пробе составила 85–90 %.

При измерении длины растений и определении биомассы наилучшие показатели получены для кресс-салата, выращенного в грунте (масса 0,8 г и средняя длина – 6,6 см). В пробе, отобранной в парке, также заметно отличие в массе, она составляет 0,7 г. Наименьшая масса у растений у кресс-салата, выращенного на почве, отобранной возле железной дороги и котельной (0,5 и 0,6 г соответственно). Наилучшими характеристиками обладает овес, выращенный в контрольной пробе с универсальным грунтом (1,3 г, длина – 7,1 см). В пробе почвы, выращенной у котельной, растения длинные, но по массе не отличаются от овса, выращенного на почве, отобранной возле дороги. Наименьшую массу и длину имеют растения, выращенные в почве, отобранной возле дороги и предприятия.

Расчет фитотоксического эффекта для рассмотренных почв с учетом массы растений, выращенных в благоприятной и фитотоксичной среде, показал, что для кресс-салата эта величина составляет от 38 до 50 %, для овса – 30–50 %. По значениям индекса токсичности, который рассчитывается как отношение длины или массы выращенных в фитотоксичной среде растений к контролю (в нашем случае почвогрунт)

показал, что пробы почвы характеризуется средней и низкой токсичностью (IV и III классы) по отношению к овсу и средней токсичностью по отношению к кресс-салату (III класс) (таблица 1, 2).

Таблица 1 – Определение токсичности почв для кресс-салата

Место отбора пробы почвы	ИТФ по массе, степень токсичности		ИТФ по длине, степень токсичности	
	ИТФ	степень токсичности	ИТФ	степень токсичности
Железная дорога	0,63	средняя	0,45	высокая
Парк	0,88	низкая	0,82	низкая
Дорога (1)	0,63	средняя	0,64	средняя
Дорога (2)	0,56		0,68	
Предприятие	0,56		0,61	
Котельная	0,50		0,38	высокая

Таблица 2 – Определение токсичности почв для овса

Место отбора пробы почвы	ИТФ по массе, степень токсичности		ИТФ по длине, степень токсичности	
	ИТФ	степень токсичности	ИТФ	степень токсичности
Железная дорога	0,45	высокая	0,76	низкая
Парк	0,83	низкая	0,77	низкая
Дорога (1)	0,89	низкая	0,66	средняя
Дорога (2)	0,89		0,65	
Предприятие	0,70		0,63	
Котельная	0,69	средняя	0,61	

Полученные результаты свидетельствуют о загрязнении почв, которое влияет на всхожесть, рост и развитие кресс-салата и овса. Можно предположить, что почвы возле железной дороги и автомобильного дороги загрязнены тяжелыми металлами, нефтепродуктами, продуктами сгорания топлива автомобилей и поездов, которые оседают на почву. Возле дорог и в черте города также происходит интенсивное загрязнение почвы солевыми реагентами, которые используются в холодное время года.

ЛИТЕРАТУРА

1. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Наземные растения. Испытания на фитотоксичность : ГОСТ 32627-2014. – Введ. 2015 – М.: Стандартинформ, 2015 – 18 с.
2. Гончарова, В.Г. Определение фитотоксичности почв на несанкционированных свалках г. Улан-Удэ / Гончарова В.Г. и [др.] // Научные труды КубГТУ, № 3, 2019 – С. 794–802.
3. Охрана окружающей среды и природопользование Земли. Правила выполнения работ по определению загрязнения земель (включая почвы) химическими веществами : ТКП 17.03-02-2020 (33140). – Минск : Минприроды, 2020. – 13с.

Ю.Г. Янута, зав. лабораторией, канд. техн. наук
(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск);

В.Н. Алейникова, науч. сотр.
(Институт природопользования НАН Беларуси, г. Минск);

Е.Ю. Дорожко, студ.
(БГТУ, г. Минск)

ДИНАМИКА ИЗВЛЕЧЕНИЯ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ПЕРЕХОДНОГО ТОРФА

Геологические запасы торфа в Республике Беларусь оцениваются на уровне более 4,0 млрд. т, а ежегодный объем добычи составляет около 1,7 млн. т. Подавляющее количество добываемого торфа используется в качестве твердого горючего ископаемого, что не раскрывает заложенный в данном сырье потенциал. Следует констатировать, что в последние годы доля нетопливного использования торфа увеличивается, и на 2021 год превысила 10 % от общего объема добытого торфа. Основными направлениями нетопливного использования торфа являются производство грунтов, органоминеральных удобрений. Среди нетопливного использования торфа высока доля производства жидких органических материалов и, в первую очередь, гуматов. Известны такие жидкие препараты на основе торфа как окси-, гидрогуматы, гуматы калия, аммония, комплексные препараты содержащие микроэлементы.

Основной стадией получения таких препаратов является перевод гуминовых веществ (ГВ) в растворимую форму посредством воздействия щелочными реагентами.

Целью исследований являлось изучение динамики извлечения ГВ из переходного торфа.

ГВ представляют собой широкий класс соединений, отличающихся структурой, свойствами, содержанием функциональных групп. В почвоведении принято их классифицировать по способности к растворению на гумин, т.е. соединения нерастворимые в водных растворах во всем диапазоне рН; гуминовые кислоты (ГК) – соединения растворимые в диапазоне рН от 1–2 до 12 и фульвокислоты – соединения растворимые во всем диапазоне рН. В химии твердого топлива органическую массу каустобиолитов дифференцируют по способности растворяться в различных средах. Так выделяют битумы – вещества растворимые в органических растворителях, вещества растворимые в слабых кислотах – сахара и легкогидролизуемые компоненты, ГВ – соединения растворимы в щелочных растворах, с дифференциацией на ГК и фульвокислоты; трудногидролизуемые вещества – компоненты каустобиолитов, переходящие в раствор при воздействии концентрированных

минеральных кислот (такие соединения принято называть целлюлозный компонентом каустобиолитов). В остатке остается нерастворимый органический компонент, который называют негидролизуемые вещества или лигнин. Существует несколько разновидностей метода группового анализа, но в работе использован метод, описание которого представлено в [1]. С целью более детального описания торфяного сырья был проведен ботанический анализ и определена степень разложения торфа согласно [1]. Общетехнические параметры определяли по [2].

Влажность исходного торфяного сырья 45,8 %, зольность 17,4, степень разложения 30 %, ботанический состав: береза – 10 %, сосна – 10 %, тростник – 15 %, осоки – 45 % вахта – 5 % сфагновые низинные мхи – 10 %, песок – 5 %. Результаты группового анализа представлены на рисунке 1.

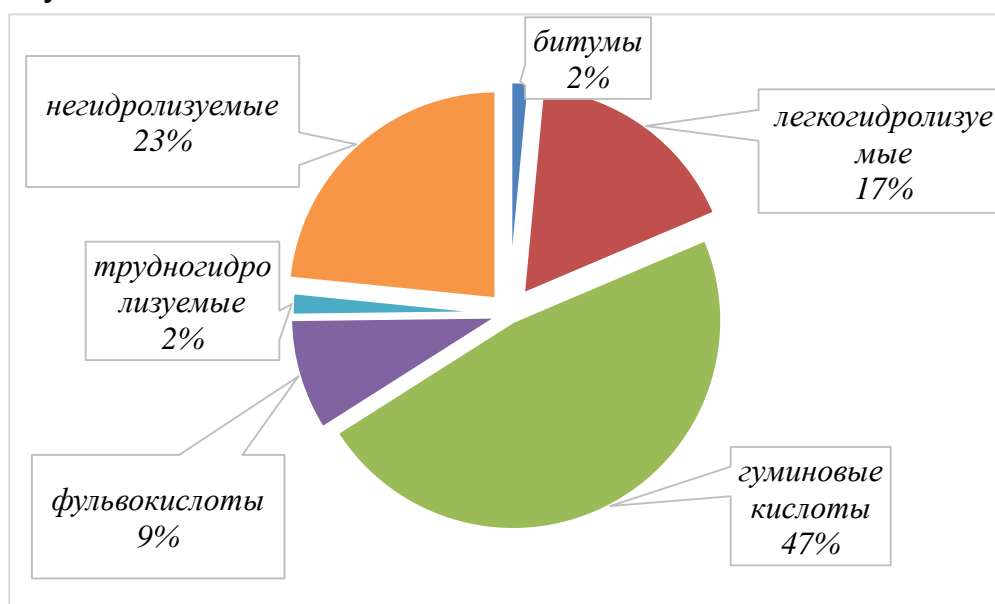


Рисунок 1 – Групповой состав органической массы переходного торфа

С целью выделения ГВ проводили обработку торфа водным раствором NaOH при гидромодуле 1:10. Количество вводимой щелочи было таковым, что рН суспензии составляла 12. Время обработки – 24 часа, после чего суспензию разделяли центрифугированием при следующих параметрах: время разделения – 20 минут, частота вращения ротора 4500 об/мин. Фугат объединяли в емкость, а твердый осадок обрабатывали раствором NaOH как указано ранее. Количество обработок составляло 6. Полученный фугат содержит не только ГК, но и другие компоненты. С целью определения выхода ГК, осуществляли их осаждение обработкой 1 н. HCl путем понижения рН фугата до 2. Отделение ГК осуществляли центрифугированием при условиях, указанных

ранее. Известно, что предварительная обработка раствором HCl приводит к увеличению выхода ГК из торфа. Было изучено влияние предварительной кислотной обработки на выход ГК. Результаты исследований представлены на рисунке 2.

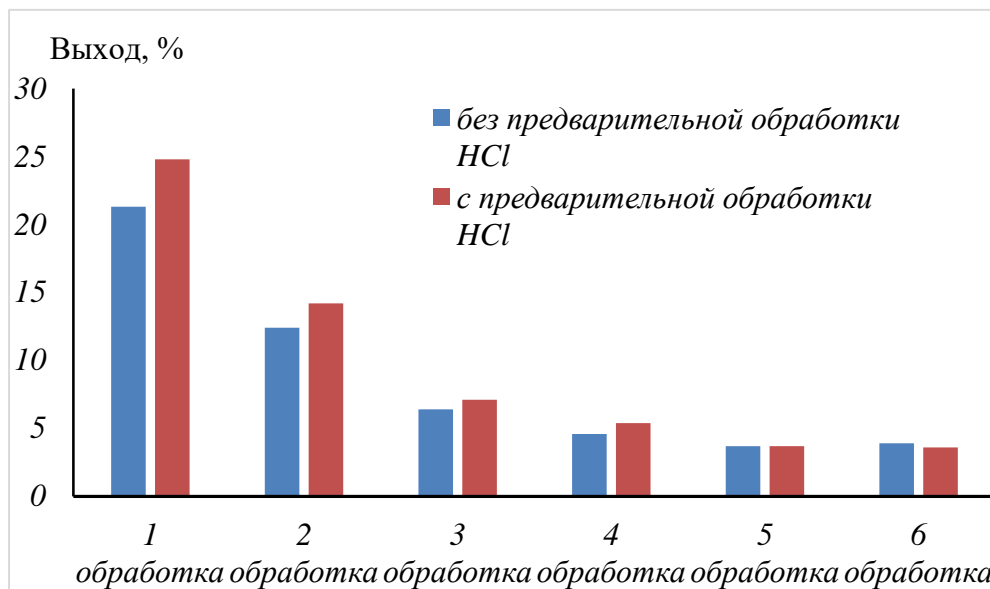


Рисунок 2 – Выход ГК из переходного торфа в зависимости от кратности обработки

Таким образом показано, что щелочная обработка торфа не позволяет полностью извлечь содержащиеся в исходном сырье ГК. Их выход зависит от кратности обработки, однако первая щелочная обработка позволяет извлечь ГК количество которых сопоставимо с извлеченными ГК за последующие 5 обработок. Предварительная кислотная обработка переходного торфа позволяет повысить степень извлечения ГК до 96 % от количества, определенного методом группового анализа. Однако при осаждении ГК возможно соосаждение и других компонентов торфа способных растворяться в щелочной среде и переходить в осадок при подкислении.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лиштван И. И., Король Н. Т. Основные свойства торфа и методы их определения. Минск: Наука и техника, 1975. – 320 с.
2. СТБ 2042-2010 Торф. Методы определения влаги и зольности. – Минск: Госстандарт, 2010. – 9 с.

ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ПРОЦЕССА ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ АКИЛФЕНОЛОВ

В производстве 2,6-ди третбутилфенола методом алкилирования фенола изобутиленом, очистка сточных и ливневых вод производится в экстракторе. Экстракция алкилфенолов из сточных вод осуществляется изопропиловым эфиром. Сточные и ливневые воды, содержащие алкилфенолы, подаются в верхнюю часть экстрактора, а изопропиловый эфир подается вниз. За счет разности удельных весов воды и изопропилового эфира последний поднимается наверх экстрактора, извлекая из воды алкилфенолы. Обесфеноленная вода из нижней отстойной части экстрактора по уровню раздела фаз в зависимости от анализов поступает на узел отпарки углеводородов или ХЗК.

Для очистки сточных вод от алкилфенолов в цехе Н-14 ОПНХЗ применяется их экстракция диизопропиловым эфиром.

Используемая в качестве экстрактора тарельчатая колонна, вследствие неразвитой поверхности раздела фаз воды и экстрагента, работает в напряженном режиме, особенно при большом объеме ливневых вод [1, 2].

Используя роторно-пульсационный аппарат для смешения воды и экстрагента, можно добиться значительного увеличения поверхности раздела фаз, а, следовательно, и увеличение скорости процесса экстракции.

Однако имеющихся данных недостаточно для разработки конструкции и расчета промышленного образца РПА. Создание такого аппарата обуславливает необходимость проведения исследований для выбора конструкции и оптимальных условий работы этого аппарата.

Разработка проекта на тему «Проект установки очистки сточных вод цеха Н-14 СОПНХЗ» является актуальной для данного предприятия. Аппаратов универсального типа, пригодных для обработки различных растворов, не существует. Это объясняется рядом факторов: составом исходного раствора, концентрацией веществ после его обработки и другими факторами [3].

Нами изучено содержание фенола и ХПК в сточных водах цеха Н-14 после отгонки в колонне. Результаты анализов стока (анализ проб проводился в 2010 году) приведены в таблице.

Таблица – ХПК и концентрация фенола в сточных водах цеха Н-14

Дата анализа	ХПК, мг/дм ³	Содержание фенола, мг/ дм ³
3 апреля	80,4	отсутствует
5 апреля	281,4	отсутствует
10 апреля	844,3	отсутствует
11 апреля	804,0	следы
14 апреля	241,0	отсутствует
17 апреля	361,8	48,4
21 апреля	361,8	следы
22 апреля	241,2	7,6
24 апреля	120,2	отсутствует
27 апреля	241,0	14,8
28 апреля	482,4	9,1
30 апреля	924,7	отсутствует

Окисление органических соединений сильными окислителями, называют «химическим поглощением кислорода» (ХПК) [4, 5]. Окисление идет до углекислого газа и воды в присутствии сульфата серебра, играющего роль катализатора.



Избыток бихромата калия оттитровывают раствором соли Мора. Для предотвращения окисления хлоридов, добавляют нитрат ртути (II).

В колбу помещают 20 см³ пробы (или меньший её объем, доведенный до 20 см³ дистиллированной водой), прибавляют нитрат ртути (II) в количестве 15 мг на 1 мг хлорид-ионов, 10 см³ бихромата калия с молярной концентрацией 0,25 моль/дм³ и 20 см³ раствора сульфата серебра в серной кислоте. В колбу опускают несколько стеклянных капилляров, присоединяют к обратному холодильнику, и смесь кипятят два часа, считая с момента закипания, затем раствор охлаждают, холодильник промывают дистиллированной водой (общий объем в колбе доводят водой до 150 см³). Далее добавляют 10 см³ бихромата калия с молярной концентрацией 0,25 моль/дм³ и 20 см³ раствора сульфата серебра в серной кислоте.

Избыток бихромата титруют раствором соли Мора в присутствии индикатора фенилонтрониловой кислоты до зеленой окраски.

Параллельно проводят холостой опыт с 20 см³ дистиллированной воды.

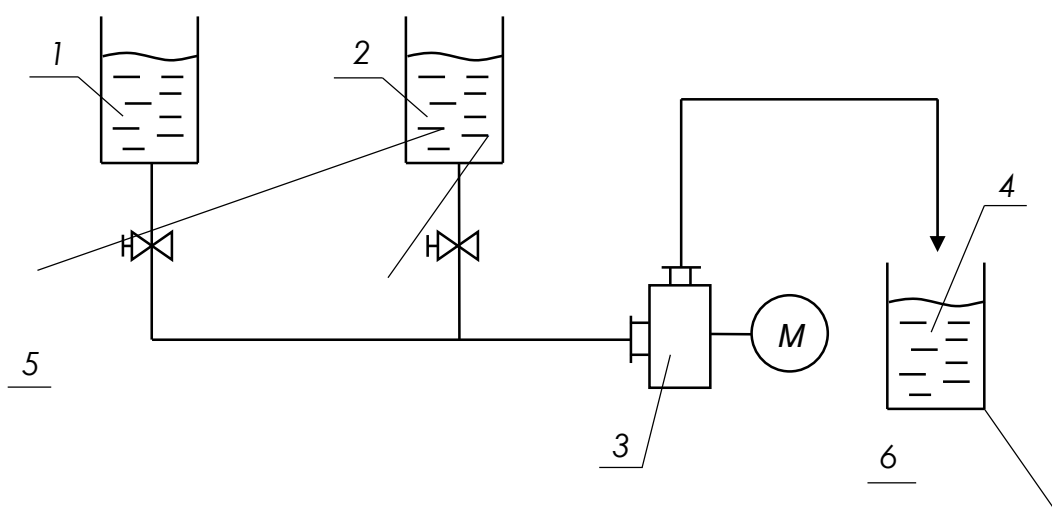
Экспериментальная установка, используемая для изучения возможности применения роторно-пульсационного аппарата (РПА) в качестве смесителя вод и экстрагента, приведена на рис. 1.

Сточная вода из емкости 1 и регулируемое количество изопрпилового эфира из емкости 2 поступают в РПА 3, где происходит их перемешивание. Получаемая смесь собирается в приемной емкости 4.

Лабораторный РПА изготовлен из нержавеющей стали и имеет следующие габариты: диаметр – 99 мм и высота – 56 мм [6, 7].

С помощью муфты РПА соединен с двигателем типа АОЛ 011-2. Мощность двигателя равна 80 Вт, а частота вращения вала – 46 с^{-1} .

РПА имеет три ряда роторных и статорных колец, на которых располагается 12 прорезей шириной 3 мм. Величина зазора между соседними роторными и статорными кольцами составляет 1,5 мм.



1 – емкость со сточной водой; 2 – емкость с изопрпиловым эфиром;
3 – роторно-пульсационный аппарат; 4 – приемная емкость;
5 – запорная арматура; 6 – электродвигатель

Рисунок 1 – Экспериментальная лабораторная установка

Сточные воды цеха Н-14 ОПНХЗ и изопрпиловый эфир помещались в емкости 1 и 2 соответственно (рис. 1). После включения привода РПА вентилями 5 устанавливается определенный постоянный поток через аппарат 3 сточной воды и изопрпилового эфира.

При достижении установившегося режима работы РПА из него отбиралась смесь стока с эфиром в мерный цилиндр на 250 см^3 . Различные пробы смеси отличались соотношением объемов сточной воды и изопрпилового эфира.

После расслоения стока и эфира водная фракция анализировалась на ХПК. Обработке подвергалась сточная вода цеха Н-14 ОПНХЗ. ХПК сточной воды составлял 32163 мг/дм^3 .

Поскольку в схеме очистки стока предусмотрена отпарка эфира в колонне, анализы стока после обработки эфиром в РПА проводились

как с отпаркой эфира и выдержкой пробы при температуре 100 °С в течение 5 минут, так и без отпарки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабудкин, М. А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности / М. А. Балабудкин. – М.: Медицина, 1983. – 160 с.
2. Ледова, Т. М. Закономерности приготовления эмульсионных систем в роторно-пульсационном аппарате / Т. М. Ледова. – М.: Медицина, 1980. – 157 с.
3. Промтов, М. А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества: Учебное пособие / М. А. Промтов. – М.: Издательство машиностроение-1, 2004. – 136 с.
4. Zhilan Liua, Yan Yua, Pingniang Shenb, Juan Wangb, Chengyun Wanga, Yongjia Shen. Separation and purification of dl-tetrahydropalmatine from *Corydalis yanhusuo* by high-speed counter-current chromatography // *Chemical Engineering Science*, Volume 58, Issue 3, 15 January 2008. – P. 343–346.
5. Кардашев, Г. А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г. А. Кардашев. – М.: Химия, 1999. – 208 с.
6. Коновалов, В. Я. Базовые кинетические характеристики массообменных процессов / В. Я. Коновалов. – М.: Химия, 2001. – 302 с.
7. Карпачева, С. М. Пульсационная аппаратура в химической технологии / С. М. Карпачева, Б. Е. Рябчиков. – М.: Химия, 2003. – 224 с.

Н.Н. Фанакова, доц., канд. тех. наук;
Н.А. Быковский, доц., канд. тех. наук
(ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ, г. Стерлитамак)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ РОТОРНО-ПУЛЬСАЦИОННОГО АППАРАТА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Анализ литературных данных показывает, что роторно-пульсационные аппараты могут с успехом применяться в процессах диспергирования. Максимальная интенсификация массообмена, растворения, эмульгирования и других подобных процессов достигается в развитом турбулентном потоке при воздействии мелкомасштабной пульсации среды и обработке материала в микрообъемах. Именно этот принцип реализуется в роторно-пульсационных смесителях, где процесс непрерывного смешения и гидромеханической обработки осуществляется внутри небольшой вихревой камеры. При этом получается большая поверхность раздела контактирующих сред.

На Стерлитамакском ОПНХЗ в цехе Н-4 существует проблема недостаточной очистки сточных вод в производстве 2,6-ди третбутилфенола.

Когда имеется большой объем ливневых вод, то экстракционная колонна работает в тяжелых условиях. В это время возможен проскок загрязнений со сбрасываемой водой [1]. Известно, что для интенсификации процесса экстракции необходимо увеличение поверхности раздела контактирующих фаз. Эту задачу можно решить, используя для обработки сточных вод с эфиром смеситель роторно-пульсационного типа [2].

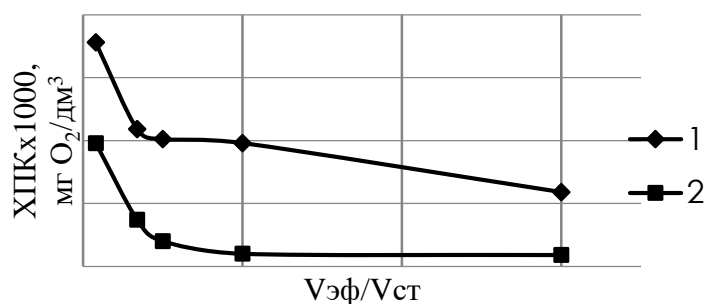
Коллективом авторов была изучена проблема недостаточной очистки сточных вод производства 2,6-ди третбутилфенола, проведен анализ получаемых сточных вод на содержание ХПК и фенола. В результате была разработана лабораторная установка роторно-пульсационного аппарата, включающая в себя емкость со сточной водой, емкость с изопропиловым эфиром, роторно-пульсационный аппарат, приемную емкость, запорную арматуру, и электродвигатель. Выбор конструкции роторно-пульсационного аппарата определяется конкретной областью его применения и конкретными условиями очистки данного раствора. Аппаратов универсального типа, пригодных для обработки различных растворов не существует. Это объясняется рядом факторов: составом исходного раствора, концентрации его после обработки и др.

Результаты зависимости химического потребления кислорода (ХПК) стока после экстракции органических веществ эфиром со смешением компонентов в РПА приведены на рис. 1.

Видно, что ХПК очищенной воды зависит от отношения смешиваемых объемов эфира и стока. Причем в интервале $V_{эф.}/V_{ст.}$ до 1 эта зависимость выражена сильно, а при $V_{эф.}/V_{ст.}$ больше 1 ХПК стока изменяется незначительно.

Следует отметить, что отпарка эфира позволяет снизить ХПК почти в 10 раз. Очевидно, это связано с наличием примесей в эфире, способных растворяться в воде.

Для того чтобы определить влияние смешения стока и экстрагента в РПА на процесс экстракции использована экстракция органики из стока эфиром без обработки в РПА.



1 – до отпарки эфира; 2 – после отпарки эфира

Рисунок 1 – Зависимость ХПК стока после экстракции органики эфиром со смещением компонентов в РПА

Эфир и сток в отношении $V_{эф.}/V_{ст.} = 1:3$ после ручного перемешивания помещаются в мерный цилиндр и выдерживаются в нем в течение суток. После анализа воды было установлено, что ХПК до отпарки составляет $17500 \text{ мг } O_2/дм^3$, а после отпарки $12061 \text{ мг } O_2/дм^3$.

Таким образом, очевидно, что смешение компонентов в РПА оказывает интенсифицирующее влияние на процесс экстракции. Это связано с тем, что в роторно-пульсационном аппарате происходит дробление эфира до капель микронного размера, что в значительной мере увеличивает поверхность контакта между сточной водой и изопропиловым эфиром [3–8].

ЛИТЕРАТУРА

1. Балабудкин, М. А. Роторно-пульсационные аппараты в химико-фармацевтической промышленности / М. А. Балабудкин. – М.: Медицина, 1983. – 160 с.
2. Ледова, Т. М. Закономерности приготовления эмульсионных систем в роторно-пульсационном аппарате / Т. М. Ледова. – М.: Медицина, 1980. – 157 с.

3. Промтов, М. А. Машины и аппараты с импульсными энергетическими воздействиями на обрабатываемые вещества: Учебное пособие / М. А. Промтов. – М.: Издательство машиностроение-1, 2004. – 136 с.

4. Zhilan Liua, Yan Yua, Pingniang Shenb, Juan Wangb, Chengyun Wanga, Yongjia Shen. Separation and purification of dl-tetrahydropalmatine from *Corydalis yanhusuo* by high-speed counter-current chromatography // *Chemical Engineering Science*, Volume 58, Issue 3, 15 January 2008. – P. 343–346.

5. Кардашев, Г. А. Физические методы интенсификации процессов химической технологии / Г. А. Кардашев. – М.: Химия, 1999. – 208 с.

6. Коновалов, В. Я. Базовые кинетические характеристики массообменных процессов / В. Я. Коновалов. – М.: Химия, 2001. – 302 с.

7. Карпачева, С. М. Пульсационная аппаратура в химической технологии / С. М. Карпачева, Б. Е.Рябчиков. – М.: Химия, 2003. – 224 с.

УДК: 547.371:547.372

М.Н. Ишанова, докторант;
А.А. Кадирбаева, доц., канд. тех. наук
(ЮКУ им.М. Ауезова, г. Шымкент);
А.Ф. Минаковский, доц., канд. тех. наук (БГТУ, г. Минск)

ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ВОД С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ БЕНТОНИТА

Во многих регионах Республики Казахстан практически единственными источниками питьевого водоснабжения являются поверхностные воды озер и подземные воды. Запасы поверхностных вод в озерах – свыше 190 км³, а подземных – 58 км³, что составляет 36,3 % и 11,1 % от общих запасов пресной воды в стране. Более 60 % разведанных месторождений подземных вод и значительная часть озер не пригодны для хозяйственно-питьевого использования вследствие высокой минерализации.

Также серьезной проблемой является загрязнение природных вод, которое связано с антропогенным воздействием человека, основными источниками которого являются все виды промышленности, сельскохозяйственное производство, а также воды некоторых регионов Казахстана отличаются высокой жесткостью и содержанием примесей тяжелых металлов. Ионы тяжелых металлов, таких как хром, кадмий, свинец, уран, вызывают серьезные последствия для здоровья человека, повреждая практически все жизненные органы. В связи с этим для многих регионов Казахстана важной задачей является очистка питьевой

воды от различных примесей, патогенных микроорганизмов и тяжелых металлов. На практике известны такие методы очистки воды как реагентный, ионообменный, электрохимический, мембранный [1], однако самым эффективным и простым считается адсорбционный, который позволяет использовать самые различные природные сорбенты, обладающие высокой сорбционной емкостью, катионообменными свойствами, селективностью и способностью удалять вредные примеси. Как известно, эффективность адсорбционной очистки воды зависит от природы адсорбента и его адсорбционной поверхности и составляет 80–95 % [2].

Одним из эффективных и доступных природных сорбентов является бентонитовая глина, которая является тонкодисперсной глиной, содержащей более 70 % монтмориллонита ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Республика Казахстан владеет большими запасами бентонита [3]. В Южном Казахстане насчитывается более 6 месторождений бентонита: Келесское, Дарбазинское, Ленгерское, Андреевское, Дзержинское, Ильдурсайское и т.д. В Восточном Казахстане известны такие месторождения как Таганское, Динозавровое, Манракское и т.д. Общий запас бентонитовых глины составляет более 150 млн. т.

Для дальнейшего достижения этой цели был изучен элементный состав бентонитовой глины Дарбазинского месторождения.

В результате исследований был определен химический состав бентонита с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM6490LV. Элементный состав бентонита приведен в таблице.

Таблица – Элементный состав бентонитовой глины месторождения Дарбаза

Элемент	O	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe
Весовой %	50,07	1,08	1,35	12,5	23,9	1,70	0,42	0,32	6,70
Соединение		Na_2O	MgO	Al_2O_3	SiO_2	K_2O	CaO	TiO_2	Fe_2O_3
Весовой %		1,25	1,69	15,62	37,12	2,05	0,6	0,59	11,52

Из элементного состава образца видно, что в исследуемом бентоните преобладают оксиды кремния и алюминия. Содержание значительного количества железа в бентонитах, свидетельствует о том, что он относится к типу минерала монтмориллонит.

Природные глинистые адсорбенты, в частности бентониты, крайне редко встречаются в чистом виде и, как правило, содержат примеси, сопутствующие минералы, карбонаты и сульфаты, гидроксиды, оксиды и другие. В связи с этим для их удаления, адсорбенты подсушивают, измельчают и просеивают. Однако даже после такой подготовки адсорбенты не обладают необходимой активностью для эффективного проведения процесса адсорбции. Поэтому для улучшения адсорбционных свойств бентонит подвергают термической или химической активации.

Известны следующие химические методы активации глинистых адсорбентов: содовая, солевая, щелочная и кислотная. Содовая и солевая активация осуществляется обработкой 5 % – ным раствором Na_2CO_3 или раствором NaCl , который используется для улучшения степени дисперсности и пористости адсорбента. За счет посадки различных органических катионов этот метод дает возможность полу–чать органофильные минеральные адсорбенты с широким диапазоном адсорбционной активности и различной степенью избирательности [4]. Замена неорганических катионов глины на органические сопровождается увеличением его удельной поверхности и сорбционной активности, и разрыхлением его кристаллической решетки.

Наибольшее практическое применение получила кислотная активация глинистых адсорбентов, при которой наблюдается растворение большей части оксидов (CaO , MgO , Na_2O , FeO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 и др.), в результате которого наблюдается увеличение размера пор, изменение химической природы поверхности, появление Н-формы сорбентов. На практике, кислотную активацию глины проводят 20 % серной кислотой. При этих условиях происходит полная замена обменных ионов и частичная замена ионов Al^{3+} и Mg^{2+} в кристаллических решетках, при которых кристаллическая структура практически не разрушается. Химическая природа адсорбента после кислотной активации меняется на Н-фильную, исчезают микропоры и адсорбент значительно обогащается переходными порами, что увеличивает эффективность процесса адсорбции [6].

Таким образом, дальнейшее исследование бентонитовых глин Дарбазинского месторождения является целесообразным для разработки эффективного и доступного сорбента для очистки воды как альтернативы известных уже адсорбентов, которые показывают высокую адсорбционную емкость по отношению к различным соединениям.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мосталыгина Л. В, Елизарова С. Н., Мосталыгин А. Г. Реагентный и сорбционный метод с применением бентонитовой глины для очистки сточных вод от ионов хрома // Вестник БГТУ им. В. Г. Шухова. – 2014. – № 6. – С.172–175.
2. Сапаргалиев Е. М. Современные представления о бенотонитах Казахстана // Известия НАН РК. Сер. геолог. – 2003. – № 3. – С. 64–80.
3. Куртукова Л. В., Сомин В. А., Комарова Л. Ф. Исследования по удалению из воды солей жесткости с применением сорбентов на основе минеральных волокон и бентонитовых глин // Успехи современного естествознания. – 2011. – № 12. – С. 29–31.

4. Мамажонов М.А, Салиханова Д.С, Исмоилова М.А, Эшметов И.Д, Абдурахмонов Э.Б. Изучение физико-химических свойств бентонитов Узбекистана с целью получения активированных глинистых адсорбентов // *Universum: технические науки: электрон. научн. журн.* – 2020. – №10.

5. Кулдашева Ш. А., Эшметов И. Д. Изучение структурно-пористых и адсорбционных характеристик почвогрунтов и песков Арала // *Журнал «Universum» (химия и биология).* – г. Москва, – 2017. – № 12 (42). – С. 11–12.

УДК 628.31

М.Д. Квиринг, студ.;
Л.Н. Пучкова, доц., канд. техн. наук
(ИХТИ ФГБОУ ВО УГНТУ в г. Стерлитамаке)

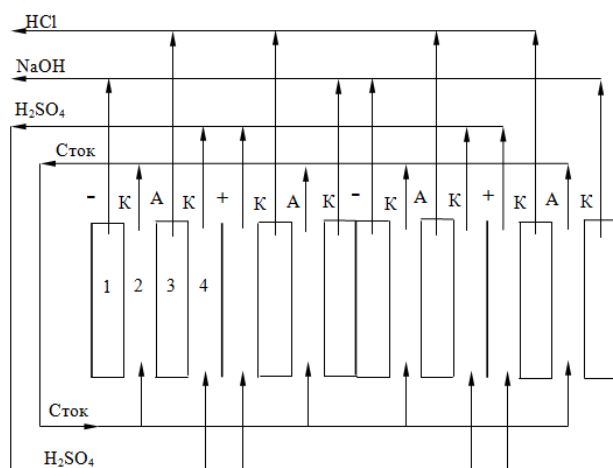
ОЧИСТКА СТОЧНЫХ ВОД ПРОИЗВОДСТВА ВИНИЛХЛОРИДА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Промышленное производство хлорорганических соединений и продуктов является важнейшей областью химической технологии органических веществ, среди которых ведущее место принадлежит винилхлориду (ВХ). В ходе реализации технологии производства винилхлорида образуются следующие отходы: твёрдые – кокс и полимеризационные отложения; жидкие хлорорганические; сточные воды; газовые выбросы. [1-2].

Процесс производства ВХ включает в себя три стадии: прямое хлорирование этилена, оксихлорирование этилена, пиролиз дихлорэтана [3].

Анализ стока из трубопровода осветленной сточной воды показал концентрацию NaCl 6,11 г/л, норма по ПАК. Для очистки сточных вод производства ВХ от хлорида натрия с получением гидроксида натрия и соляной кислоты предлагается внедрить в производство электролизер с ионообменными мембранами (рис. 1).

Предлагаемая конструкция электролизера представляет собой фильтр-прессную сборку из ячеек, разделенных электродными пластинами. Каждая ячейка состоит из четырех камер. Для предотвращения соприкосновения соседних мембран и создания турбулизации потоков в каждую камеру электролизера помещается сетка просечная растянутая из каландрированного винипласта.



-анод; +катод; К - катионообменная мембрана; А – анионообменная мембрана

Рисунок 1 – Мембранный электролизер

Через камеры 2 прокачивается сточная вода. В анодных камерах циркулирует 0,1 н раствор H_2SO_4 . Катодные камеры перед работой заполняются 0,1 н раствором $NaOH$, а камеры 3 – 0,1 н раствором HCl . Растворы $NaOH$ и HCl , генерируемые в катодных камерах и камерах 3 аппарата, по мере накопления, собираются в соответствующих емкостях. Катодные и анодные камеры соединены параллельно [4-6].

На рисунке 2 представлена зависимость концентрации хлорида натрия в сточной воде, циркулирующей во 2-х камерах электролизера от времени его работы. Видно, что на процесс извлечения хлорида натрия из стока влияет мембранная плотность тока. Так с ростом плотности тока на мембранах увеличивается интенсивность извлечения хлорида натрия и уменьшается его остаточная концентрация, достигнутая в опыте.

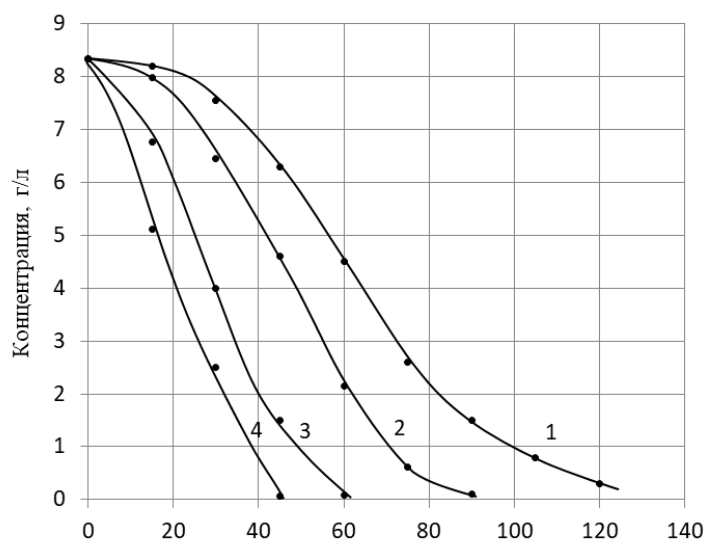


Рисунок 2 – Зависимость концентрации $NaCl$ от времени

В ходе эксперимента концентрация хлорида натрия снизилась с 6,11 г/л до 0,49 г/л.

В результате, исследования показали, что электролизная обработка сточных вод, образующихся в производстве винилхлорида, позволяет получить очищенную воду с содержанием хлора около 0,49 г/л, что удовлетворяет ПДК ионов хлора в водоемах рыбохозяйственного значения, равного 300 мг/л. Также автоматизация процесса позволяет снизить расходы сырья и энергии, повысить эффективность производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Фанакова Н.Н. Антистатическая обработка гранул поливинилхлорида // *Фундаментальные исследования*. – 2014. – № 12–9 – с. 1878–1882.
2. Быковский Н.А. о возможности применения электрохимической технологии в производстве этилендиамина // *Высокие технологии в современной науке и технике: сб. науч. трудов VII Междунар. науч.-техн. конференции молодых ученых, аспирантов и студентов*. – Томск. – 2018. – С. 68–69.
3. Быковский Н.А., Пучкова Л.Н., Шулаев Н.С. Очистка сульфидсодержащих сточных вод в электролизере с растворимым железным анодом // *Башкирский химический журнал*. 2006. Т. 13. № 3. с. 78–81.
4. Яковлев С.А. Технология электрохимической очистки воды / С.Я. Яковлев, И.Г. Краснобородько, В.М. Рогов. –Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с.
5. Шапошник В.А. Мембранные методы разделения веществ / В.А. Шапошник // *Соровский Образовательный Журнал*. – 1999. - № 9. – С. 27–32.
6. Пучкова Л.Н., Быковский Н.А., Халитова А.И., Фанакова Н.Н. Разработка программного комплекса расчета константы скорости химической реакции // *Современные наукоемкие технологии*. – 2019. – № 6 – с. 108–112.

А.В. Горбачев, асп.;
И.З. Файзуллин, доц., канд. техн. наук;
С.И. Вольфсон, проф., д-р техн. наук
(КНИТУ, г. Казань)

ВЛИЯНИЕ МЕХАНОБИОХИМИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ДРЕВЕСНОЙ МУКИ НА ДИСПЕРСНЫЙ СОСТАВ ЧАСТИЦ

Одна из главных задач развития полимерных композиционных материалов с растительными наполнителями является разработка и изучение новых способов модификаций наполнителей [1]. Основными способами модификации растительных наполнителей являются химическая, термическая и физико-механическая [2]. Экологически чистым методом модификации растительных наполнителей является обработка комплексом ферментов.

В этой связи, в данной работе проведены исследования, направленные на изучение влияния механобиохимической модификации древесной муки на дисперсный состав частиц растительного наполнителя ферментным препаратом Оллзайм Вегпро (Alltech, США), представляющий собой комплекс амилолитических, целлюлозолитических и протеолитических ферментов. Модификация древесной муки марки М180 (Лигнум-Ресурс, Россия) проводилась с использованием двухроторного смесителя закрытого типа «Measuring Mixer 350E» по методике, описанной в работе [3]. Определение дисперсного состава частиц древесной муки осуществлялось с использованием анализатора размеров частиц HORIBA LA-960 в комплексной лаборатории "Наноаналитика" университета КНИТУ.

Для оценки дисперсного состава частиц древесной муки было проведено исследование 3 образцов: контрольного без модификатора (рис. 1), древесной муки, смешанной в условиях высокосдвиговых нагрузок без содержания (рис. 2) и с содержанием ферментного препарата (рис. 3).

Как видно из таблицы, при 1 модификации в условиях высокосдвиговых усилий происходит агломерация частиц древесной муки, в этой связи незначительно уменьшается дисперсность (не более 5 %), удельная площадь поверхности образца уменьшается на 25 % относительно контрольного образца. При 2 модификации в условиях высокосдвиговых усилий и с добавлением ферментного препарата дисперсность изменяется в пределах погрешности (не более 5 %), удельная площадь поверхности образца уменьшается на 20 % относительно контрольного образца.

Таблица – Дисперсный состав частиц древесной муки

	Контроль	1 модиф.	2 модиф.
Медианный размер, мкм	143.6	149.2	142.1
Средний размер, мкм	188.8	200.9	177.2
Средний геом. размер, мкм	119.5	136.1	125.2
Удельная площадь, см ² /см ³	962.5	722.3	765.5

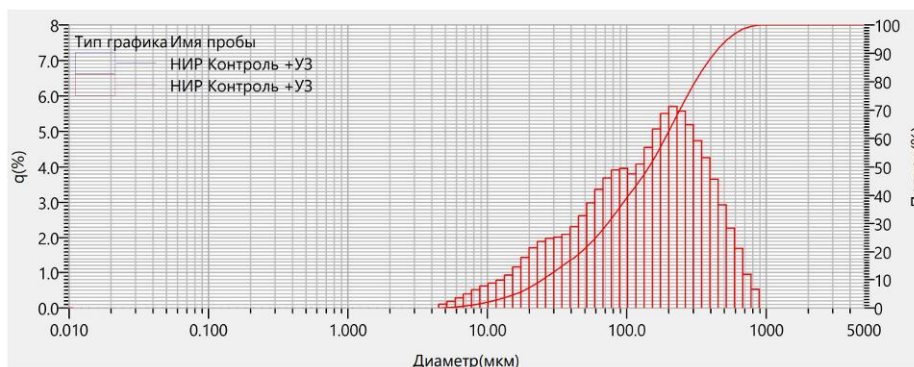


Рисунок 1 – Дисперсный состав древесной муки (контрольный образец)

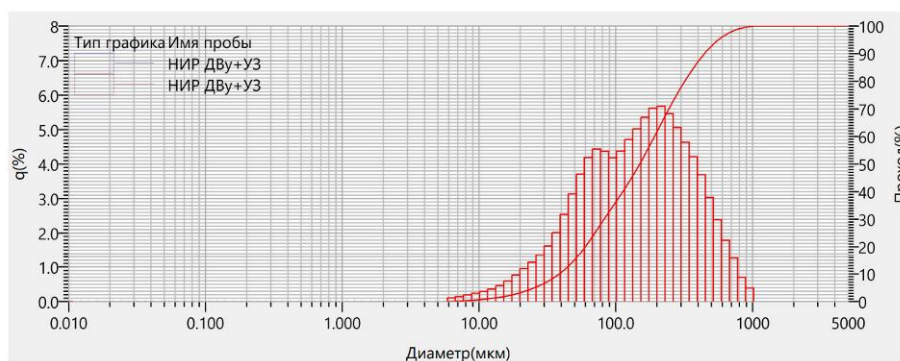


Рисунок 2 – Дисперсный состав древесной муки, смешанной в условиях высокосдвиговых нагрузок без содержания ферментного препарата

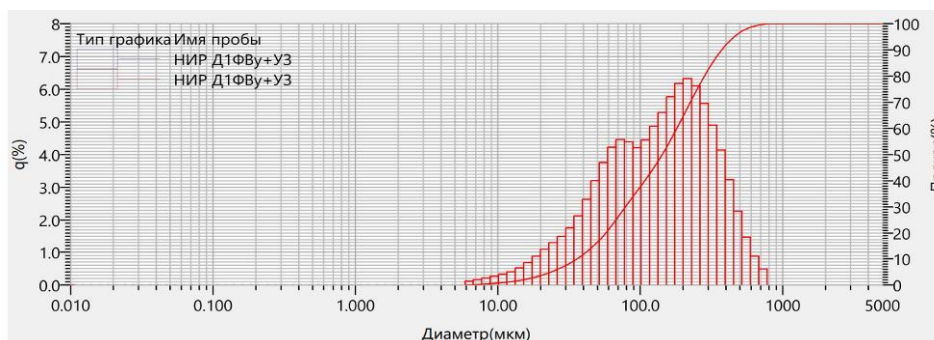


Рисунок 3 – Дисперсный состав древесной муки, смешанной в условиях высокосдвиговых нагрузок с содержанием ферментного препарата

Установлено, что модификация древесной муки высокосдвиговыми усилиями незначительно уменьшает дисперсность, а также уменьшает на 25 % площадь поверхности частиц.

Модификация ферментным препаратом в условиях высокосдвиговых усилий незначительно изменяет дисперсность и уменьшает площадь поверхности частиц на 20 % относительно контрольного образца.

Ввиду наличия биохимического модификатора, белки древесной муки подвергаются гидролизу, за счет чего уменьшается молекулярная масса и снижается межмолекулярное взаимодействие растительного наполнителя между отдельными цепями, тем самым улучшая взаимодействие между полимерной матрицей и растительным наполнителем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вольфсон С. И. и др. Физико-механические и реологические характеристики древесно-полимерных композитов на основе термически и механически модифицированного наполнителя //Пластические массы. – 2015. – №. 5-6. – С. 39-43.

2. Volfson S. I. et al. The physicomachanical and rheological characteristics of wood–polymer composites based on thermally and mechanically modified filler //International Polymer Science and Technology. – 2017. – Т. 44. – №. 2. – С. 49-54.

3. А. В. Горбачев и др. Разработка метода биохимической модификации древесной муки для полимерных композитов // Технология органических веществ : материалы 86-й научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов, Минск, 31 января – 12 февраля 2022 г. – Минск : БГТУ, 2022. – С. 312-314.

Е.М. Кулагина, доц., канд. техн. наук;
Е.Ю. Громова, доц., канд. техн. наук;
Р.И. Юсупова, доц., канд. техн. наук
(ФГБОУ ВО «КНИТУ», г. Казань)

**СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ НАНОПОРИСТОСТИ
ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА – КЛИНОПТИЛИТА
МЕСТОРОЖДЕНИЙ BIGADIC/BALIKESIR (ТУРЦИЯ)
И ТАТАРСКО-ШАТРАШАНСКОГО (РОССИЯ)
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ОРГАНОМИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

Введение

Клиноптилит – является один из самых распространённых природных цеолитов, входит в состав осадочных пород вулканогенного происхождения. Все цеолиты имеют микропористую внутреннюю структуру, доступную для адсорбции определенных ионов или веществ. В качестве катионов обычно в состав цеолитов входят натрий, калий, кальций, реже барий, стронций и магний. Кристаллическая структура этого вида цеолитов состоит из тетраэдров оксида кремния и оксида алюминия, соединенных вершинами в ажурные каналы, в полостях и каналах которых находятся катионы и молекулы воды. В промышленности используют термомеханически активированные цеолиты, в порах таких цеолитах нет воды. Активированный путем термической и механической обработки, клиноптилоит-цеолит обладает высокими адсорбционными характеристиками [1-4]. Это позволяет использовать его не только как поглотитель выделяющихся в процессе жизнедеятельности почвенных микроорганизмов газов (аммиак, сероводород, углекислый газ), но и как пролонгатор удобрений, удерживающий в течение определенного времени в поглощенном состоянии катионы аммония, калия, фосфат анионы. Это создает возможность, например, накапливать аммиачный азот в порах кристаллической решетки, тем самым удерживая его от быстрого вымывания из почвы. Они дают возможность дозированно выделять в прикорневую область необходимые питательные добавки. При современных технологиях внесения удобрений в почву только 50 % из них усваивается растениями, а остальное уходит из почвы, что ведет к загрязнению водоемов, особенно такими элементами, как азот, фосфор, калий.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования использовались фракции клиноптилита:

- месторождения Bigadic/ Balikesir (Турция) с диаметром гранул 1,5 мм (образец 1) и диаметром гранул 3 мм (образец 2),

- месторождения Татарско-Шатрашанского (Россия) с диаметром гранул 0,25-1,5 мм (образец 3) и диаметром гранул 2,5-3 мм (образец 4). Химический состав образцов определялся по стандартным методикам.

Таблица 1 – Химический состав образцов клиноптилита

	Содержание, месторождение Bigadic/Balikesir (Турция) образцы 1,2, мас. %	Содержание, месторождение Татарско-Шатрашанского (Россия) образцы 3,4 мас. %
SiO ₂	69,2	65,88
TiO ₂	0,08	0,35
Al ₂ O ₃	10,81	6,19
Fe ₂ O ₃ общ	1,18	2,65
MnO	1,48	<0,01
CaO	2,98	17,16
MgO	1,45	1,45
Na ₂ O	0,367	0,16
K ₂ O	2,78	0,43
P ₂ O ₅	0,021	0,13

Методом низкотемпературной адсорбции-десорбции азота определяли текстурные характеристики всех образцов. Данный анализ позволяет определить удельную адсорбционную поверхность, распределение пор по размерам, суммарный объем пор. Измерения проводились под руководством д. т. н. Баклановой О. Н. в лаборатории ФХМИ ЦНХТ ФИЦ ИК им. Г. К. Борескова СО РАН.

Удельная площадь поверхности образцов по методу БЭТ была измерена по методике одноточечной адсорбции азота при 77,4 К на адсорбционном приборе «Сорбтометр».

Расчеты удельной поверхности по БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) выполнялись в интервале равновесных относительных давлений паров азота $P/P_0=0,05-0,25$ по изотерме адсорбции. Данные приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики пористой структуры и удельная поверхность образцов с различными размерами частиц

Образец	Размер частиц, мм	Удельная площадь поверхности, $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	Суммарный объем пор, V_{Σ} , см ³ /г	Средний размер пор, $D_{\text{ВН}}$, нм
1	1,5	13	0,05	19,6
2	3,0	18	0,05	19,8
3	0,25–1,5	58,2	0,16	9,3
4	2,5–3,0	65,0	0,16	8,2

Из полученных данных видно, что исследованные образцы из месторождения Bigadic/Balikesir (Турция) характеризуются низким значе-

нием площади удельной поверхности по БЭТ и является малопористыми материалами, так как объем мезопор составляет величину не более $0,05 \text{ см}^3/\text{г}$ при среднем диаметре мезопор порядка 20 нм.

Для образцов 3, 4 Татарско-Шатрашанского месторождения (Россия) исходя из полученных данных по адсорбции-десорбции азота при 77,4 К на исследуемых образцах, можно предположить, что механическое измельчение цеолитсодержащего сорбента не приводит к существенному перераспределению пор по размерам с уменьшением суммарного адсорбционного удельного объема пор образцов.

Проанализировав полученные результаты можно прийти к выводу, что для получения органоминеральных удобрений на основе цеолитов с пролонгированным высвобождением питательных веществ в почву, лучше использовать цеолиты Татарско-Шатрашанского (Россия) месторождения с большей пористостью и меньшим объемом пор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Агаджанян Н.А. Природные минералы на службе человека. Новосибирск. НГУ, 2002. 30 с.

2. Кулагина Е.М., Громова Е.Ю., Юсупова Р.И., Багаутдинов Ф.Ф., Галяметдинов Ю.Г. Исследование адсорбционной способности цеолитов Татарско-Шатрашанского месторождения, применяемых в качестве гетерофункциональных сорбентов для получения органоминерального удобрения / Вестник технологического университета. 2019. Т.22. №7. С.56-60.

3. Кулагина Е.М., Громова Е.Ю., Юсупова Р.И., Галяметдинов Ю.Г. Структура нанопористости природного цеолита месторождения Bigadic/Balikesir (Турция) / Вестник технологического университета. 2022. Т.25. №1. С.8-13.

Органоминеральное гранулированное удобрение Багаутдинов Ф.Ф., Галяметдинов Ю.Г., Громова Е.Ю., Кулагина Е.М. Патент на изобретение 2724698 С1, 25.06.2020. Заявка № 2019143533 от

И.Н. Ананьева, зав. лабораторией, канд. биол. наук;
З.М. Алещенкова, главн. науч. сотр., д-р биол. наук;
Л.Е. Картыжова, ведущ. науч. сотр., канд. биол. наук;
Н.Г. Клишевич, науч. сотр.

(Институт микробиологии НАН Беларуси, г. Минск);

А.П. Яковлев, зав. лабораторией, канд. биол. наук
(ГНУ «Центральный ботанический сад НАН Беларуси», г. Минск)

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ МИКРОБНЫХ ПРЕПАРАТОВ ДЛЯ УСКОРЕНИЯ ПРОЦЕССА ТРАНСФОРМАЦИИ РАСТИТЕЛЬНЫХ ОТХОДОВ

Растительные остатки являются основным источником органического вещества почвы и их биоразложение имеет решающее значение для продуктивности экосистемы. Объём ежегодно образуемых в Минской области растительных отходов составляет 15 927 тонн [1]. Растения обычно содержат до 60 % целлюлозы, ее разложение является процессом деполимеризации с участием микроорганизмов с последующим гидролизом до глюкозы, которая быстро используется в качестве источника энергии большинством гетеротрофных почвенных микроорганизмов [2]. Согласно Стратегии интегрированного управления ТКО Минской области на 2015-2029 гг. переработка органических отходов должна базироваться на относительно простых, недорогих и экологически безопасных методах. Ускорение процесса разложения растительных остатков может быть достигнуто с помощью интродукции в компостируемый субстрат микроорганизмов. Для повышения качества и усиления полифункциональных свойств компостов рекомендуется интродукция целлюлозолитических микроорганизмов, микроорганизмов-деструкторов и азотфиксирующих бактерий, что обеспечивает интенсификацию процесса разложения органического вещества с одновременным сокращением потерь азота.

Целью наших исследований было изучение эффективности применения микробных препаратов, обеспечивающих ускорение процессов разложения растительных остатков, скапливающихся на территории Центрального ботанического сада Республики Беларусь.

Объекты, условия и методы исследований.

При закладке компостов из растительных отходов использовали, разработанные в Институте микробиологии НАН Беларуси, микробный препарат Полибакт и биоудобрение ПолиФунКур.

Полибакт включает бактерии, обладающие целлюлозолитической, антимикробной, азотфиксирующей активностью и способностью солюбилизировать нерастворимые фосфаты.

Биоудобрение ПолиФунКур разработано на основе аэробно ферментированного подстилочного куриного помета, обогащенного агрономически ценными азотфиксирующими микроорганизмами.

Компостирование растительного субстрата (мхи, сорняки, листво-вой опад разных пород деревьев) проходило на фоне циркуляции воздуха (периодическое перемешивание) в контейнерах.

В исследованиях устанавливали интенсивность дыхания, целлюлозо-заразрушающую способность и биогенность компостируемой массы [3]. Показатели минерализационных процессов рассчитывали по [4]

Результаты: Применение микробных препаратов ПолиФунКур и Полибакт, в состав которых входят группы микроорганизмов с определенной функциональной направленностью, обеспечило ускорение процесса компостирования. Установлено, что при наступлении оптимальной температуры воздуха функционирование микробоценоза и его биологическая активность (интенсивность выделения CO_2) были 8,33 и 3,2 раза выше, чем у контрольного варианта, соответственно (рис. 1,2).

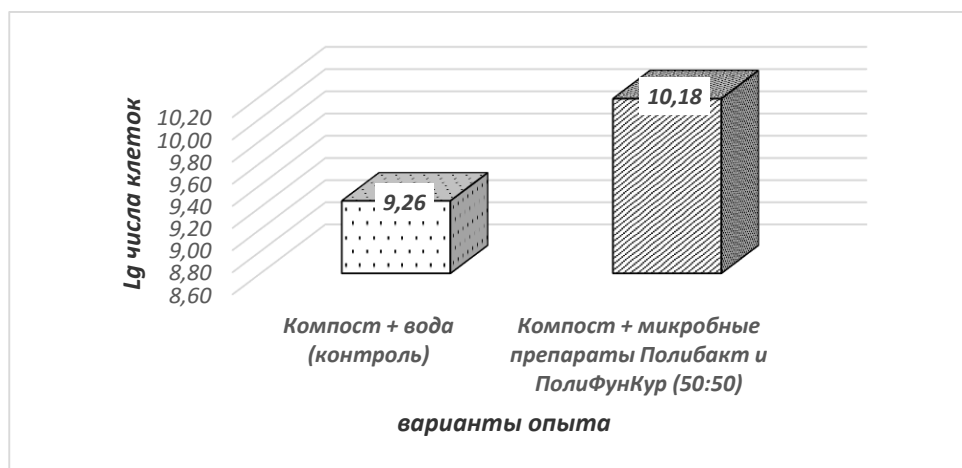


Рисунок 1 – Биогенность компостируемой массы, хранившейся на полигоне ЦБС в течении 9-ти месяцев

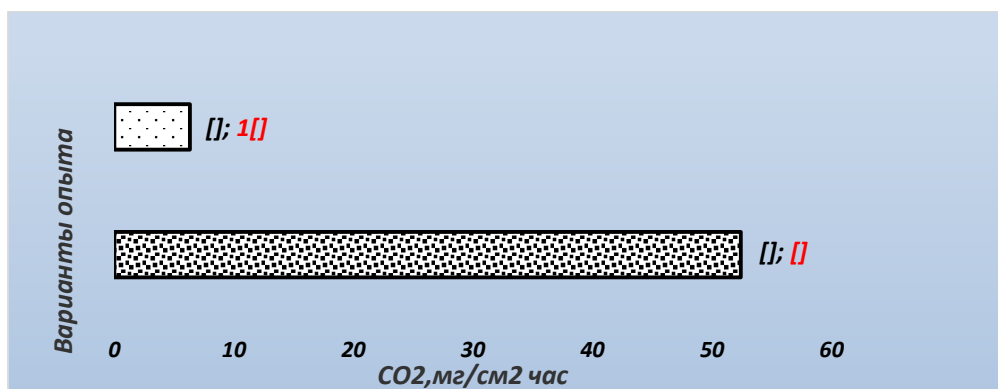


Рисунок 2 – Эмиссия CO_2 (количественная оценка) компостируемой растительной массой, в мг на 1 см² час

Установлено, что длительное хранение компостируемой массы и температурные колебания не оказали негативного влияния на функционирование азотфиксирующего сообщества компоста (с микробными препаратами), численность которого увеличилась на 42 % по сравнению с таковой в контрольном варианте, фосфатмобилизующей микробиоты – на 80 % и составила $1,68 \times 10^6$ КОЕ/г а.с.в. Применение микробных препаратов при компостировании способствовало увеличению численности целлюлозоразрушающих микроорганизмов на порядок по сравнению с контрольными показателями и составила $6,8 \times 10^6$ КОЕ/г а.с.в., что обеспечило повышение целлюлолитической активности компоста.

Показатели минерализационных процессов (коэффициент минерализации ($K_{\text{мин}}$), индекс педотрофности Никитина и индекса олиготрофности) компостируемой растительной массы (с микробными препаратами Полибакт и ПолиФунКур) составили 2,3, 1,2, 0,84, что свидетельствует о положительном влиянии микробных препаратов на процессы минерализации органического вещества, так как полученные данные значительно превышают контрольные - 0,99, 0,75, 0,12 (без микробных препаратов) соответственно (таблица 1).

Таблица – Микробиологические показатели деструкции растительного субстрата через 9 месяцев

Вариант опыта	Биогенность, КОЕ/г а.с.в	$K_{\text{мин}}$	Индекс педотрофности Никитина	Индекс олиготрофности
Компостируемая растительная масса + вода (контроль)	$0,18 \times 10^{10}$	0,99	0,75	0,12
Компостируемая растительная масса + микробные препараты Полибакт и ПолиФунКур (50:50)	$1,50 \times 10^{10}$	2,30	1,20	0,84

Таким образом, установлено, что применение микробных препаратов Полибакт и ПолиФунКур при компостировании растительных отходов оказывает стимулирующее действие на биологическую активность компостируемой растительной массы, обеспечивая сохранение высокой функциональной активности микробоценоза по сравнению с компостом без микробных препаратов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рекомендации по организации компостирования растительных отходов в Минской области (https://ecopartnerstvo.by/sites/default/files/publications/kompost2019_0.pdf, дата доступа 17.01.2023)

2. Ken Killham, Jim I. Prosser The Bacteria and Archaea/ Soil Microbiology, Ecology and Biochemistry, ed. Eldor A. Paul (4th Edition), 2015, P.41-76.

3. Муха, В.Д. Практикум по агрономическому почвоведению / В.Д. Муха, Д.В. Муха, А.Л. Ачкасов. – СПб.: Изд-во «Лань», 2013. – 480 с.

4. Титова, В.И. Методы оценки функционирования микробиоценоза почвы, участвующего в трансформации органического вещества: науч. метод. пособие / В.И. Титова, А.В. Козлов. – Н. Новгород : Нижегород с.-х. акад., 2012. – 192 с

УДК 613.31

С.Н. Гладких, доц., канд. техн. наук
(НовГУ, г. Великий Новгород, Российская Федерация)

СОСТОЯНИЕ ИСТОЧНИКОВ ВОДОСНАБЖЕНИЯ И ВЛИЯНИЕ КАЧЕСТВА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ НА ЗДОРОВЬЕ НАСЕЛЕНИЯ НОВГОРОДСКОЙ ОБЛАСТИ

Качественная питьевая вода – вода, не содержащая примесей вредных для здоровья человека. Она должна быть без запаха и цвета, безопасна при длительном ее употреблении, должна быть безопасной в эпидемиологическом и радиологическом отношении, безвредной по химическому составу и иметь благоприятные органолептические свойства [1,2]. Обеспечение населения Новгородской области качественной питьевой водой – является приоритетным.

Потребление не качественной питьевой воды ведет к росту заболеваний [3]. Качество питьевой воды ухудшается при неудовлетворительном состоянии поверхностных водоисточников и низкой степени очистки воды.

Цель работы: проанализировать состояние поверхностных источников и объектов централизованного водоснабжения, качество питьевой воды Новгородской области и оценить риск для здоровья населения, вызванное воздействием загрязнений.

Задачи исследования: проанализировать литературные источники об открытых природных водоисточниках; изучить влияния физико-химических показателей питьевой воды на здоровье человека; определить требования к качеству воды. Объект исследования: вода для питьевого водоснабжения. Предмет исследования: качественные показатели воды.

Основными причинами неудовлетворительного качества питьевой воды являются: антропогенное загрязнение поверхностных и подземных вод; факторы природного характера (повышенное содержание в воде соединений железа и марганца), отсутствие или ненадлежащее состояние зон санитарной охраны водоисточников, морально устаревшее оборудование [4,5].

Гигиеническая оценка водоемов области по комплексным показателям свидетельствует о сохраняющейся высокой степени загрязнения воды в местах водопользования.

В настоящее время ситуация с состоянием как подземных, так и поверхностных источников централизованного питьевого водоснабжения и качеством воды в местах водозабора существенно не изменилась и продолжает оставаться неудовлетворительной.

Остаются низкими показатели качества воды поверхностных водоемов по санитарно-химическим показателям [4-10]. Не соответствие нормам обнаружено по следующим показателям: микробиологическим – 39,6 %, по санитарно-химическим – 70 %. По санитарно-эпидемиологическим показателям несоответствие нормам более 40 % источников водоснабжения.

Высокая частота обнаружения в воде всех видов водоемов области колифагов и кишечных бактерий свидетельствует о фекальном загрязнении водоемов, создающее высокий риск возникновения острых кишечных заболеваний, в том числе массового характера.

Значительный уровень загрязнения водоемов сохраняется из-за сброса в них стоков, в том числе без очистки.

В водоемы области (поверхностные водные объекты) сброшено в 2020 году 81,92 млн. м³ сточных вод, без очистки – 11,07 млн. м³ сточных вод (13,9 %). Состав сточных вод: органические вещества (по БПК) – 342,2 тонн; железо – 6,5 тонн; фториды – 20,93 тонн; хром⁶⁺ – 0,0184 тонн; формальдегид – 0,592 тонн; нефть и нефтепродукты – 3,48 тонн; хлориды – 30,21 тонн; сульфаты – 87,06 тонн; нитраты – 22,13 тонн. ХПК сточных вод – 70349,96 кг.

Усугубляют также состояние водоемов неочищенные ливневые стоки в состав которых входят, нефтепродукты и органические вещества (в 2020г. – соответственно 40,8 % и 39,8 % суммарного объема стоков в поверхностные водоемы).

Железо, марганец, алюминий, хлороформ, фтор и общая минерализация являются приоритетными химическими загрязнителями. Процент несоответствия проб в питьевой воде по показателю «железо» в Великом Новгороде составил около 50 %.

Питьевая вода находится на постоянном контроле. За год исследуют около 8 тысяч проб по различным показателям [5].

Средний износ коммунальных сетей водоснабжения Новгородской области составляет 96,5 %. В 2020 году около 46 % водопроводов не соответствовало санитарно-гигиеническим требованиям.

Экспертами ВОЗ установлено, что 80 % всех болезней в мире связано с неудовлетворительным качеством питьевой воды и нарушениями санитарно-гигиенических норм водоснабжения.

Наличие в воде таких загрязнителей, как алюминий, хлороорганические вещества (прежде всего – хлороформ), негативно влияют на здоровье. Как известно, хлороформ оказывает на организм общетоксическое (поражаются сердце, печень, почки), раздражающее, мутагенное действие, вызывает онкологические заболевания. Алюминий, оказывая токсикологическое действие, поражает центральную нервную систему.

Содержание в питьевой воде мышьяка, бора, молибдена, марганца, железа, стронция, нитритов, нитратов, хлороформа, превышающих ПДК, может вызывать развитие неблагоприятных эффектов здоровью населения со стороны желудочно-кишечного тракта, почек, сердечно-сосудистой, гормональной, иммунной систем, центральной и периферической нервных систем [3].

Как известно, с водой передаются бактериальные и вирусные кишечные инфекции. Причиной заражения вирусным гепатитом А (50 % случаев), кишечными инфекциями (9 %) стала некачественная питьевая вода [5].

В регионе утверждены и реализуются: – программа «Чистая вода в Новгородской области на 2019-2024 годы» [6], Федеральный закон «О водоснабжении и водоотведении» [11], программа «Улучшение жилищных условий граждан и повышение качества жилищно-коммунальных услуг в Новгородской области на 2019-2024 годы» [12].

Заключение. Проанализировано современное состояние источников водоснабжения, качество питьевой воды Новгородской области, которые остаются неудовлетворительными. Определены приоритетные источники загрязнения, виды загрязнений, риск здоровью населения. Представлена информация о программах региона по улучшению водоснабжения и снижению последствий воздействия недоброкачественной питьевой воды на распространение заболеваний у населения Новгородской области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Санитарные правила и нормы (СанПиН) 2.1.4.1074–01. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды центральных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. М.: Минздрав, 2002.

2. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения: Федеральный закон от 30.03.1999 № 52-ФЗ. Ст. 19 (ч. 1).

3. Коньшина Н.Г., Лежнин В.Л. Оценка качества питьевой воды и риска для здоровья населения // Гигиена и санитария. 2014. № 3. С. 5–10.

4. Обзор о состоянии и об охране окружающей среды Новгородской области в 2020 году. – Великий Новгород: Комитет по охране окружающей среды и природных ресурсов Новгородской области, 2021. С. 22–64.

5. О санитарно-эпидемиологическом благополучии населения Новгородской области в 2020 году: Государственный доклад. – Великий Новгород: Управление Роспотребнадзора по Новгородской области, 2020. 343 с.

6. Государственная программа правительства Новгородской области «Чистая вода в Новгородской области на 2019-2024 годы», Великий Новгород от 12.07.2019 года №270.

7. Гладких С.Н., Семчук Н. Н Экология воды Великого Новгорода. Материалы II Национальной (Всероссийской) конференции ученых «Актуальные направления научных исследований: технологии, качество и безопасность», 17–19 мая 2021– Кемерово: Кемеровский государственный университет, 2021. С.63-64.

8. Гладких С.Н., Дмитрук Н.Г., Семчук Н.Н Исследование воды реки Волхов и питьевой воды Великого Новгорода // Труды Ростовского государственного университета путей сообщения. Ростов-на – Дону: 2021. №2(55) С.38-40.

9. Гладких С.Н., Дмитрук Н. Г., Дружнова М. П., Исследование и очистка природной и питьевой воды Великого Новгорода. Материалы Всероссийской научно-практической конференции «Современные подходы к азвитию агропромышленного, химического и лесного комплексов. Проблемы, тенденции, перспективы». – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2021. С. 390-395. DOI: 10.34680/978-5-89896-744-4/2021.AIC.

10. Гладких С.Н., Семчук Н.Н. Современное состояния источников водоснабжения Новгородской области. Материалы Всерос. науч.-практ. конф. с межд. участием «Региональная экология: актуальные вопросы теории и практики» (г. Вольск, 17 мая 2022 г.) – Чебоксары: ИД «Среда», 2022. – С.127 – 129.

11. О водоснабжении и водоотведении: Федеральный закон от 07.12.2011 № 416-ФЗ.

12. Государственная программа Новгородской области «Улучшение жилищных условий граждан и повышение качества жилищно- коммунальных услуг в Новгородской области на 2019-2024 годы» от 12.07.2019 года №267.

Научное издание

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ И ТЕХНИКА

**Материалы докладов 87-й научно-технической
конференции профессорско-преподавательского
состава, научных сотрудников и аспирантов
(с международным участием)**

Электронный ресурс

В авторской редакции

Компьютерная верстка:

*Н.А. Гвоздева, Е.В. Лукаш, Д.Ю. Мытько,
С.В. Шевченко, М.Ю. Подобед, В.И. Чепрасова,
С.В. Бушева, Д.В. Кучерова, Е.О. Черник*

Усл. печ. л. 23,31. Уч.-изд. л. 24,06.

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.