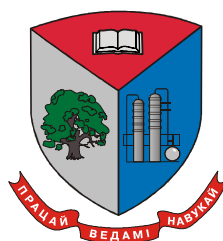


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Учреждение образования  
«Белорусский государственный технологический университет»



**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХОЛОГИЯ И ТЕХНИКА**  
**Тезисы докладов 81-й научно-технической конференции**  
**профессорско-преподавательского состава,**  
**научных сотрудников и аспирантов**  
**(с международным участием)**

**1–12 февраля 2017 года**

Минск 2017

УДК 66+62]:005.745(0.034)

ББК 35я73

X 46

**Химическая технология и техника** : тезисы 81-й науч.-техн. конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), Минск, 1-12 февраля 2017 г. [Электронный ресурс] / отв. за издание И. В. Войтов; УО БГТУ. – Минск : БГТУ, 2017. – 168 с.

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 ВУЗов.

Рецензенты: д-р техн. наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики И. А. Левицкий  
д-р хим. наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Л.А. Башкиров  
д-р техн. наук, профессор, проректор по научной работе О. Б. Дормешкин

Главный редактор

ректор, профессор И.В. Войтов

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2017

## СОДЕРЖАНИЕ

<i>Дормешкин О.Б., Гаврилюк А.Н., Носников В.В., Юренин А.В.</i> Разработка оптимального состава комплексной добавки для выращивания посадочного материала хвойных пород.....	10
<i>Юсевич А.И., Турко М.Р., Грушова Е.И., Соловьева Л.А., Куис О.В., Петрушеня А.Ф.</i> Исследование адсорбции алифатических аминов на калийной руде с повышенным содержанием ангидрита.....	12
<i>Терещенко И.М., Кравчук А.П., Красильников В.А.</i> Новые решения в технологии получения доломита для стекольной промышленности на ОАО «Доломит».....	14
<i>Левицкий И.А., Позняк А.И., Баранцева С.Е., Шиманская А.Н., Муравьев А.А.</i> Прозрачные глазури для майоликовых изделий, обеспечивающие требования по миграции ионов бора и алюминия в пищевые среды.....	16
<i>Бобкова Н.М., Трусова Е.Е.</i> Разработка составов стекол для получения полых стеклянных микросфер.....	17
<i>Левицкий И.А., Шиманская А.Н., Краснова В.С.</i> Металлизированные полуфриттованные глазурные покрытия.....	18
<i>Дашко Н.С., Карчевская В.Г., Минаковский А.Ф., Шатило В.И.</i> Иссле- дование растворимости в многокомпонентной системе « $\text{NH}_4^+$ , $\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}$ , $\text{NO}_3^-$ - $\text{O}(\text{NH}_2)_2$ » при $0^\circ\text{C}$ .....	19
<i>Павлюкевич Ю.Г., Папко Л.Ф.</i> Влияние $\text{B}_2\text{O}_3$ на стеклоустойчивость бадделеитокорундовых огнеупоров.....	21
<i>Бобкова Н.М., Баранцева С.Е.</i> Исследование возможности получения пористого заполнителя на основе гранитоидных отсеков Микашевичского РУПП «Гранит».....	22
<i>Шиманская А.Н., Левицкий И.А., Прибыльский А.Д.</i> Биоцидные свойства полуфриттованных глазурей плиток для покрытия полов.....	24
<i>Жих Б.П., Терещенко И.М., Кравчук А.П.</i> Гидрофизические свойства вспененных стеклообразных гранулированных материалов.....	25
<i>Павлюкевич Ю.Г., Гундилович Н.Н.</i> Микро- и ультрафильтрующие материалы из оксидной керамики для мембранных процессов сепара- ции и концентрирования жидких и газообразных продуктов.....	27
<i>Левицкий И.А., Кичкайло О.В.</i> Реологические свойства шликеров для получения термостойкой литийалюмосиликатной керамики.....	28
<i>Сумич А.И., Ещенко Л.С.</i> Получение солевых композиций для моющих средств «сухой» нейтрализацией.....	30
<i>Анкуда М.К., Свистун Е.А., Кузьменков М.И., Стародубенко Н.Г., Кузьменков Д.М.</i> Интенсификация твердофазового взаимодействия техногенными солевыми шламами на стадии обжига цементного клинкера.....	31

<i>Володин В. И., Филатов С. О.</i> Изученность теплообмена в испарителях аэротермальных тепловых насосов.....	33
<i>Филатов С. О., Володин В. И.</i> Влияние конструкции грунтового теплообменника теплового насоса на площадь занимаемой территории.....	35
<i>Дударев В. В., Карлович Т. Б., Филатов С. О., Фарафонов В. Н.</i> Вычисление температурного поля в цилиндрическом слое внешнего загрязнения оребренной трубы.....	36
<i>Андрижиевский А. А., Трифонов А. Г., Кулик Л. С.</i> Моделирование структуры парожидкостного потока при конденсации пара в системе пассивного отвода тепла АЭС.....	37
<i>Кунтыш В. Б., Сухоцкий А. Б.</i> Интенсификация контактной тепловой проводимости биметаллической ребристой трубы аппаратов воздушного охлаждения.....	39
<i>Кунтыш В. Б., Сухоцкий А. Б., Филатов С. О.</i> К задаче выбора компоновки ребристой трубы в пучке газожидкостных теплообменников.....	40
<i>Филатов С. О., Дударев В. В., Карлович Т. Б., Кунтыш В. Б.</i> Влияние внешнего эксплуатационного загрязнения на теплопередачу воздухоохлаждаемых теплообменников.....	41
<i>Сухоцкий А. Б., Сидорик Г. С., Фарафонов В. Н.</i> Исследование свободно конвективного теплообмена в однорядном оребренном пучке воздухоохлаждаемых теплообменников.....	42
<i>Левданский Э. И., Левданский И. А., Чиркун Д. И.</i> Способ удаления свободной влаги с поверхности полидисперсных частиц.....	43
<i>Кобринец В. П., Коровкина Н. П., Пустовалова Н. Н.</i> Анализ эффективности энергосберегающих мероприятий на промышленных предприятиях.....	45
<i>Пискун И. М.</i> Современные тенденции применения теплонасосной техники в промышленности.....	46
<i>Опимах Е. В., Левданский А. Э.</i> Флотационное разделение полимеров.....	48
<i>Саевич Н. П., Д. Г. Калишук Д. Г.</i> Сравнение расчетов средней движущей силы массопередачи различными методами при абсорбции.....	49
<i>Калишук Д. Г., Саевич Н. П.</i> Особенности расчетов колонных аппаратов при больших расходах газа (пара).....	51
<i>Вайтехович П. Е., Гребенчук П. С.</i> Исследование движения частиц материала по поверхности лопастей ударно-центробежной мельницы.....	53
<i>Вайтехович П. Е., Боровский Д. Н.</i> Ударное взаимодействие измельчаемого материала с лопастями ротора-ускорителя.....	54

<i>Вайтехович П. Е.</i> Абразивный износ лопасти ротора-ускорителя ударно-центробежной мельницы.....	55
<i>Павлечко В. Н.</i> О влиянии движения среды между лопастями радиальной турбины при тангенциальном вводе потока.....	56
<i>Францкевич В. С.</i> Моделирование движения материала по сепарационному устройству среднеходной мельницы.....	57
<i>Семененко Д. В.</i> Самофутеровка лопастей в ударно-центробежной мельнице.....	58
<i>Вайтехович П. Е., Хвесько Г. М., Ильяшенко Е. О.</i> Особенности фрикционного привода планетарных мельниц.....	60
<i>Козловский В. И.</i> Разделение материалов в сепараторе горизонтальной шаровой мельницы с мешалкой.....	61
<i>Петров О. А.</i> Разработка новой конструкции статического сверхкавитатора.....	62
<i>Акулич Н.Е., Иванова Н.П., Жарский И.М., Грищенко Л.С.</i> Исследование бесхромовой пассивации цинковых покрытий.....	63
<i>Кешин А.В., Харитонов Д.С., Курило И.И., Черник А.А.</i> Влияние ванадатов на коррозионную устойчивость сплава АД31 в нейтральных средах.....	65
<i>Чаевский В.В., Жилинский В.В., Черношей О.</i> Осаждение ионно-плазменного ZrC и электролитического никель-алмазного покрытий на лезвия деревообрабатывающих ножей из твердых сплавов ВК3 и ВК4.....	67
<i>Пянко А.В., Жилинский В.В., Черник А.А., Горох Г.Г.</i> Особенности химического и электрохимического синтеза наноструктурированного слоя с хемочувствительными свойствами.....	69
<i>Матыс В.Г., Ашуйко В.А., Кандидатова И.Н., Акулич Н.А., Вейсага Г.</i> Ингибиторная защита горячеоцинкованной стали.....	71
<i>Богомазова Н.В., Боброва В.А., Гертман Е.А., Мурашкевич А.Н.</i> Особенности получения матрично-пленочных оксидных структур с использованием химических методов осаждения и наслаивания.....	72
<i>Егорова Ю.А., Жарский И.М., Черник А.А.</i> Структура поверхности и оптические свойства пленок анодного оксида алюминия.....	74
<i>Яскельчик В.В., Курило И.И., Крышилович Е.В., Касач А.А.</i> Электрохимическое меднение сложнопрофильных изделий.....	75
<i>Каток В.А., Радоман Н.В., Александров О.И.</i> Анализ влияния межсистемных перетоков электроэнергии на экономические показатели передающих и принимающих энергосистем.....	76
<i>Красковский В.А., Лялько А.А., Александров О.И.</i> Оптимизация графиков нагрузки энергоемкого промышленного предприятия.....	77

<i>Карпович Д.С., Оробей И.О., Сарока В.В.</i> Особенности проектирования системы управления гиростабилизированного опорно-поворотного устройства.....	78
<i>Лысов Е.А., Оробей И.О., Сарока В.В.</i> Использование амплитудного ямр-расходомера для измерения расхода нефти.....	79
<i>Макаревич В.В., Жарский С.Е.</i> Анализ управления гальваническим процессом хромовой пассивации с барабанным электролизёром.....	80
<i>Жарский С.Е., Сарока В.В., Стаблецкий В.А.</i> Реализация протокола Modbus на базе учебных стендов 1986BE93у компании МИЛАНДР в учебном процессе.....	81
<i>Лялько А.А.</i> Численные методы решения уравнения теплопроводности в системе MatLAB.....	82
<i>Подобед М. Ю.</i> Синтез системы автоматического управления температурным режимом в помещениях больших объемов.....	83
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Шульга Т.А.</i> Тенденции в оформлении технической документации по автоматизации.....	84
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Оробей И.О.</i> Результаты апробации частотной идентификации на тепловом объекте.....	85
<i>Гринюк Д.А., Олиферович Н.М., Сухорукова И.Г.</i> Использование алгоритмических подходов для сглаживания измерительной информации.....	86
<i>Гринюк Д.А., Сухорукова И.Г.</i> Энергетическая оптимизация параметров управления механизмом постоянной скорости.....	87
<i>Морозова М.П., Стаблецкий В.А., Гринюк Д.А.</i> Разработка стенда для исследования распределения температуры в стержне.....	88
<i>Овсянников А.В., Барашко О.Г.</i> Оценка предельных качественных характеристик измерительного эксперимента в условиях коррелированных шумов наблюдения.....	89
<i>Лихавицкий В.В., Романовский В.И.</i> Получение статической модели процесса растворения озона по высоте столба жидкости.....	91
<i>Клютко М.В., Карпович Д.С., Овцинов И.А., Dainius Udris</i> Особенности программирования учебного стенда на базе промышленного робота Kawasaki FS 03N.....	92
<i>Анкуда М.А., Оробей И.О., Лысов Е.А.</i> Сопоставление характеристик автомобильных топлив с водными растворами парамагнитных ионов с точки зрения применимости в ЯМР-расходомерии.....	93
<i>Анкуда М.А., Оробей И.О., Лысов Е.А.</i> Адаптивные датчики ЯМР-расходомеров временного типа.....	94
<i>Олиферович Н.М., Оробей И.О., Гринюк Д.А., Анкуда М.А.</i> Оценка загрязненности отходов по релаксационным характеристикам.....	95

<i>Сидорчик Д.Е.</i> Система технического зрения для контроля качества продукции.....	96
<i>Овцов С.А., Сарока В.В.</i> Разработка оптимальной системы управления с целью повышения производительности работа-манипулятора гальванической линии.....	97
<i>Шумский А.Н.</i> Синтез нечеткого регулятора для системы управления с целью уменьшения воздействия внешних помех.....	98
<i>Барашко О.Г., Овсянников А.В.</i> Модуль прогнозирования спроса в ERP –системах.....	99
<i>Кобринец В.П., Пронин Д.Н.</i> Статическая оптимизация процесса сушки в барабанной сушилке.....	100
<i>Кобринец В.П., Шитик А.М.</i> Математическое моделирование реактора нейтрализации при производстве двойного суперфосфата как объекта управления.....	101
<i>Барашко О.Г.</i> Методы качественного прогнозирования спроса в системах класса ERP.....	102
<i>Каишкан М.А., Гринюк Д.А.</i> Измерение расхода сыпучих материалов в технологических процессах.....	103
<i>Марцуль В.Н. , Лихачева А.В.</i> Итоги научно-исследовательской работы кафедры промышленной экологии за 2016 год.....	104
<i>Марцуль В.Н., Войтов И.В.</i> Основные направления повышения эффективности работы очистных сооружений канализации Республики Беларусь.....	105
<i>Шепелева Н. И., Войтов В. И. , Марцуль В.Н.</i> Содержание фармацевтических препаратов в природных и антропогенных объектах.....	107
<i>Рымовская М.В. , Маркевич Р.М. , Гребенчикова И.А.</i> Влияние сточных вод текстильного производства на биохимические процессы в аэротенках городских очистных сооружений.....	108
<i>Чепрасова В.И., Залыгина О.С.</i> Определение условий термообработки для получения пигментов из отработанных электролитов цинкования.....	109
<i>Шибека Л.А., Федченко Н.А.</i> Очистка природных вод от соединений железа.....	110
<i>Янута Ю.Г., Абрамец А.М.</i> Аминокислотный состав фракций гуминовых веществ торфа.....	111
<i>Жарская Т.А.</i> Использование природных ресурсов и возникновение экологических кризисов.....	112
<i>Козловская И.Ю., Дорошка Е.Н.</i> Активация цеолитсодержащих отходов.....	114

<i>Дубина А.В. , Марицун В.Н.</i> Влияние различных факторов на скорость деструкции формальдегида в воде.....	115
<i>Сапон Е.Г., Марицун В.Н.</i> Использование доломита для извлечения фосфатов в процессе биологической очистки и обработки осадков сточных вод .....	116
<i>Зинькова Т. Н., Гулевич А. Л.</i> Прогнозирование селективности экстракционно-фотометрического определения карбоксилатов.....	117
<i>Лихачева А.В., Кравченко М.Л.</i> Получение пигментов из отработанных электролитов цинкования сложного состава.....	118
<i>Тлеуменова С. У., Ишмуратова М. Ю.</i> Изучение влияния внесения биоугля на рН почвы.....	119
<i>Кудьярова Ж.Б., Мироненко А.В., Мансуров З.А., Казиева А.Б., Айтмагамбетова А.М.</i> Влияние макрокинетических факторов на конверсию сухого риформинга метана и выходы целевых продуктов.....	121
<i>Гусев Г.И., Гуцин А.А., Квиткова Е. Ю., Извекова Т.В., Демьяновская А.В.</i> Определение водопоглощения и влагосодержания сорбентов.....	123
<i>Буймова С.А., Бубнов А.Г., Чернышова А.В.</i> Показатели риска для подтверждения соответствия качества продуктов питания.....	125
<i>Суслов М. И. , Булкина К.А., Бубнов А.Г., Буймова С. А.</i> Применение статистических методов для анализа данных мониторинга и расчёт рисков от употребления родниковых вод.....	127
<i>Дернович А.В., Антонович В.А.</i> Обезвоживание осадков, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна.....	129
<i>Радовенчик Я. В., Морозова О. Р.</i> Интенсификация испарения с водной поверхности.....	130
<i>Иванова Я.Ю., Неведров А.В., Черкасова Т.Г.</i> Экологическая эффективность установок антинакипной водоподготовки для тепловых сетей.....	131
<i>Бекишев К.Б., Машижан А.С.</i> Краткий анализ современного состояния минерально-сырьевого комплекса Республики Казахстан.....	133
<i>Бекишев К.Б., Машижан А.С.</i> Загрязняющее действие деятельности горных предприятий на водные объекты.....	135
<i>Марчевский В.Н., Гробовенко Я.В.</i> Процесс сушки пасты диоксида титана в вихревом сушильном аппарате.....	137
<i>Кравченко К.Н., Суровая В.Э.</i> Получение оксида ванадия (V) и металлического ванадия из отработанного катализатора сернокислого производства.....	139
<i>Нысанбаева Г.Р., Кудайбергенов К.К., Онгарбаев Е.К., Мансуров З.А., Любчик С.Б.</i> Способ получения пористого углеродного материала на основе терморасширенного графита.....	141



<i>Суслов М.И., Булкина К.А., Бубнов А.Г., Буймова С.А.</i> Применение статистических методов для анализа данных мониторинга и расчет рисков от употребления родниковых вод.....	143
<i>Циркина О.Г.</i> Применение высокочастотной обработки в химических процессах облагораживания текстильных материалов.....	145
<i>Черкасова Е.В.</i> Синтез и кристаллические структуры гекса(изотиоцианато)хроматов (III) комплексов лантаноидов (III) с $\epsilon$ -капролактамом..	147
<i>Phien Tran Dinh, Shlykov S.A.</i> N-trifluoroacetyl piperidine – a first experimentally studied gas-phase ‘non-conformer’ structure with 9-atoms planar configuration at nitrogen atom.....	149
<i>Tran Dinh Phien, Shlykov S.A., Shainyan B.A.</i> Conformational properties and molecular structure of 1-phenyl-1-methoxy-silacyclohexane.....	151
<i>Кондратьев Д.А., Чернова О.В., Жуковин С.В.</i> Определение режимов синтеза порошкового сплава системы Co-Dy в расплавленной смеси хлоридов.....	153
<i>Кондратьев Д.А., Бушуев А.Н., Толстобров И.В.</i> Изучение кинетики сплавообразования при диффузионном насыщении никеля диспрозием в эвтектической смеси хлоридов лития и калия.....	155
<i>Жуковин С.В., Кондратьев Д.А., Чернова О.В.</i> Электролиз расплава трихлорида неодима.....	157
<i>Чернова О.В., Кондратьев Д.А., Жуковин С.В.</i> Электрохимическое восстановление хлорида гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl...	158
<i>Черкасова Т.Г. Черкасова Е.В., Тихомирова А.В., Бобровникова А.А.</i> Возможность извлечения редких элементов из угольных отходов.....	160
<i>Алексеенко И.А., Башкиров Л.А.</i> Физико-химические свойства фотолюминофоров на основе индата лантана $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами $\text{Eu}^{3+}$ , одновременно ионами $\text{Eu}^{3+}$ – $\text{Sm}^{3+}$ .....	162
<i>Южно Е.К., Башкиров Л.А., Кандидатова И.Н., Бушинский М.В.</i> Магнитные свойства фотолюминофоров на основе $\text{LaInO}_3$ , легированного ионами $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$ .....	163
<i>Глинская А.А., Дудчик Г.П., Башкиров Л.А.</i> Синтез новых мультиферроиков на основе феррита висмута $\text{BiFeO}_3$ со структурой перовскита с использованием в качестве прекурсора ферритов висмута других структур.....	164
<i>Глинская А.А., Башкиров Л.А., Петров Г.С.</i> Синтез, структура и свойства твердых растворов на основе титаната висмута $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , легированного ионами редкоземельных и 3d-элементов.....	165
<i>Красуцкая Н.С., Пугачев Е.С., Хорт А.А., Клындюк А.И.</i> Структура и свойства термоэлектрической керамики на основе слоистого кобальтита висмута–кальция.....	166
<i>Клындюк А.И., Красуцкая Н.С., Чижова Е.А., Тугова Е.А., Мацукевич И.В.</i> Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3$ – $\text{CaO}$ – $\text{Co}_3\text{O}_4$ .....	168

УДК 630\*232.329.9 + 661.152.33

О. Б. Дормешкин, проф., д-р техн. наук;  
А. Н. Гаврилюк, ст. преп., канд. техн. наук;  
В. В. Носников, доц., канд. с/х наук;

А. В. Юрения, ст. преп., канд. с/х наук (БГТУ, г. Минск)

### **РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОГО СОСТАВА КОМПЛЕКСНОЙ ДОБАВКИ ДЛЯ ВЫРАЩИВАНИЯ ПОСАДОЧНОГО МАТЕРИАЛА ХВОЙНЫХ ПОРОД**

При выращивании посадочного материала с закрытой корневой системой режим минерального питания занимает очень важное место, поскольку объем контейнера не слишком велик, и растение очень быстро использует запас питательных веществ. Именно поэтому в технологии выращивания посадочного материала с закрытой корневой системой особую роль играют состав субстрата – его исходная часть и различные добавки, в том числе удобрительные.

Применение комплексных минеральных удобрений при выращивании по современным интенсивным технологиям посадочного материала с закрытой корневой системой оптимизирует питание сеянцев и позволит достичь высоких показателей роста. Однако следует учитывать, что внесенные в субстрат удобрительные добавки должны обеспечивать сеянцы только на начальном этапе роста. В дальнейшем необходимый режим питания обеспечивается за счет подкормок.

Поэтому разработка опытных комплексных удобрений, которые позволят впоследствии заместить импортные аналоги и станут широко применяться при выращивании сеянцев хвойных пород в лесохозяйственной практике, является важной задачей.

Основной для приготовления субстрата, в котором осуществляется выращивание посадочного материала являются качественный торф, а в качестве удобрительных добавок импортный PG-mix. При изучении состава различных марок PG-mix использовались не только химические методы анализа, но физико-химические (сканирующая электронная микроскопия, инфракрасная спектроскопия и рентгенофазовый анализ). Установлено, что основными фазами являются  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$ .

Из всех перечисленных компонентов на предприятиях Республики Беларусь выпускающих минеральные удобрения выпускаются  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ , и то только в составе аммофоса. Азот имеется в карбамиде, а калий в  $\text{KCl}$ , поэтому предварительно были проведены кратковременные опыты по изучению влияния хлора на рост посадочного материала, что бы определить возможность использования  $\text{KCl}$ .

В ходе проведения экспериментов на стадиях его организации и непосредственных химических анализов использовались общеприня-

тые стандартные методы (ГОСТ, ТУ).

Результаты анализов показали незначительное увеличение кислотности субстрата, и, соответственно, снижении обменных оснований в нем, при применении хлорсодержащих удобрительных составов в процессе выращивания сеянцев сосны обыкновенной с закрытой корневой системой, в том числе с увеличением дозировки. В отличие от них бесхлорные удобрительные составы незначительно уменьшают кислотность субстрата и повышают содержание обменных оснований в нем. Воздействия удобрительного состава на изменение рН среды и содержание обменных оснований кальция и магния не выявлено.

Кроме этого установлено заметное увеличение потребления сеянцами подвижного фосфора, и, соответственно, снижении его содержания в субстрате, при применении бесхлорных удобрительных составов в процессе выращивания сеянцев сосны обыкновенной с закрытой корневой системой, по сравнению с хлорсодержащими. Сеянцы на начальном этапе сильно нуждаются в этом элементе, однако увеличение дозы внесения приведет к сильному вымыванию фосфора при обильных поливах, поскольку в органических субстратах он плохо связывается. В отношении обменного калия закономерностей, связанных с произрастанием сеянцев, не выявлено, поскольку основное потребление данного элемента приходится на вторую половину вегетации. Следовательно, вносимое количество данного элемента можно уменьшить.

При этом сеянцы достаточно активно потребляют аммиачную форму азота, поскольку активно растут в высоту. Внесенного в дозе удобрения 1 кг/м<sup>3</sup> аммиачного азота достаточно. Данная доза в достаточной степени обеспечивает растения нитратным азотом, который необходим для развития корневых систем растений. Увеличение дозы до 2 кг нецелесообразно, поскольку в дальнейшем поступление азота будет происходить во время внекорневых подкормок. Кроме того высокие концентрации азота, особенно аммиачной формы, повышает риск повреждения корневых систем растений.

Таким образом, с учетом результатов исследований и возможностей завода можно рекомендовать выпуск пробной партии следующего состава: 15-14-20-7S-1,3(Mg)-0,03(B)-0,15(Cu)-0,09(Fe)-0,16(Mn)-0,2(Mo)-0,04(Zn)-0,01(Co). Азот в данном случае представлен двумя формами: аммиачной (3,2%) и амидной (11,8%).

УДК 544.723.2:547.415:546.131

А. И. Юсевич<sup>1</sup>, доц., канд. хим. наук; М. Р. Турко<sup>2</sup>, зав. лаб., канд. техн. наук; Е. И. Грушова<sup>1</sup>, проф., д-р техн. наук; Л. А. Соловьева<sup>2</sup>, инженер; О. В. Куис<sup>1</sup>, асс., канд. хим. наук; А. Ф. Петрушеня<sup>1</sup>, ст. преп., канд. техн. наук  
(<sup>1</sup>БГТУ, г. Минск; <sup>2</sup>ОАО «Белгорхимпром», г. Солигорск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ НА КАЛИЙНОЙ РУДЕ С ПОВЫШЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ АНГИДРИТА**

Высшие алифатические амины применяются в качестве реагентов-собирателей сильвина при флотационном обогащении калийных руд. Руда некоторых месторождений, которые начинают разрабатываться в настоящее время, помимо основных компонентов, хлоридов калия и натрия, может содержать значительное количество сульфата кальция (в виде ангидрита). Влияние примеси ангидрита на адсорбцию алифатических аминов на сильвине изучено слабо, что затрудняет разработку оптимальных реагентных режимов сильвиновой флотации для таких руд и обуславливает актуальность настоящего исследования.

Объектами исследования являлись технологические пробы руды Гремячинского месторождения, содержащие до 8,2 мас. % сульфата кальция. Были выбраны три фракции руды: крупная (-1,1+0,25 мм), тонкая (-0,25+0,045 мм) и широкая (-1,1+0,045 мм).

Была разработана методика измерения адсорбции алифатических аминов на хлориде калия и калийной руде, основанная на использовании метода инфракрасной спектроскопии. Получены изотермы адсорбции амина Armeen НТ при 23°C и смеси аминов Armeen М и Lilafлот FАВ 53 при 42°C из насыщенных солевых растворов на образцах руды Гремячинского месторождения, хлориде калия и его смеси с ангидритом. Изучено влияние температуры, крупности руды, примеси ангидрита и способа введения аминов на величину адсорбции.

Установлено следующее:

– изотермы адсорбции аминов, вводимых в солянокислой форме, имеют вогнутый к оси абсцисс начальный участок и относятся к S-классу, что говорит о значительной роли ионно-молекулярной адсорбции при малом покрытии поверхности минералов;

– неассоциированные ионы алкиламмония и молекулы аминов адсорбируются на поверхности минералов компактно, с образованием кластеров, которые значительно интенсифицируют дальнейшую адсорбцию и делают возможным закрепление мицелл на крупных зернах сильвина;

- адсорбция мицелл на тонкодисперсной руде может происходить независимо от адсорбции свободных ионов и молекул аминов;
- адсорбция аминов на тонкой фракции руды выше, чем на крупной фракции, за счет большей удельной поверхности и более сильного взаимодействия с мицеллами;
- увеличение концентрации аминов в исходном растворе с 0,5 до 1,0% приводит к снижению их адсорбции на крупной фракции руды, поэтому при крупнозернистой флотации целесообразно применять разбавленные растворы собирателя для уменьшения расхода аминов;
- увеличение концентрации аминов в исходном растворе с 0,5 до 1,0% не оказывает влияния на их адсорбцию на тонкой фракции руды, поэтому при флотации тонкодисперсного силвина целесообразно применять концентрированные собирательные растворы для уменьшения водооборота в процессе;
- максимальная адсорбция на хлориде калия смеси Armeen M + Lilafлот FAB 53 при температуре 42°C меньше, чем максимальная адсорбция Armeen HT при 23°C; при адсорбции на руде наблюдается обратная закономерность, что требует дополнительного изучения;
- в области концентраций аминов в маточном растворе, применяемых при флотации, адсорбция смеси Armeen M и Lilafлот FAB 53 на крупной фракции руды меньше, чем адсорбция Armeen HT, что может являться причиной повышенного расхода реагента-собирателя при высокотемпературной флотации крупного зерна;
- адсорбция смеси аминов Armeen M и Lilafлот FAB 53 при 42°C на широкой фракции руды не зависит от концентрации вводимого раствора аминов и ее величина значительно больше величины адсорбции на крупной фракции, поэтому добавки тонкодисперсной руды при крупнозернистой флотации могут снизить расход реагента-собирателя;
- адсорбция амина на ангидрите мала по сравнению с адсорбцией на хлориде калия, поэтому, входя в структуру зерна, сульфат кальция может занимать часть поверхности и снижать адсорбцию амина на силвине.

## ЛИТЕРАТУРА

Турко, М. Р. Исследование адсорбции амина на солевых минералах из калийной руды гремачинского месторождения / М. Р. Турко, А. И. Юсевич, Е. И. Грушова [и др.] // Горная механика и машиностроение. – 2016. – №4. – С. 68–77.

## **НОВЫЕ РЕШЕНИЯ В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ДОЛОМИТА ДЛЯ СТЕКОЛЬНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ НА ОАО «ДОЛОМИТ»**

В конце 2015 г. в условиях ОАО «Доломит» введена в эксплуатацию линия по получению доломита для стекольной промышленности. Пусковые испытания, а также опыт работы новой линии TVT (Чехия) за истекший период показал, следующее:

- производительность линии составляет 4–6 т/ч при проектной мощности 20 т/ч;
- количество пылевидной фракции достигает 55–60 %, что, конечно, меньше, чем в доломитовой муке (75–85 %), но существенно превышает нормы, принятые в стекольной промышленности.

В результате анализа работы технологической линии по получению доломита выявлены причины сложившейся ситуации. Для измельчения доломита до величины зерен не более 1 мм используется роторная дробилка «Vortex», которая функционирует в нормальном режиме только при размере конечного продукта более 2,0 мм, а при уменьшении размера зерен доломита на выходе из дробилки ее производительность существенно снижается. При просеивании доломита нижнее сито (ячейка 1,0 мм) виброгрохота Sizer SC 1046 забивается частицами породы лещадной формы, что вызывает частые остановки линии для его очистки. Имеет место многократная циркуляция измельчаемого материала по замкнутому циклу: дробилка → элеватор → виброгрохот → дробилка; с малым выходом желаемой фракции, что приводит к перегрузке и остановке элеватора. Следствием длительной циркуляции материала является также образование большого количества пыли (>50 %), хотя известно, что при нормальных условиях работы дробилки «Vortex» пылевидная фракция образуется в незначительном количестве. Следует отметить, что наличие значительного содержания пылевидных фракций, к которым относят частицы с размером менее 0,15–0,2 мм оказывает негативное влияние на работу стекловаренной печи, поскольку приводит к зарастанию решеток регенераторов, падению КПД печей и сокращению срока их службы.

С целью совершенствования работы линии TVT по измельчению доломита разработаны следующие решения, рассмотренные ниже.

Снизить начальный размер зерен доломита, подаваемых на измельчение на линии TVT, то есть вместо фракции (20–40) мм использовать фракцию (5–20) мм, а в идеале – (3–10) мм. Это предложение частично было реализовано на практике. В итоге производительность установки, работающей на фракции (5–20) мм выросла с 4–6 до 8–9 т/ч.

Увеличить верхний граничный размер зерен конечного продукта с 1,0 до 1,5–1,7 мм. Проведенными расчетами показано, что в этом случае мощность линии возрастает до 14–16 т/ч. Согласно результатам исследований по определению критического размера зерен доломита, вызывающего ухудшение качества листового стекла установлено, что предельный размер зерен доломита может быть не более 2,0 мм.

Для отделения пылевидной фракции (менее 0,15 мм) и обеспечения нормальных условий работы виброгрохота и дробилки предложено применить пневматическую классификацию продуктов дробления после их грохочения. В этом случае после виброгрохота доломит с размерами зерен (0–4) мм подается в приемный бункер трехпродуктового воздушного каскадно-гравитационного классификатора, в котором материал разделяется на три фракции: целевую – фракция 0,15–1,0 мм (выход – 55%); крупную – фракция 1,0–4,0 мм (выход – 25%); мелкую – фракция 0–0,15 мм (выход – 20%).

После классификатора крупная фракция (1,0–4,0) мм в количестве около 3 т/ч поступает в дробилку на измельчение; пылевоздушная смесь, содержащая мелкую фракцию, подается в циклон, в котором происходит осаждение пыли; а целевая фракция (0,15–1,0) мм проходит магнитную сепарацию и транспортируется в бункера хранения готового продукта.

Данное решение имеет следующие преимущества:

- полученная после классификации целевая фракция характеризуется малым содержанием пыли и вредных примесей (не более 10 %), что благоприятно сказывается на качестве готового продукта;
- снижается нагрузка на основной элеватор и облегчается работа виброгрохота за счет отказа от грохочения мелких (< 4,0 мм) и пылевидной фракций;
- регулирование крупности готовой фракции может производиться без остановки линии с помощью шиберов классификатора.

УДК 666.295.5

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;

А. И. Позняк, ассист., канд. техн. наук;

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

А. Н. Шиманская, мл. науч. сотр.; А. А. Муравьев, асп. (БГТУ, г. Минск)

**ПРОЗРАЧНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ МАЙОЛИКОВЫХ ИЗДЕЛИЙ,  
ОБЕСПЕЧИВАЮЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ ПО МИГРАЦИИ ИОНОВ  
БОРА И АЛЮМИНИЯ В ПИЩЕВЫЕ СРЕДЫ**

Целью научно-исследовательской работы является установление закономерностей миграции вредных веществ из глазурных покрытий в модельные среды и определение влияния концентрации и природы основных элементов на величину миграции с целью разработки составов для получения безопасных глазурных покрытий с высоким комплексом декоративно-эстетических характеристик. Синтез прозрачных покрытий осуществлен в системе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Изученная область составов глазурных композиций включала, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  6,0–12,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  14,0–22,0;  $\text{SiO}_2$  62,0–70,0;  $\text{Na}_2\text{O}$  9,0; и  $\text{K}_2\text{O}$  1,0.

При помощи комплексных экспериментальных исследований установлено, что в рассматриваемой системе формируются качественные прозрачные глазури с требуемым комплексом декоративно-эстетических характеристик (блеск – 68–70 %) и физико-химических свойств (микротвердость – 4050–4660 МПа, температурный коэффициент линейного расширения –  $(5,58-6,12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). Выявлено, что рост количества  $\text{B}_2\text{O}_3$  от 14,0 до 22,0 мас. %, а также  $\text{Al}_2\text{O}_3$  от 6,0 до 12,0 мас. % в составе глазурной композиции способствуют снижению температурного коэффициента линейного расширения и увеличению микротвердости покрытий. Результаты дифференциально-сканирующей калориметрии разработанных фритт позволили определить температурный интервал их размягчения, который составляет 569–618 °С, и установить его прямую зависимость от соотношения оксидов кремния, алюминия и бора.

Разработанные составы прозрачных покрытий прошли испытания в Минском городском центре гигиены и эпидемиологии на предмет миграции бора и алюминия в водную вытяжку, которые показали, что миграция вышеприведенных веществ отвечает требованиям Сан-Пин №119 от 30.12.2014. Таким образом, в результате проведенного исследования разработана рецептура прозрачной глазури, которая рекомендована для декорирования майоликовых изделий, контактирующих с пищевыми продуктами, что подтверждается испытаниями, проведенными в условиях ОАО «Белхудожкерамика».



Н. М. Бобкова, проф., д-р техн. наук;  
Е. Е. Трусова, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЫХ СТЕКЛЯННЫХ МИКРОСФЕР**

Полые стеклянные микросферы (ПСМ) являются одним из перспективных материалов, которые находят широкое применение в качестве ультралегковесного наполнителя в производстве различных материалов. Основой любого способа изготовления ПСМ является сохранение в процессе синтеза исходного стекла условий для растворения определенного количества газообразующих компонентов в расплаве и выделение их в результате термической диссоциации при повторном нагреве стекол. Диапазон составов стекол, рекомендуемых для получения ПСМ чрезвычайно широк. Анализ литературы в области составов стекол для ПСМ показал, что практически во всех случаях используется щелочноборосиликатная система. В данной работе приведены результаты исследования стекол для получения ПСМ на основе  $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  стеклообразующей системы. При этом во все составы стекол сверх 100 % вводилось 2 мас.% сульфата натрия как газообразующего компонента, способного растворяться в расплаве стекла без разложения при условии сохранения окислительной среды. Стекла синтезированы при 1350 °С с выдержкой при максимальной температуре 2 ч. Изучены зависимости физико-химические характеристик стекол от состава. Определены потери массы стекол за счет газовыделения при повторном нагреве при 1450 °С. Показано, что количество потерь массы существенно зависит от реологических свойств расплава. Максимальное газовыделение наблюдается для стекол с температурой ликвидуса не более 1050 °С. На кривых ДСК стекол можно выделить наличие трех эндоэффектов при температурах 575, 1280 и 1400 °С. Первый эндоэффект обусловлен процессами размягчения стекла, два других могут быть обусловлены процессами разложением растворенных в стекле газосодержащих компонентов. В частности, эндоэффект при 1400 °С может быть связан с разложением сульфата натрия. А поскольку потери массы стекол при повторном нагревании превышают количество  $\text{SO}_3$ , введенного в стекло, то эндоэффект при 1280 °С может быть обусловлен разложением остаточного карбоната натрия.

Оптимизированы составы стекол для получения полых ПСМ.

И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
А. Н. Шиманская, мл. науч. сотр.;  
В. С. Краснова, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **МЕТАЛЛИЗИРОВАННЫЕ ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРНЫЕ ПОКРЫТИЯ**

Целью исследования является получение блестящих и матовых металлизированных глазурных покрытий для керамогранита, обладающих физико-химическими свойствами и декоративно-эстетическими характеристиками в соответствии с ГОСТ 6787; выявление взаимосвязи структурных особенностей получаемых глазурей и их физико-химических свойств от химического состава сырьевой композиции.

Исследованные сырьевые композиции для получения полуфриттованных глазурей включали: система 1 – полевой шпат, оксид меди (II), многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2–154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин»), кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит и огнеупорную глину; система 2 – полевой шпат, оксид меди (II), алюмоборосиликатную фритту ОР (патент ВУ15539), кварцевый песок, каолин, технический глинозем, доломит и огнеупорную глину.

Синтезированные глазури обладают требуемыми декоративно-эстетическими характеристиками и физико-химическими свойствами за счет формирования в процессе термообработки следующих кристаллических фаз: анортит и тенорит (система 1), анортит, тенорит и куприт (система 2).

На основе системы 1 получены блестящие покрытия черного цвета, характеризующиеся следующими физико-химическими свойствами: блеск – 100 %, микротвердость – 6450–7120 МПа, термическая стойкость – 125–200 °С, температурный коэффициент линейного расширения –  $(86,2–89,1) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , степень износостойкости – 1, химическая стойкость соответствует требованиям ГОСТ 27180.

В системе 2 синтезированы матовые глазури темно-серого цвета, блеск которых составляет 17–26 %, микротвердость – 5370–5500 МПа, термическая стойкость – 125–200 °С, температурный коэффициент линейного расширения –  $(68,6–70,5) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , химическая стойкость соответствует требованиям ГОСТ 27180.

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

Н. С. Дашко, асп.; В. Г. Карчевская, студ.;  
А. Ф. Минаковский, доц., канд. техн. наук;  
В. И. Шатило, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ  
В МНОГОКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ  
« $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+//\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ - $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ » ПРИ  $0^\circ\text{C}$**

В последние годы мировое производство азотных удобрений стабильно растет, не прекращается поиск новых композиций жидких комплексных удобрений, обладающих более широким спектром свойств. Интенсивно развивающееся сельскохозяйственное производство требует большего ассортимента удобрений, содержащих несколько питательных элементов.

Для оптимизации существующих производств, разработки новых типов удобрений, определения условий их получения и хранения необходимо располагать сведениями о фазовых равновесиях в системах разной компонентности.

Согласно техническим условиям, предъявляемым к жидким удобрениям, наряду с высоким содержанием питательных элементов предусматриваются также низкие температуры кристаллизации (от  $0^\circ\text{C}$ ) и замерзания и возможность восстановления свойств при размораживании.

В литературе отсутствуют данные по растворимости в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$ , что не позволяет прогнозировать и теоретически обосновывать получение новых концентрированных жидких азотсодержащих удобрений. Поэтому целью данной работы является изучение растворимости в многокомпонентных карбамидсодержащих водно-солевых системах, содержащих нитрат аммония, сульфаты аммония и калия в различных сочетаниях при  $0^\circ\text{C}$ .

Фазовое равновесие в трехкомпонентных системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  [1],  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  [2],  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  [3] и  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  [4] достаточно изучены в широком интервале температур, в том числе и в области низких, для определения и разработки составов жидких удобрений.

На первом этапе работы было определено время, необходимое для достижения состояния равновесия в исследуемых системах при температуре  $0^\circ\text{C}$ . Как показали результаты эксперимента, в системах  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $\text{NH}_4\text{NO}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - $\text{K}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}$  время стабилизации составило 180 минут после начала эксперимента,

а в системе  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  – 240 минут.

Для получения достаточно полной картины состояния исследуемых водно-солевых систем при заданной температуре был определен состав растворов в эвтонических точках и в ряде промежуточных, насыщенных по двум солевым компонентам, изотермическим методом. Согласно проведенным экспериментальным исследованиям, в эвтонической точке системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  содержится 33,7 масс.% карбамида, 30,0 – нитрата аммония, 9,2 – сульфата аммония; системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  – 25,4 масс.% карбамида, 23,4 – сульфата аммония, 2,4 – сульфата калия. Также было установлено, что в системе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  при  $0^\circ\text{C}$  содержится 28,9 масс. % сульфата аммония и 9,2 % сульфата калия. Состав эвтонической точки системы  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2\text{-NH}_4\text{NO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , масс. %: 22,4 – карбамид, 56,4 – нитрат аммония и 5,9 – сульфат калия.

На основании литературных данных и результатов экспериментов были построены диаграммы растворимости для исследуемых систем при  $0^\circ\text{C}$ , представленные в виде пирамиды, в вершину которой вынесено содержание воды. Вершины треугольного основания пирамиды соответствуют 100%-му содержанию  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Полученные данные могут выступать в качестве справочных для разработки оптимальных составов жидких NS и NKS удобрений. По соотношению питательных элементов составы жидких удобрений с температурой кристаллизации  $0^\circ\text{C}$  могут варьироваться в пределах: N:S=34,5:0,5-22:7, N:K:S=16:6:12,5-21:1:7.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кучерявый, В.И. Синтез и применение карбамида / В.И. Кучерявый, В.В. Лебедев. – М.: Химия, 1970. – С. 24–25, 28–30.

2 Пагалешкин, Д.А. Исследование растворимости в системе  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-(NH}_4)_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  / Д.А. Пагалешкин, И.Г. Гришаев, В.В. Долгов // Химическая промышленность сегодня. – 2013. – № 3. – С.4–8.

3 Коган, В.Б. Справочник по растворимости / В.Б. Коган, С.К. Огородников, В.В. Кафаров. – Л.:Наука, 1970. – Т. 3, кн. 2. – 944 с.

4 Бабенко А. М. Фазовое равновесие в системах  $\text{NH}_4\text{NO}_3\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  и  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4\text{-NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  / А.М. Бабенко, А.М. Андрианов // ЖПХ. – 1984. – Т. VII., № 9. – С. 1921–1924.

Ю.Г. Павлюкевич, доц., канд. техн. наук;  
Л.Ф. Папко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ $V_2O_5$ НА СТЕКЛОУСТОЙЧИВОСТЬ БАДДЕЛЕИТОКОРУНДОВЫХ ОГНЕУПОРОВ**

Проведено исследования стеклоустойчивости бадделеитокорундовых огнеупоров статическим методом, заключающемся в выдержке образцов огнеупоров марок БК-33 и БК-37 в стеклорасплаве при температуре 1450 °С в течение 312 ч. Коррозия огнеупоров определялась по уменьшению линейных размеров образцов в их поперечном сечении на уровне поверхности стекломассы. На границе раздела твердой, жидкой и газообразной фаз достигается максимальный эффект коррозии.

Установлена зависимость коррозионной устойчивости огнеупоров от содержания оксида бора в стекломассе, вводимого в количестве 1, 2 и 4 мас.%. Введение оксида бора в количестве 4 мас.% существенно увеличивает скорость коррозии огнеупоров марок БК-33 и БК-37 в сравнении с корродирующим действием расплава натрийкальций-силикатного стекла.

По результатам рентгеноспектрального микроанализа зоны контакта огнеупора со стеклом установлено, что коррозия огнеупора при воздействии борсодержащего стеклорасплава связана в существенной мере с плавлением кристаллов корунда в результате их взаимодействия с оксидом бора. В контактной зоне на расстоянии от поверхности огнеупора БК-33 до 100 мкм присутствуют только кристаллы бадделеита, на расстоянии до 250 мкм содержание  $Al_2O_3$  снижено в сравнении с его содержанием в огнеупоре. Происходит также активная диффузия в огнеупор  $Na_2O$ , наличие которого фиксируется на расстоянии до 1 мм от границы раздела огнеупор-стекло. Установлено, что показатели коррозии огнеупора марки БК-37 в два раза ниже, чем огнеупора марки БК-33.

Скорость коррозии огнеупоров является максимальной на начальном этапе эксплуатации стекловаренной печи. Повышение содержания в стекломассе компонентов огнеупоров вследствие их коррозии в зоне контакта огнеупор-стекло замедляет скорость коррозии. По мере разрушения огнеупоров на уровне зеркала стекломассы и уменьшении толщины огнеупорных блоков эффективным средством снижения скорости коррозии является охлаждение и, как следствие, повышение вязкости стеклорасплава в зоне контакта с огнеупором. Поэтому срок службы огнеупоров зависит не только от определяемой экспериментально скорости их коррозии, но и от условий эксплуатации стекловаренной печи.

Н. М. Бобкова, проф., д-р техн. наук;  
С. Е. Баранцева, ст. научн. сотр., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

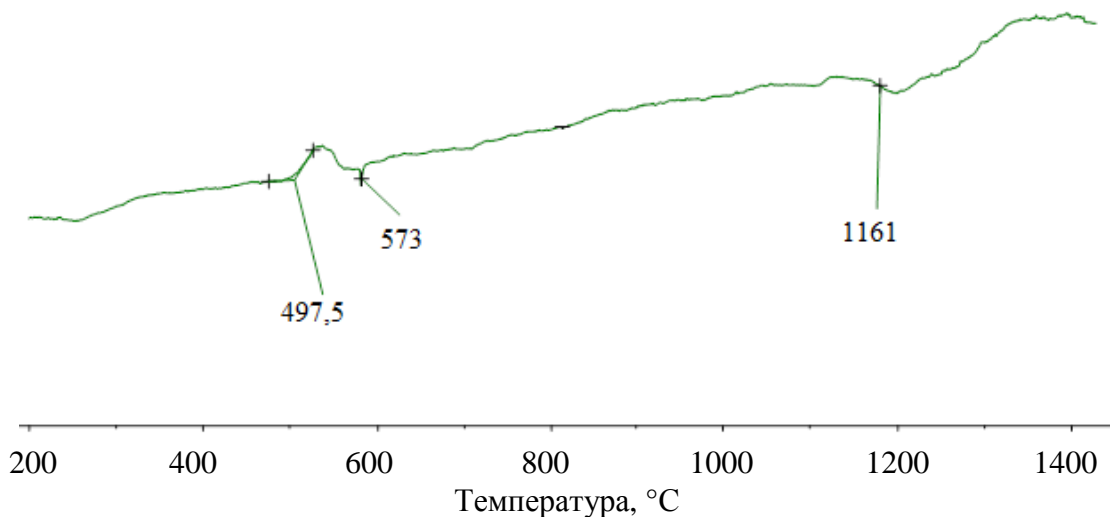
### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО ЗАПОЛНИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ ГРАНИТОИДНЫХ ОТСЕВОВ МИКАШЕВИЧСКОГО РУПП «ГРАНИТ»**

В Республике Беларусь имеются масштабные запасы гранитоидных пород Микашевичского месторождения, разрабатываемых РУПП «Гранит». В связи с необходимостью решения проблем экологического плана особый интерес представляет утилизация накопившихся на предприятии в значительном количестве отходов в виде некондиционной фракции, образующейся при производстве дорожного щебня. Разрабатываемые породы представляют собой горную массу, состоящую из смеси гранитов, лейкогранитов, диабазов, кварцевых диоритов, диоритов и др., объединенных общим термином – гранитоиды. Существенным преимуществом гранитоидных отсевов являются относительно небольшие колебания их химического состава благодаря значительному усреднению при их неоднократном промежуточном дроблении. Это является реальной предпосылкой их использования в качестве сырьевой основы для получения силикатных материалов многоцелевого назначения, одним из видов которых являются пористые заполнители.

Целью работы являлось создание новых материалов для строительства, в частности, пористых заполнителей на основе отходов производства дорожного щебня на Микашевичском РУПП «Гранит», что способствует решению актуальных вопросов ресурсосбережения, расширения минерально-сырьевой базы республики и улучшения экологической ситуации территории, прилегающей к предприятию.

Методом ДСК изучены процессы, происходящие при термической обработке гранитоидной породы. На кривой ДСК, приведенной на рисунке, при нагревании до 1400°C отмечено наличие трех эндотермических эффектов: при 450–550, 573 и 1160–1200°C, обусловленные соответственно переходом  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  в  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (440–500°C), полиморфным превращением свободного кварца (573°C) и началом плавления (1160°C). Химический состав гранитоидных пород, мас. %:  $\text{SiO}_2$  60,5–65,7;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  15,3–15,8;  $\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{FeO}$  5,36–8,6;  $\text{CaO}$  4,2;  $\text{MgO}$  1,6–3,2;  $\text{Na}_2\text{O}+\text{K}_2\text{O}$  5,0–7,1;  $\text{TiO}_2$  0,45–0,9 позволяет отнести их к перспективным для получения пористого заполнителя, поскольку по содержанию основных оксидов он входит в пределы составов, рекомендуемых для

получения керамзита. Однако недостаточные пластические свойства масс на основе гранитоидных отсеков обусловили необходимость разработки составов сырьевых смесей, способных формироваться различными способами.



**Рисунок – Кривая ДСК гранитоидных отсеков**

Изучено влияние на процессы гранулообразования и прочностные свойства сырцовых гранул пластифицирующих добавок (глины месторождений «Заполье», «Лукомль», «Городок», «Городное» и «Туровское») и связующих, в качестве которых использовались жидкое стекло, клей ПВА и КМЦ в различных концентрациях. Газообразователем во всех случаях являлся карбид кремния.

В результате проведенного исследования получены сырцовые гранулы повышенной прочности, не разрушающиеся при падении с высоты 100 см на металлическую плиту, что обеспечивает их целостность на различных технологических переделах. Температура обжига сырцовых гранул составляет 1170–1180 °С.

В результате проведенного исследования установлены оптимальные количества основных составляющих компонентов сырьевой композиции теплоизоляционного пористого материала; подтверждена возможность полного выведения из состава дорогостоящего и импортируемого глинозема; оптимизированы температурно-временные параметры обжига сырцовых гранул.

Полученный пористый теплоизоляционный материал характеризуется следующими показателями физико-химических свойств: объемный насыпной вес 350–600 кг/м<sup>3</sup>; теплопроводность 0,088–0,11 Вт/м·К; водопоглощение не более 15%; коэффициент вспучивания 3,0–3,5; механическая прочность при сжатии 1,8–2,5 МПа.

А.Н. Шиманская, мл. науч. сотр.;  
И.А. Левицкий, проф., д-р техн. наук;  
А.Д. Прибыльский, студ. (БГТУ, г. Минск)

## БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛУФРИТГОВАННЫХ ГЛАЗУРЕЙ ПЛИТОК ДЛЯ ПОКРЫТИЯ ПОЛОВ

В последнее время большое внимание уделяется созданию и использованию в различных отраслях промышленности и быту антибактериальных материалов. Актуальность создания антибактериальных глазурных покрытий плиток для полов связана с недостаточной эффективностью известных решений по борьбе с размножением болезнетворных бактерий. С целью установления особенностей структуро- и фазообразования синтезированных покрытий, обеспечивающих антибактериальный эффект, проведены рентгенофазовый анализ, электронная микроскопия, полуколичественный микрорентгеноспектральный анализ, инфракрасная спектроскопия, однако использование данных методов не дало результатов. Многие зарубежные исследователи связывают механизм антибактериального эффекта подобных покрытий с фотокаталитическими свойствами диоксида титана, при этом отмечают синергизм при одновременном использовании  $TiO_2$  и соединений серебра.

Косвенно фотокаталитические свойства полученных глазурей подтверждены следующим способом: на покрытия наносилось несколько капель метилового оранжевого, после чего образцы подвергались воздействию УФ-излучения в течение 15 мин. При этом на образцах, содержащих одновременно диоксид титана и хлорид серебра, наблюдалась фотокаталитическая деградация метилоранжа (рисунок).

Кроме того, при измерении контактной разности потенциалов поверхности биоцидных глазурей установлено наличие областей с высокими значениями до  $80 \pm 2$  мВ, что свидетельствует о фотоэмиссии электронов и также подтверждает фотокаталитические свойства. Следует отметить, что соответствующий показатель глазурей, которые не обладают антибактериальным эффектом, составляет около  $37 \pm 2$  мВ.

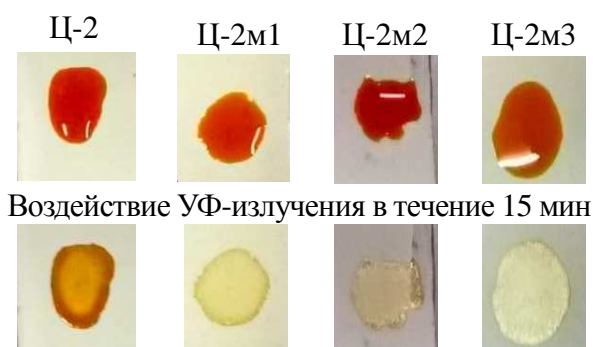


Рисунок – Обесцвечивание метилового оранжевого на глазурях, обусловленное фотокаталитической деградацией



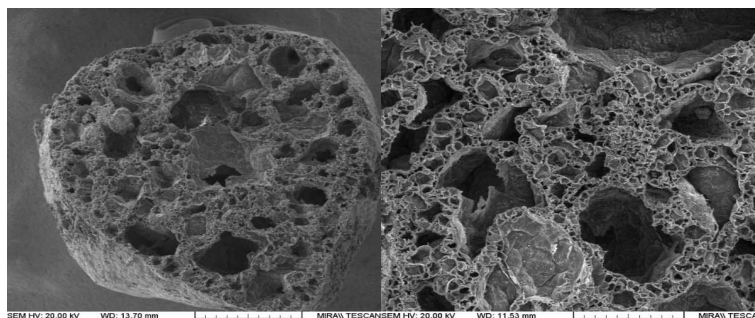
Б.П. Жих, асп.; И.М. Терещенко, доц., канд. техн. наук.;  
Кравчук А.П., ст. преп., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ГИДРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВСПЕНЕННЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ГРАНУЛИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Технология получения тепло- и звукоизоляционных гранулированных материалов на основе аморфного кремнезема характеризуется отсутствием энергозатратных технологических стадий обеспечивающих низкую стоимость неорганического пористого продукта, сравнимую с полимерными теплоизоляторами, при отсутствии характерных для последних проблем: ограниченный срок службы, экологическая и пожароопасность. Основными стадиями разработанного процесса являются: гидротермальный синтез гидратированных полисиликатов натрия, старение, гранулирование и вспенивание первичных гранул. Вспенивание происходит за счет выделения паров воды, как свободной, так и связанной, в котором можно выделить три основных этапа. На первом этапе происходит прогрев материала до температуры 50 °С и потеря свободной воды, внешне образец остается без изменений. На втором этапе – при температурах 150–250 °С – происходит интенсивное выделение адсорбционной влаги, при которой твердый материал переходит в пиропластическое состояние и начинает интенсивно деформироваться с увеличением объема за счет выделения паров воды (дегидратация гидросиликатов). Удаление связанной воды происходит вплоть до 600 °С. Такая картина равномерного удаления влаги наблюдается при постепенном нагреве материала, в результате чего структура материала получается мелкопористой. В случае термического удара, происходит наложение процессов удаления свободной и связанной влаги друг на друга в момент перехода материала в пиропластическое состояние, что приводит к формированию как крупных, так и мелких пор. Исследование структуры вспененного стеклообразного материала методом электронной микроскопии показали (рисунок), что вспененный пеноматериал обладает ячеисто-капиллярной структурой со средним размером ячеек 10–20 мкм, толщиной стенок 1–2 мкм, общей пористостью 92–96 % и соответственно долей твердой фазы 4–8 %.

Во вспененном материале присутствуют поры разного размера – мелкие поры, средние и крупные, пронизывающие толщу материала. Однако, несмотря на такую пористость, прочность пеносиликатного материала получилась достаточно высокая – до 0,6 МПа, а теплопроводность низкая – 0,056–0,077 Вт/м·К в зависимости от состава смеси и условий синтеза. Полученный материал рентгеноаморфен и при повышении тем-

пературы выше 650 °С размягчается с переходом в стекло.



**Рисунок – Структура пеносиликатного материала**

Материал обладает открытой пористостью, которая может привести к резкому снижению теплопроводности и морозостойкости.

Водопоглощение вспененного материала составляет до 20 %, причем скорость набора массы особенно велика в первые 15–20 мин. Гигроскопичность материала в условиях 100 % влажности составляет от 40 до 90 % (в зависимости от силикатного модуля), а в условиях окружающей среды 2,5–4 %. Паропроницаемость гранулированного стеклообразного материала в составе штукатурной смеси, содержащей 60 % гранул составляет 0,10–0,15 мг/(м·ч·Па). Все вышеприведенные свойства определяют морозостойкость – свойство материала, насыщенного водой, выдерживать многократное попеременное замораживание и оттаивание без значительных признаков разрушения и снижения прочности. Количество воздушных пор составляет до 96 % по объему при водопоглощении до 20 % – при таком соотношении в материале остается большое количество незаполняемых влагой пор (резервных), что и придает материалу способность выдерживать до 35 циклов замораживания и размораживания без разрушения. Установлено, что гидрофизические свойства стеклообразного материала определяются его структурой. Именно ячеисто-капиллярная структура имеет существенное значение для явлений сорбционной влажности и морозостойкости материалов. Для получаемых вспененных материалов характерна их гладкость и практическое отсутствие шероховатостей на стенках ячеек. Это обстоятельство вполне объяснимо способом вспенивания гранул: термическим ударом (быстрый нагрев с переходом вещества в пиропластическое состояние и быстрое формирование пор в расплавленном материале под действием высокого давления выделяющихся водяных паров). Гладкость стенок микропор снижает площадь их поверхности, а значит и объем поглощаемой воды, что отчасти объясняет относительно низкое значение гигроскопичности и высокую морозостойкость гранулированного материала.

## **МИКРО- И УЛЬТРАФИЛЬТРУЮЩИЕ МАТЕРИАЛЫ ИЗ ОКСИДНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ МЕМБРАННЫХ ПРОЦЕССОВ СЕПАРАЦИИ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ЖИДКИХ И ГАЗООБРАЗНЫХ ПРОДУКТОВ**

Проведен синтез пористых подложек для получения композиционного многослойного материала на основе оксида кремния. Исследовано влияние фракционного состава кварцевого стекла и количества вводимой кремнийорганической жидкости на структуру и физико-химические свойства материала. Установлена взаимосвязь фазового состава материала с его физико-химическими свойствами и структурой.

Разработана методика получения многослойных керамических микрофильтрующих материалов на основе оксида кремния. Получены микрофильтрующие двухслойные материалы, обладающие механической прочностью 19,46 МПа, средним эквивалентным диаметром пор – 1–4 мкм, коэффициентом проницаемости –  $1,56 \cdot 10^{-14} \text{ м}^2$ .

Установлен механизм спекания оксидной керамики на основе  $\text{SiO}_2$  с использованием полифенилсилоксановой смолы, заключающийся в цементации каркасообразующих частиц по зонам контакта аморфным оксидом кремния, образующимся при пиролизе кремнийорганических соединений. При термическом разложении полифенилсилоксановой смолы оксид кремния переходит из молекулярно-дисперсного в конденсированное состояние. Его осаждение происходит в зоне контакта частиц на вогнутых поверхностях, характеризующихся низким капиллярным давлением. Гидроксильные группы, содержащиеся в полифенилсилоксановой смоле, могут входить в состав кварцевого стекла и усиливать склонность материала к кристаллизации кристобалита, снижающего механическую прочность керамики. Оптимальное сочетание физико-химических свойств и степени кристалличности кварцевой керамики обеспечивается при температуре обжига 1200 °С и продолжительности обжига 1 ч.

На базе лаборатории клеточных технологий НАН Беларуси проводятся исследования возможности использования двухслойных пористых проницаемых материалов для фракционирования субпопуляций опухолевых клеток головного мозга. Установлено, что разработанные материалы не являются цитотоксичными и позволяют дифференцировать субпопуляции опухолевых клеток по размерам.

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

## **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ШЛИКЕРОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОСТОЙКОЙ ЛИТИЙАЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ**

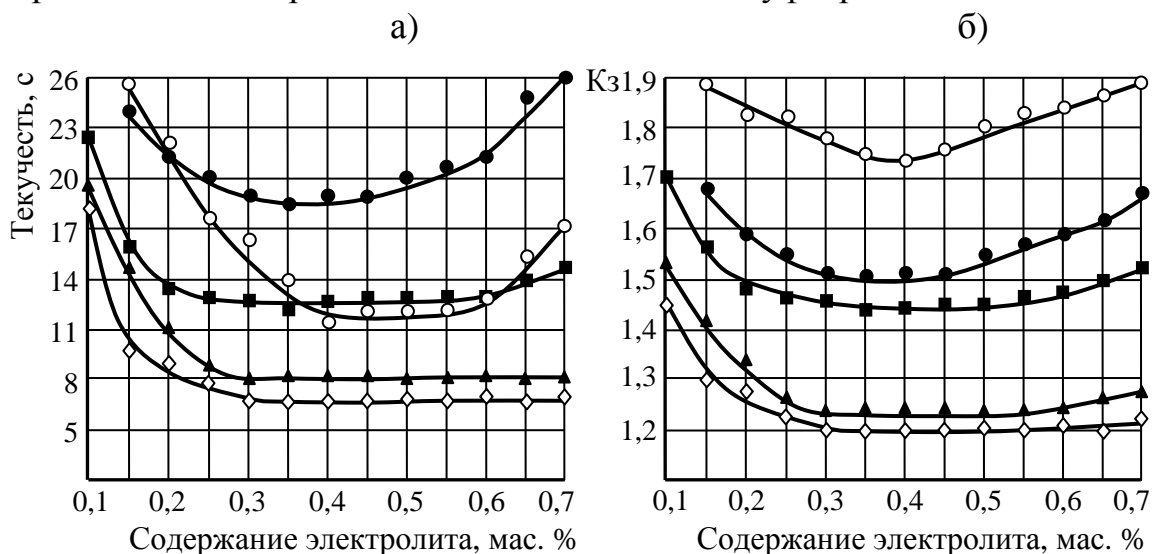
В результате исследований, проведенных ранее [1], синтезирована термостойкая керамика на основе литийалюмосиликатной системы методом шликерного литья, способного обеспечить получение изделий сложной формы. В связи с этим возникла необходимость в исследовании реологических характеристик керамической суспензии разработанного состава массы, а также в подборе оптимального состава и количества разжижителя, применение которого обеспечит как требуемые технологические показатели шликера, так и свойства изделий.

На основе полученных экспериментальных данных сделан вывод, что, несмотря на разжижающее действие малорастворимого карбоната лития в составе керамического шликера, без дополнительного использования электролитов не удастся получить суспензии с приемлемыми литьевыми параметрами. Это связано как с повышенным содержанием глинистых компонентов в массах, так и с превышением концентрации  $Li_2CO_3$  сверх оптимальной, что вызывает, наряду с процессами, обуславливающими перевод связанной воды в свободную, процессы обратного характера. Проведенные исследования по подбору электролитов позволили сделать вывод о низкой эффективности наиболее широко применяемых разжижителей (кальцинированная сода, жидкое стекло, триполифосфат натрия и углещелочной реагент), а также их комбинаций.

При изучении влияния комплексных электролитов марок – Terrablend (Франция), Complex M (Беларусь), Fluimis FL70, Fluicer PD96/F, Hydrocer LC (Италия) (рисунок 1) – в качестве оптимального по комплексу реологических характеристик и экономическим соображениям выбран разжижитель Complex M на основе полиакрилатов различного типа в количестве 0,3 мас. % (сверх 100 мас. %). Кроме этого, для указанной марки разжижителя характерен широкий интервал количества добавки (от 0,3 до 0,6 мас. %), при котором шликер характеризуется требуемыми литьевыми параметрами.

Стабилизация шликера электролитом Complex M способствует более равномерной водоотдаче и соответственно упорядоченному процессу упаковки частиц при формировании отливок, что является

предпосылкой образования более плотных полуфабрикатов.



Марка электролита: ●-Terrablend; ○-Fluimis FL70; ■-Hydrocer LC;  
▲-Complex M; ◇-Fluicer PD96/F

**Рисунок 1 – Зависимость текучести (а) и коэффициента загустеваемости (б) шликера от марки и количества электролита**

Эффективность применения электролита Complex M обусловлена созданием одновременно двух факторов устойчивости суспензии – электрокинетического и адсорбционно-сольватного. Электростатический фактор обеспечен значительным увеличением электрокинетического потенциала и, соответственно, повышением сил электростатического отталкивания, действующих между частицами. Образование структурно-механического барьера на поверхности твердой фазы происходит в результате снижения сил молекулярного притяжения между частицами за счет образования адсорбционно-сольватных слоев, ослабляющих связь между ними, препятствующих агрегированию и быстрому оседанию под действием гравитационных сил.

Таким образом, использование комплексного разжижителя Complex M в количестве 0,3 мас. % (сверх 100 мас. %) позволяет получить суспензии с требуемыми технологическими характеристиками: влажность 38–40 %, текучесть 8 с, коэффициент загустеваемости 1,23,  $\xi$ -потенциал –48 мВ.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Кичкайло, О. В. Интенсификация спекания термостойкой керамики на основе системы  $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$  /О. В. Кичкайло, И. А. Ле-вицкий // Огнеупоры и техническая керамика. – 2015. – № 10. – С. 3–13.

А. И. Сумич, ассист.; Л. С. Ещенко, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕВЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДЛЯ МОЮЩИХ СРЕДСТВ «СУХОЙ» НЕЙТРАЛИЗАЦИЕЙ

Синтетические моющие средства (СМС) включают до 90 мас.% солей органических и неорганических кислот (солевая композиция), играющих ключевую роль в моющем процессе. Основными способами получения данных солевых композиций являются механическое смешение отдельных ингредиентов и распылительная сушка суспензии. По первому из перечисленных способов получаемые смеси солей и СМС на их основе характеризуются неравномерностью состава, высокой слеживаемостью. Башенные способы позволяют достичь высокого качества продукта, однако ввиду высоких энергетических затрат обуславливают увеличение себестоимости СМС. Ввиду этого во всем мире интенсивно разрабатываются новые агломерационные способы, основанные на синтезе активных компонентов (органических/неорганических солей) СМС. В этом плане особый интерес представляет «сухая» нейтрализация протонсодержащих реагентов нейтрализующими веществами.

Учитывая, что изучению данной проблемы в литературе уделено незначительное внимание, целью работы явилось исследование процесса получения «сухой» нейтрализацией солевых композиций в системе  $H_xAn$  – щелочной реагент –  $H_2O$ , как основы СМС.

Обоснованы и определены молярные соотношения  $Na_2CO_3/H_xAn$  (где  $H_xAn=H_3PO_4$ ,  $H_3C_6H_5O_7$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CH_3COOH$ ),  $H_2O/Na_2CO_3$  при «сухой» нейтрализации карбонатом натрия, реагентов в системе  $H_3PO_4$  – жидкое стекло –  $H_2O$ , при которых образуются агломерированные сыпучие солевые композиции. Установлено, что при «сухой» нейтрализации независимо от типа  $H_xAn$  преобладающей являются карбонатсодержащая составляющая, в которой содержание  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$  увеличивается в ряду кислот  $CH_3COOH > H_3C_6H_5O_7 > H_3PO_4$  и достигает 64 мас.% при молярных соотношениях  $Na_2CO_3/H_3PO_4$  и  $H_2O/Na_2CO_3$ , равных 6,0 и 4,0, соответственно. Отмечено, что при взаимодействии жидкого стекла и ортофосфорной кислоты образуются солевые композиции, состоящие из кристаллогидратов гидрофосфата натрия и гидратированного диоксида кремния. Установлен механизм образования  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ .

М. К. Анкуда, асп., магистр техн. наук; Е. А. Свистун, студ.;  
М. И. Кузьменков, проф., д-р техн. наук;  
Н. Г. Стародубенко, мл. науч. сотр.;  
Д. М. Кузьменков, ст. науч. сотр., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ТВЕРДОФАЗОВОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ТЕХНОГЕННЫМИ СОЛЕВЫМИ ШЛАМАМИ НА СТАДИИ ОБЖИГА ЦЕМЕНТНОГО КЛИНКЕРА**

Производство портландцемента является весьма энергоемким, доля тепловой энергии в себестоимости составляет около 65%. Применение минерализаторов при обжиге портландцементного клинкера является одним из действенных способов повышения эффективности цементного производства. Интенсификация процесса обжига сырьевого шлама путем использования минерализаторов позволяет увеличить производительность вращающихся печей на 3–5% и снизить до 3% удельный расход топлива на обжиг клинкера, улучшить работу печей за счет стабилизации обмазки, повысить качество клинкера и цемента. Однако стоимость минерализаторов высока и производятся они в недостаточном объеме. В связи с этим целесообразным является поиск доступных интенсификаторов клинкерообразования. Одним из таких вариантов может стать шлам станции нейтрализации на ОАО «Гомельский химический завод», который образуется при нейтрализации кислых стоков известковым молоком.

Ввиду того, что шлам является многокомпонентной системой, целью работы явилось изучение влияния на процесс обжига портландцементного клинкера шлама и его составляющих, в частности минерализующее действие основных компонентов –  $F^-$ ,  $SO_3$ ,  $P_2O_5$ , которые вводили через  $CaF_2$ ,  $CaSO_4$ ,  $Ca_3(PO_4)_2$ . Для проведения исследований готовилась сырьевая смесь, идентичная по оксидному составу сырьевой смеси ОАО «Белорусский цементный завод», в которую вводили минерализаторы в различном количестве.

Эффективность действия минерализаторов оценивали по содержанию свободного оксида кальция в клинкере, которое определяли этил-глицератным методом.

Согласно результатам исследования, наиболее эффективным минерализатором является фторид кальция, о чем свидетельствует резкое снижение содержания свободного оксида кальция в образцах.. Это связано не только с увеличением количества жидкой фазы и из-

менением ее свойств вследствие образования легкоплавких эвтектик, но также и с образованием промежуточных соединений состоящих из фторидов и сульфатов кальция, гидролизом фтористых солей при нагревании, влиянием фторидов на полиморфные превращения кремнезема. Ион фтора входит в структуру трехкальцевого силиката в количестве 0,5–0,9% и образует соединение  $2C_3S \cdot CaF_2$  [1].

Минерализующее действие сульфата кальция зависит от температуры обжига. При температуре выше  $1400^\circ C$  его эффективность резко снижается, что связано с разложением  $CaSO_4$  при нагревании. Влияние  $SO_3$  состоит в образовании сульфатов соответствующих солей калия и натрия, которые выполняют роль плавней. Указанный анион входит в состав соединений  $C_4A_3\bar{S}$  и  $C_5S_2\bar{S}$ , а также образует сульфаты щелочных элементов (K, Na) или калиево-кальциевые ( $C_2K\bar{S}_3$ ) на последних этапах затвердевания клинкерного расплава [1].

Фосфат кальция может значительно увеличивать скорость всех реакций, идущих в процессе спекания, повышать реакционную способность извести в твердой фазе и ускорять формирование и рост кристаллов. Добавление  $P_2O_5$  в количествах более 3% (в сочетании с F<sup>-</sup>) приводит к существенному снижению механической прочности цемента ввиду разложения трехкальцевого силиката.  $P_2O_5$  образует соединение состава  $C_3P$ , который образует серию твердых растворов с  $C_2S$  [1].

Таким образом, шлам станции нейтрализации ОАО «Гомельский химический завод» оказывает эффективное интенсифицирующее действие на процесс минералообразования при обжиге портландцементного клинкера, что видно по снижению содержания свободного оксида кальция в клинкере. Установлено, что эффективность его действия значительно превосходит эффективность воздействия каждого компонента в отдельности, что требует дальнейшего исследования физико-химических свойств данного явления. Применение указанного шлама в качестве минерализатора позволяет снизить температуру обжига клинкера на  $100\text{--}150^\circ C$ , что положительно скажется на работе вращающейся печи в целом, уменьшит тепловые затраты на производство портландцементного клинкера, а следовательно и стоимость цемента.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Тейлор, Х. Химия цемента / Х.Тейлор.– М.: Мир, 1996. – 560 с.



В. И. Володин, проф., д-р техн. наук;  
С. О. Филатов, ассист., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИЗУЧЕННОСТЬ ТЕПЛООБМЕНА В ИСПАРИТЕЛЯХ АЭРОТЕРМАЛЬНЫХ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ**

В странах Европейского союза, в том числе по климату близкому Беларуси, большим спросом пользуются аэротермальные тепловые насосы. В аэротермальных тепловых насосах испаритель является определяющим теплообменным аппаратом, и его параметры существенно зависят от температуры первичного возобновляемого источника теплоты – атмосферного воздуха.

Для проектирования и анализа работы испарителя требуется знание коэффициентов теплоотдачи, как со стороны воздуха, так кипящего хладагента. В данной работе, с целью выбора расчетных зависимостей, проводится сравнительный анализ данных по теплоотдаче.

Со стороны атмосферного воздуха, как правило, реализуется вынужденная конвекция. Проведено сравнение коэффициентов теплоотдачи, полученных по обобщенным зависимостям ЦКТИ, САФУ(АЛТИ) и КПИ для пучков биметаллических ребристых труб со спиральными круглыми ребрами с коэффициентами оребрения 7,5 и 9,4. Близкие значения по теплоотдаче соответствуют зависимостям ЦКТИ и САФУ с расхождением до 11,2%. Коэффициенты теплоотдачи по зависимости КПИ во всех случаях имеют наименьшие значения.

В последнее время предлагаются аэротермальные тепловые насосы с испарителями со свободной конвекцией со стороны воздуха, в частности Ocorpus. В качестве поверхности теплообмена используются вертикальные алюминиевые трубы с продольными ребрами. Известны лишь несистематизированные опытные данные В. П. Ельчинова по теплоотдаче со стороны воздуха для таких поверхностей теплообмена с различной ориентацией как вертикальной, так и горизонтальной, которые представлены в графическом виде. Для проектирования требуется более обширная информация по теплообмену в виде расчетной зависимости.

Для расчета теплоотдачи при кипении хладагентов при вынужденном течении в каналах используется один из трех подходов. В первом случае коэффициент теплоотдачи считается пропорциональным плотности теплового потока, массовой скорости и диаметру канала. Общий вид зависимости имеет следующий вид

$$\alpha_R = Cq^k (\rho w)^m d^{-n}. \quad (1)$$

Во втором случае используется корреляция относительно конвективной теплоотдачи однофазного потока жидкости в виде функции параметра Локкарта-Мартинелли  $X$ , чисел Фруда  $Fr$  и кипения  $Bo$ :

$$\frac{\alpha_R}{\alpha_l} = f(X, Fr, Bo). \quad (2)$$

В зависимости от принятой корреляции безразмерные параметры в зависимости (2) могут использоваться в любом сочетании.

Третий подход базируется на гипотезе Розенау о том, что коэффициент теплоотдачи при кипении включает две составляющие, обусловленные макро- и микроконвекцией,

$$\alpha_R = \alpha_{R,mac} + \alpha_{R,mic} \quad (3)$$

На основе вычислительного эксперимента проведен сравнительный анализ расчетных значений коэффициента теплоотдачи при кипении хладагента R22 в горизонтальной трубе с внутренним диаметром 12 мм при температуре кипения  $-30^\circ\text{C}$ . Получено, что коэффициенты теплоотдачи, полученные для постоянных условий на основе зависимостей (1)–(3) разных исследователей согласуются неудовлетворительно. Они отличаются в несколько раз. Наибольшее отклонение соответствует представлению коэффициентов теплоотдачи некоторыми зависимостями в виде (1).

Полученные результаты не позволяют отдать однозначное предпочтение для практического использования при расчете теплоотдачи при кипении хладагентов в горизонтальных трубах как-либо из рассмотренных зависимостей. Об этом также говорят аналогичные исследования, представленные в работах [1–2], где получен меньший разброс данных по теплоотдаче по сравнению с настоящим исследованием. Для окончательного вывода требуется полный расчет испарителя, учитывающий теплоотдачу как со стороны хладагента, так и со стороны источника теплоты – воздуха.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ейдюс А.И., Никишин М.Ю., Кошелев В.Л. Теплоотдача при кипении хладагента в змеевиковых воздухоохладителях // Известия КГТУ. 2013. №29. С. 31–38.
2. Мезенцева Н.Н., Мухин В.А., Мезенцев И.В. Кипение однокомпонентных хладагентов и неazeотропных смесей внутри горизонтальных гладких труб // Современная наука. 2013. № 1 (12). С. 251–254.

С. О. Филатов, ассист., канд. техн. наук;  
В. И. Володин, проф., д-р техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКЦИИ ГРУНТОВОГО ТЕПЛООБМЕННИКА НА ПЛОЩАДЬ ЗАНИМАЕМОЙ ТЕРРИТОРИИ**

Одним из самых материалоемких элементов системы геотермального теплонасосного теплоснабжения является грунтовой теплообменник. Среди их возможных конструкций наиболее распространенными являются горизонтальные грунтовые теплообменники (плоские змеевики, коллекторные системы) и вертикальные грунтовые теплообменники в виде U-образных труб. Одним из основных критериев выбора той или иной конструкции грунтового теплообменника является площадь свободной территории, на которой они будут располагаться. В настоящей работе проводится сравнение конструкций грунтовых теплообменников по этому критерию.

При анализе использовался метод расчета грунтовых теплообменников, основанный на использовании рекомендуемых значений удельного теплосъема грунтового теплообменника [1]. В случае горизонтальных теплообменников под удельным теплосъемом понимается величина, равная отношению мощности грунтового теплообменника к площади занимаемой территории. При проектировании вертикальных грунтовых теплообменников – используется величина, равная отношению его мощности к глубине скважины (длине теплообменника) с учетом расстояния между отдельными элементами. Определяемый параметр также зависит от продолжительности работы теплового насоса и свойств грунта.

Установлено, что горизонтальные конструкции занимают в 1,1–4,6 раза большую площадь, чем вертикальные при длине 50 м, и в 2,2–9,2 раза – при длине 100 м. В этом заключается основное преимущество вертикальных теплообменников по сравнению с горизонтальными. Несмотря на то, что затраты при использовании горизонтальных грунтовых теплообменников меньше, как показывает практика, их применение не всегда возможно при отсутствии больших площадей свободной территории.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Bonin, J. Handbuch Wärmepumpen. Planung und Projektierung / J. Bonin. – Berlin: Beuth Verlag, 2012. – 277 p.

В. В. Дударев, доц., канд. техн. наук;  
Т. Б. Карлович, ст. преп., канд. физ.-мат. наук;  
С. О. Филатов, ассист., канд. техн. наук;  
В. Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ВЫЧИСЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОГО ПОЛЯ В ЦИЛИНДРИЧЕСКОМ СЛОЕ ВНЕШНЕГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОРЕБРЕННОЙ ТРУБЫ**

Для выполнения инженерных расчетов теплообмена в технических устройствах различного назначения необходимо знать величину средней температуры на поверхности их стенок. Существует класс аппаратов, имеющих оребренные теплообменные поверхности. В процессе эксплуатации данного оборудования в межреберном пространстве происходит формирование слоя загрязнения, толщина и теплопроводность которого влияют на топографию его температурного поля и, как следствие, на величину средней температуры оребренной поверхности. Отсутствие необходимой информации по данному вопросу в научно-технической литературе создает определенную сложность при решении реальных задач по теплопередаче через оребренную трубу или же теплоотдаче на ее оребренной поверхности.

Для изучения данной проблемы в работе проведен анализ некоторых аналитических свойств строгого решения двухмерной стационарной задачи теплопроводности короткого цилиндра и оценена возможность использования ряда приближений полученных результатов для вычисления температурного поля в слое загрязнения оребренной поверхности: 1) применение в решении только первых членов, разложенных в ряд функций Бесселя; 2) замена функций Бесселя гиперболическими функциями.

В рамках расчетного эксперимента проведено исследование влияния параметров цилиндрического слоя загрязнения на распределение температуры в нем и на величину средней температуры на его внешней поверхности. В качестве объекта исследования была выбрана биметаллическая ребристая труба, изготавливаемая в промышленных объемах, со стальной несущей трубой и алюминиевыми ребрами с коэффициентом оребрения  $\varphi_0 = 16,8$  и размерами:  $d_0 \times d_1 \times d_p \times \Delta \times s \times h = 26,5 \times 21 \times 25 \times 0,75 \times 2,91 \times 14,55$  мм. Результаты исследования показали, что приближенные решения дают более простые зависимости, обеспечивая при этом достаточную точность вычисления температурного поля слоя загрязнения в инженерных расчетах.

УДК 621.5:519.6

А.А. Андрижиевский, проф., д-р техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А.Г. Трифонов, проф., д-р техн. наук; Л.С. Кулик, асп.  
(ОИЭЯИ - Сосны НАН Беларуси, г. Минск)

## **МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПАРОЖИДКОСТНОГО ПОТОКА ПРИ КОНДЕНСАЦИИ ПАРА В СИСТЕМЕ ПАССИВНОГО ОТВОДА ТЕПЛА АЭС**

В рамках формализованных шаблонов программного пакета COMSOL Multiphysics выполнена адаптация разработанного ранее модельного аналога системы пассивного отвода тепла от защитной оболочки АЭС [1], применительно к описанию структуры парожидкостного потока при конденсации в системе пассивного отвода тепла через парогенераторы СПОТ ПГ АЭС. В качестве базовой модели в данном исследовании использовалась система уравнений сохранения, включая уравнения сохранения количества движения и массы для парокапельной смеси в допущениях модели гомогенного двухфазного потока (модель смешения). При проведении тестовых вычислительных экспериментов решалась нестационарная задача на установление. Объектом имитационного моделирования являлся трубный пучок теплообменника в контуре СПОТ ПГ. С целью сокращения числа расчетных ячеек, секции теплообменника представлялись в виде плоских поверхностей. При проведении вычислительных экспериментов получены характеристики структуры парокапельных потоков в каналах теплообменника СПОТ ПГ и, в частности, динамики образования пленки конденсата.

В рамках принятой модели смешения толщина приповерхностной пленки конденсата определяется величиной объемного содержания дисперсной фазы (конденсата). Соответственно, это позволяет определить значения локального коэффициента теплоотдачи по высоте трубного пучка. При пленочной конденсации насыщенного пара и ламинарном течении пленки местный коэффициент теплоотдачи может быть приближенно определен по формуле Нуссельта, т.е. считать, что при данных ограничениях пленка конденсата и пограничный слой совпадают. Вместе с тем, принятая формализация трубного пучка секции теплообменника СПОТ ПГ, позволяет использовать предложенную В.Г. Левичем [2] формулу для расчета локальной толщины ламинарного пограничного слоя при обтекании полубесконечной тонкой пластины при относительно малых числах Рейнольдса. Результаты расчета локальных значений приповерхностного слоя конденсата  $\delta_x$ , толщины пограничного слоя  $\delta_x^*$  и местного коэффициента теплоотда-

чи  $\alpha_x$  приведены в таблице 1. Дополнительно в таблице 1 представлены значения толщины пограничного слоя  $(\delta_{cm})^*_x$ , рассчитанные по формуле В.Г. Левича при локальных параметрах смеси.

**Таблица 1**

x, м	0,1	0,2	0,5	1	1,5	1,95
$\delta_x$ , мм	0,04	0,08	0,16	0,30	0,38	0,40
$\delta^*_x$ , мм	0,08	0,12	0,18	0,26	0,32	0,36
$(\delta_{cm})^*_x$ , мм	0,14	0,20	0,32	0,47	0,60	0,68
$\alpha_x$ , кВт/(м <sup>2</sup> ·°С)	13,9	6,9	3,5	1,8	1,4	1,38

Как видно из таблицы, имеется достаточно хорошее совпадение, как характера поведения, так и значений  $\delta_x$ ,  $\delta^*_x$  и  $\alpha_x$  вдоль оси теплообменника СПОТ ПГ. Имеющиеся разногласия в значениях  $\delta_x$  и  $\delta^*_x$  связаны с использованием в данной серии тестовых вычислительных экспериментов осредненной по длине теплообменного канала, скорости конденсации, что приводит к ее занижению и завышению, соответственно, на начальных и конечных участках теплообменника. При значительном превышении  $\delta^*_x$  над  $\delta_x$  использование формулы В.Г. Левича для определения пограничного слоя в рамках «двухслойной» модели двухфазного потока считаем неправомерным. Это ограничение не относится к гомогенной модели смешения. Вместе с тем, авторы считают, что для рассматриваемого случая поверхностного отвода тепловой энергии с образованием пленки конденсата, более оправданно использование формулы В.Г. Левича при параметрах дисперсной фазы и скорости набегающего потока на входе в каналы.

В заключение следует отметить, что разрабатываемый пространственный модельный аналог процессов тепломассопереноса в системах пассивного отвода тепла СПОТ ПГ и результаты данного исследования могут быть использованы для проведения анализа безопасности работы белорусской АЭС.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Андрижиевский А.А., Трифонов А.Г., Кулик Л.С. Моделирование структуры термоконвективных потоков в системе пассивного отвода тепла АЭС // Труды БГТУ. Химия и технология неорганич. в-в. 2016. № 3(185). С. 142-146.
2. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М.: Физматгиз, 1959. 700 с.

В.Б. Кунтыш, проф., д-р техн. наук;  
А.Б. Сухоцкий, доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ КОНТАКТНОЙ ПРОВОДИМОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕБРИСТОЙ ТРУБЫ АППАРАТОВ ВОЗДУШНОГО ОХЛАЖДЕНИЯ**

Основным сборочным элементом теплообменных секций аппаратов воздушного охлаждения (АВО), которые широко применяются в нефтегазовой, химической, пищевой промышленности, в калориферах и воздухонагревателях является биметаллическая ребристая труба (БРТ). Наибольшее внедрение получила труба с накатными спиральными алюминиевыми ребрами [1]. Для увеличения аппаратной тепловой мощности в неизменных габаритах разработана новая конструкция [2] БРТ. Предложенная БРТ одновременно интенсифицирует теплоотдачу охлаждаемого теплоносителя вследствие турбулизации пограничного слоя и тепловую проводимость контакта  $\alpha_k = 1/R_k$ , Вт/(м<sup>2</sup>·К), где  $R_k$  – термическое контактное сопротивление.

Ввиду отсутствия рекомендаций по назначению величины  $\alpha_k$  нами выполнено экспериментальное исследование по методике [1] отрезка БРТ длиной 440 мм, изготовленной на бывшем Таллинском машиностроительном заводе им. Лауристана. На несущей трубе из стали 20 диаметром 25 мм нанесена канавка шириной 1,25 мм и глубиной 0,85 мм. Затем накатано спиральное однозаходное ребро параметров  $d \times d_0 \times h \times s \times \Delta = 56,33 \times 25,87 \times 15,23 \times 2,58 \times 0,65$  мм. Коэффициент оребрения трубы  $\phi = 20$ .

Получено, что в диапазоне числа  $Re = (3-20) \cdot 10^3$ , который характерен для промышленных АВО, изменение тепловой проводимости контакта составило  $\alpha_k = 21300-7600$  Вт/(м<sup>2</sup>·К), которая в 3,73–1,37 раза превышает контактную проводимость гладкостенной БРТ. Значения  $\alpha_k$  превышают интенсивность теплоотдачи при вынужденной конвекции жидкостей и теплообмен в контактной зоне не является «запирающим» термическим сопротивлением.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Кунтыш В. Б., Кузнецов Н. М. Тепловой и аэродинамический расчеты оребренных теплообменников воздушного охлаждения. СПб.: Энергоатомиздат, 1992. 280 с.
2. Бунеев Б. Г., Юрова Т. Н., Тальвинг Т. А., Варма К. А., Кунтыш В. Б., Макуров Х. Т. А. с. 1016003 СССР. Способ производства биметаллических ребристых труб // Б. И., 1983. № 17. С. 36.

В.Б. Кунтыш, проф., д-р техн. наук;  
А.Б. Сухоцкий, доц., канд. техн. наук;  
С.О. Филатов, ассист., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

### **К ЗАДАЧЕ ВЫБОРА КОМПОНОВКИ РЕБРИСТОЙ ТРУБЫ В ПУЧКЕ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

В теплообменниках газ (пар) – жидкость (теплообменные секции аппаратов воздушного охлаждения [1], воздухо- и газоохладители турбогенераторов, холодильники компрессорных машин, экономайзеры котлов, калориферы) применяется шахматное расположение ребристой трубы, конструктивно представляющую круглую трубу со спиральными поперечными ребрами. Однако возможна и коридорная компоновка трубы в пучке, характеризующаяся до 2-х раз пониженным аэродинамическим сопротивлением и меньшим в 1,3–1,5 раза коэффициентом теплоотдачи. Исходя из этого применительно к теплообменным секциям АВО возникает предложение применения коридорной компоновки трубы.

Коэффициент оребрения  $\phi$  трубы промышленных теплообменников изменяется в широком интервале от 5 до 22. Большие значения  $\phi$  выбирают для жидкостей с интенсивной теплоотдачей.

Для обоснования выбора типа компоновки трубы в пучке нами применен метод сопоставления теплообменников по тепловой (энергетической) эффективности [2]. Компоновка повышенной тепловой эффективности обеспечивает тепловой поток в меньших габаритах при одинаковых затратах мощности на прокачку теплоносителя. Такое решение хорошо коррелируется с результатами технико-экономической оптимизации [1].

В результате исследования по экспериментальным данным Е. Н. Письменного, В. Ф. Юдина, В. Б. Кунтыша и Н. Н. Стенина, Н. Brauera получено, что тепловая эффективность шахматной компоновки трубы на 5–15% превышает этот показатель коридорной для указанного интервала коэффициента  $\phi$ .

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Основы расчета и проектирования теплообменников воздушного охлаждения: Справочник. Под общ. ред. В. Б. Кунтыша, А. Н. Бессонного. СПб.: Недра. 1996. 512 с.
2. Антуфьев В. М. Эффективность различных форм конвективных поверхностей нагрева. Л.: Энергия, 1966. 183 с.



С. О. Филатов, ассист., канд. техн. наук;  
В. В. Дударев, доц., канд. техн. наук;  
Т. Б. Карлович, ст. преп., канд. физ.-мат. наук;  
В. Б. Кунтыш, проф., д-р техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ ВНЕШНЕГО ЭКСПЛУАТАЦИОННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ НА ТЕПЛОПЕРЕДАЧУ ВОЗДУХООХЛАЖДАЕМЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

Одной из проблем эксплуатации воздухоохлаждаемых ребристых теплообменников является наличие на их поверхности нарастающего со временем слоя эксплуатационного загрязнения. Слой такого материала из-за его низкой теплопроводности [1] обладает значительным термическим сопротивлением, поэтому точный расчет теплопередачи воздухоохлаждаемых теплообменников невозможен без учета этого фактора. Определение термического сопротивления слоя внешнего эксплуатационного загрязнения затруднено тем, что характер его распределения по теплообменной поверхности неравномерен, так как максимальное заполнение межреберного пространства происходит в первую очередь у основания ребер, а остальная часть теплообменной поверхности остается незагрязненной или покрывается тонким (пленочным) слоем загрязнителя. Для учета этих особенностей разработана новая методика расчета коэффициента теплопередачи круглых ребристых труб, в которой по сравнению с аналогами предполагается, что толщина слоя загрязнения при длительной эксплуатации изменяется неравномерно. Методика разработана на основе принципа электротепловой аналогии с условным разделением теплового потока на две составляющие: через кольцевой слой загрязнения, прилегающий к основанию ребер, и через оставшуюся часть ребристой поверхности с тонким слоем. Особенностью методики также является то, что определение термического сопротивления слоя загрязнения базируется на решении двумерной задачи теплопроводности в кольцевом слое. С помощью разработанной методики проведено исследование влияния степени загрязнения на коэффициент теплопередачи с учетом интенсивности теплоотдачи воздуха, свойств и состава загрязнителя.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Исследование теплопроводности внешних загрязнителей теплообменных секций аппаратов воздушного охлаждения / В. Б. Кунтыш [и др.] // Химическая техника. – 2013. – № 11. – С. 40–43.

А.Б. Сухоцкий, доц., канд. техн. наук;  
Г.С. Сидорик, асп.;  
В. Н. Фарафонов, доц., канд. техн. наук;  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНО КОНВЕКТИВНОГО ТЕПЛООБМЕНА В ОДНОРЯДНОМ ОРЕБРЕННОМ ПУЧКЕ ВОЗДУХООХЛАЖДАЕМЫХ ТЕПЛООБМЕННИКОВ**

В Беларуси и странах СНГ из-за проблем ресурсо- и энергосбережения все больше внимания уделяют применимости аппаратов воздушного охлаждения, работающих в режиме свободной конвекции. Поэтому интерес к изучению свободноконвективной теплоотдачи в области технических и научных исследований повышается [1].

Из-за сложности процессов теплообмена при свободной конвекции во многих случаях, особенно на ребристых поверхностях, где наблюдается сопряженный теплообмен, т. е. равнозначность конвективной и лучистой составляющей, невозможно применение теоретических методов описания и расчета в виду их громоздкости и, недоверности, сложности и в некоторых случаях неосуществимости [2]. На разработанной экспериментальной установке [3] были проведены исследования свободно- и смешанноконвективного теплообмена для однорядного пучка из биметаллических ребристых труб с шагом 58 мм и 64 мм.

Получено, что в диапазоне числа  $Re = 140 - 700$ , коэффициент теплоотдачи составил  $\alpha_k = 1,2-4,5 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$ , который в 1,5–2 раза превышает коэффициент теплоотдачи при свободной конвекции.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Джалурия Й. Естественная конвекция: Тепло- и массообмен. Пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – 400 с.
2. Новожилова А. В. Анализ методик определения теплоотдачи воздуха на ребренных поверхностях нагрева при свободной конвекции // Проблемы теплоэнергетики Европейского севера: сб. науч. тр. – Архангельск: САФУ, 2010. – С. 88–97.
3. Сидорик Г. С. Экспериментальная установка для исследования свободноконвективного теплообмена ребристых труб воздухоохлаждаемых теплообменников // Журнал «Политехнический молодежный журнал» МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2016. – №2. С. 1–7.

Э.И. Левданский, проф., д-р. техн. наук;  
Д.И. Чиркун, ст. преп., канд. техн. наук; И.А. Левданский, асп.  
(БГТУ, г. Минск)

## **СПОСОБ УДАЛЕНИЯ СВОБОДНОЙ ВЛАГИ С ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИДИСПЕРСНЫХ ЧАСТИЦ**

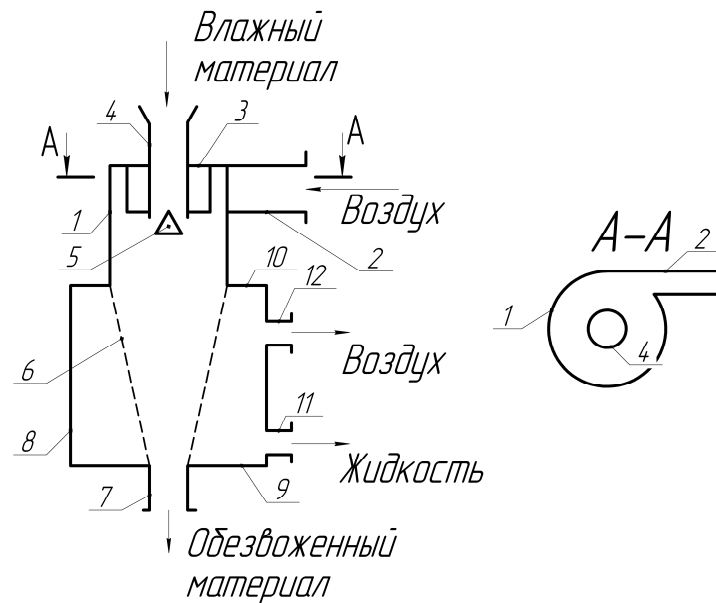
Известно, что в мире на сушку расходуется около 16% добываемых энергоресурсов. Эту цифру объясняет большое количество материала, подвергаемого процессу сушки, так как этот процесс нашел себе применение почти во всех отраслях народного хозяйства. Только высушиваемое зерно исчисляется миллионами тон ежегодно [1]. Очень большой расход энергоносителей наблюдается и в химической промышленности при сушке материалов.

В республике Беларусь лидером в химической отрасли по объему высушиваемого материала является ОАО «Беларуськалий», на этом предприятии ежегодно высушивается около 10 миллионов тон удобрений после флотационного обогащения калийной руды. Следовательно, различные идеи по снижению энергетических затрат на сушку материала для нашей страны является актуальными. В последние 20-30 лет опубликовано много статей, где авторы предлагают вместо сушки воздействовать на дисперсный материал высокоскоростным газовым потоком. Данная идея является рациональной так как влага, находящаяся на частицах дисперсного материала, обычно имеет с ним физико-механическую связь, а значит является свободной и при воздействии на частицу высокоскоростным газовым потоком будет срываться и уноситься вместе с ним. Однако ни в одной из статей не приведены пути решения двух основных проблем реализации этого способа на практике.

Проблема первая заключается в том, что проблематично создать большую разность скоростей между газом и частицами, достаточной для срыва влаги с их поверхности. Установлено, что разность скоростей должна быть не менее 20 м/с [2], поэтому решения данной проблемы до сих пор нет. Сущность второй проблемы заключается в том, что после срыва влаги с частицы, нужно обеспечить сепарацию жидкой и газообразной фазы. Сепарация осложняется высокой скоростью двухфазного потока и тем что после срыва с поверхности частиц влага имеет размеры от капель до мельчайших частиц жидкостного тумана.

После изучения литературы по двухфазным потокам типа газ - твердое и газ – жидкое [3], нами был предложен новый способ по удалению влаги с поверхности частиц дисперсного материала. Для реали-

зации данного способа изготовлен аппарат, представленный на рисунке 1.



**Рисунок 1 - Принципиальная схема аппарата**

Аппарат состоит из цилиндрической обечайки 1, к которой в верхней части крепится тангенциальный патрубок 2 подвода воздуха. Сверху цилиндрическая обечайка закрыта крышкой 3, по центру которой проходит патрубок 4 предназначенный для подачи влажного материала во внутрь аппарата. На выходе из патрубка 4 установлен конический отбойник 5, предназначенный для разбрасывания материала в стороны. К нижней части цилиндрической обечайки 1 крепится перфорированная коническая обечайка 6 сужающееся к низу и оканчивающееся разгрузочным патрубком 7. Для осаждения капель жидкости из воздуха служит камера, образованная обечайкой 8 с днищем 9 и крышкой 10. Удаление жидкости осуществляется через патрубок 11, а воздуха через патрубок 12.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дзядзио А. М. Пневматический транспорт на зерноперерабатывающих предприятиях / А.М. Дзядзио, А.С. Кемер. М. колос 1967 – 286с.
2. Бабуха Г. А. Взаимодействие частиц полидисперсного материала в двухфазных потоках/ Г.А. Бабуха, А.А. Шрайбер А.А. Киев Наукова думка 1972 – 176с.
3. Бусрайд Р. Течение газа со взвешенными частицами/ Р. Бусрайд М. Мир. 1974 – 326с.

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

## **АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИХ МЕРОПРИЯТИЙ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ**

В работе предлагается ряд мероприятий по сбережению электроэнергии на промышленных предприятиях.

Замена поршневого компрессора на винтовой. Приводом поршневого компрессора является синхронный электродвигатель с электромашинной системой возбуждения. Применение винтовых компрессоров позволяет уменьшить размеры, занимаемые компрессорной установкой, увеличить межсервисные интервалы, а также уменьшить энергозатраты на выработку сжатого воздуха. Экономия электроэнергии составит 30,6 тыс. кВт\*ч/год.

При применении механической системы перемешивания известкового молока в верхней части емкости устанавливается устройство для электропривода системы механического перемешивания. Электропривод состоит из электродвигателя и редуктора. Уменьшение расхода электроэнергии достигается за счет отказа от использования сжатого воздуха в данном процессе и применения менее энергоемкой системы механического перемешивания. Экономия электроэнергии составит 3,2 тыс. кВт\*ч/год.

Изменение режима работы транспортных систем. Для экономии электроэнергии в цехах промышленных производств во время перехода от одной смены к другой предлагается отключать транспортные системы и линии отбора передвигаемого материала. Экономия электроэнергии составит 13,7 тыс. кВт\*ч/год.

Оптимизация работы приводов технологического оборудования путем внедрения частотно-регулируемого электропривода вентилятора блока сушил с заменой двигателя 55 кВт на двигатель 30 кВт. Экономия электроэнергии составит 219,67 тыс. кВт\*ч/год.

Перечисленные мероприятия позволяют значительно сократить потребление электроэнергии и повысить экономическую эффективность технологических процессов на промышленных предприятиях при небольшом сроке окупаемости необходимых затрат.

## **СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛОАСОСНОЙ ТЕХНИКИ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

На сегодняшний день огромной проблемой для РБ является дефицит энергоресурсов. Поэтому любые решения, направленные на внедрение энергосберегающих мероприятий и энергоэффективных технологий, являются крайне актуальными. За последние 15 лет в РБ многое удалось сделать в этом направлении. Принятые соответствующие государственные программы и внедрение мероприятий по энергосбережению и оптимизации топливно-энергетического баланса позволили снизить энергоемкость ВВП (валового внутреннего продукта) более чем в 2,8 раза. Однако энергоемкость производств передовых экономически развитых государств на сегодняшний день имеет в 1,5- 2 раза более низкие значения.

На примере нефтехимического предприятия оценим потенциал и масштаб тепловых отходов низкопотенциального тепла в системе водооборота с использованием открытых градирен. Для охлаждения технологических потоков и оборудования, зачастую используется обратная вода. После охлаждения оборудования и потоков нагретая вода до 30...40 °С, подается в градирни, где за счет контакта с воздухом охлаждается на 10...15 °С. Несмотря на незначительное изменение температуры, из-за больших объемов циркулирующей воды, в атмосферу уносится значительное тепло.

Значительными источниками низкопотенциального тепла, обладают также и системы отопления жилищно-коммунального хозяйства (ЖКХ).

В общем случае подача тепла для жилого фонда осуществляется по системе теплоснабжения от ТЭЦ или котельных. Ввиду неэффективной работы многих отопительных систем «обратная» вода возвращается к ТЭЦ с температурами, выше установленных температурными графиками. В результате при транспортировке потери тепла достигают до 30 % при норме 5...10 %. Рекуперация тепла «обратной» теплофикационной воды перед отправкой на ТЭЦ могла бы повысить эффективность всей энергосистемы на 10...15 %.

Таким образом, анализ объемов теряемого низкопотенциального тепла, как в системе ЖКХ, так и промышленных предприятиях показывает огромный потенциал и перспективу применения технологий утилизации низкопотенциального тепла.

Наиболее распространённым решением рекуперации низкопотенциального тепла на сегодняшний день является тепловой насос.

В Республике Беларуси уже существует опыт использования промышленных тепловых насосов. В 2011 году введена в опытную эксплуатацию геотермальная станция мощностью 1 МВт на территории тепличного комплекса «Берестье» Брестского района.

Кроме того, в Республике Беларусь развивается разработка и производство отечественных тепловых насосов мощности до 100 кВт. Подобные парокомпрессионные тепловые насосы создаются на базе поршневых и винтовых компрессоров в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова.

Однако общим сдерживающим фактором широкого применения тепловых насосов на промышленных предприятиях является то, что в качестве рабочих тел используются опасные вещества, такие как аммиак, фреоны, смеси углеводородов.

Для осуществления процессов в трансформаторах тепла рабочие тела должны обладать необходимыми термодинамическими и физико-химическими свойствами: низкой температурой испарения; невысоким давлением конденсации; высокой теплотой парообразования и высоким значением показателя политропы ( $K = 1,3 \dots 1,4$ ).

Альтернативным рабочим телом может рассматриваться паровоздушная смесь. При определенных условиях, возможно получить интенсивное парообразование воды. Кроме того, у воды одно из самых больших значений теплоты парообразования, и при определенных соотношениях показатель политропы паровоздушной смеси может быть равным  $1,5 \dots 1,7$ .

Под руководством профессора Г.Н. Абаева в УО «ПГУ» была разработана пилотная установка теплового насоса мощностью 25 кВт и эффективностью не менее 3-х, основными узлами которой являлись ротационно-пластинчатый вакуум-компрессор и струйный аппарат, а рабочим телом является паровоздушная смесь.

Применение модели теплового насоса предложено в системе охлаждения насосно-компрессорного оборудования для понижения температуры оборотной воды и выработки горячей воды на установке каталитического риформинга.

И также предложена принципиальная схема применения теплового насоса в ЖКХ для рекуперации тепла оборотной теплофикационной воды, идущей от жилых домов обратно к ТЭЦ.

УДК 502.174.1

Е. В. Опимах, ассист.; А. Э. Левданский, доц., д-р. техн. наук,  
(БГТУ, г. Минск)

## **ФЛОТАЦИОННОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ**

В настоящее время основное количество полимерных отходов подвергается захоронению и затоплению, что является недопустимым, поскольку ценное полимерное сырье удаляется из обращения, а огромные территории становятся непригодными для рационального использования. Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы – наиболее рациональное направление переработки полимерных материалов. Однако не все направления использования вторичного полимерного сырья одинаково перспективны. Сжигание отходов с целью получения энергии также приводит к потере ценного химического сырья, загрязнению окружающей среды вредными выбросами. Способы термического разложения имеют низкую рентабельность, поскольку общая стоимость переработки включает в себя стоимость затраченной энергии, химических реагентов и катализаторов, пред- и постпроцессинговой обработки. Механическая переработка отходов полимерных материалов наиболее выгодна с технической, экономической и экологической точки зрения. Однако из образующихся полимерных отходов механической переработке подвергается только незначительная их часть, из-за того, что пластмассы, входящие в состав мусора часто несовместимы. Полимерные примеси приводят к ухудшению внешнего вида деталей, получаемых из отходов, снижению качества поверхности и физико-механических показателей. Поэтому требуется их постадийное разделение. Из проведенного анализа методов сортировки использованных пластмасс установлено, что ни один метод не может удовлетворить требованиям по всем критериям. Перспективными процессами разделения являются флотационные на основе различной смачиваемости, поскольку просты аппаратно и надежны. Процесс флотации близок к процессу седиментации, который широко используется в нашей республике и в мире. Но флотационный процесс может позволить осуществлять разделение пластмасс с довольно близкими или равными плотностями. Для этого необходимо наличие поверхностно-активных веществ и пузырьков газа в рабочем объеме аппарата. Внедрение флотационного процесса при переработке пластмассовых отходов может позволить снизить затраты ручного труда на этапе постадийного разделения полимерных материалов.



## СРАВНЕНИЕ РАСЧЕТОВ СРЕДНЕЙ ДВИЖУЩЕЙ СИЛЫ МАССОПЕРЕДАЧИ РАЗЛИЧНЫМИ МЕТОДАМИ ПРИ АБСОРБЦИИ

Технологический расчет абсорбционных аппаратов колонного типа (насадочных и тарельчатых) включает определение их высоты контактной части, что в свою очередь требует нахождения величины средней движущей силы массопередачи по газовой фазе  $\Delta y_{\text{cp}}$ .

Точные расчеты  $\Delta y_{\text{cp}}$ , кмоль/кмоль, проводят по зависимости

$$\Delta y_{\text{cp}} = \frac{y_{\text{н}} - y_{\text{к}}}{S_y},$$

где  $y_{\text{н}}$  и  $y_{\text{к}}$  – начальная и конечная молярная доля абсорбата в газовой смеси, кмоль/кмоль;  $S_y = \int_{y_{\text{к}}}^{y_{\text{н}}} \frac{dy}{y - y^*}$ ;  $y$  и  $y^*$  – рабочая и равновесная молярная доля абсорбата в газовой смеси, кмоль/кмоль.

При нелинейном виде хотя бы одной из функций, описывающих равновесную  $y^* = f(x)$  и рабочую  $y = f(x)$  линии процесса абсорбции, аналитический расчет значения интеграла  $S_y$  в формуле, затруднен или вообще невозможен. В таком случае значение  $S_y$  определяют методом графического интегрирования [1,2]. Этот метод является наиболее точным, но и трудоемким, с большим количеством графических построений и вычислений. Поэтому было предложено ряд упрощенных методик определения  $\Delta y_{\text{cp}}$ .

Наиболее упоминаемым и рекомендуемым в большинстве учебных пособий и монографий является метод осреднения концевых движущих сил  $\Delta y_{\text{н}}$  и  $\Delta y_{\text{к}}$  [1,2]. Причем способ осреднения (арифметический или логарифмический) выбирается в зависимости от величины их отношения  $\Delta y_{\text{н}}/\Delta y_{\text{к}}$ . Однако в случае абсорбции хорошо растворимых газов, может наблюдаться существенная кривизна рабочей и равновесной линий внутри интервала изменения концентрации от  $y_{\text{н}}$  до  $y_{\text{к}}$ . Следовательно, отношение  $\Delta y_{\text{н}}/\Delta y_{\text{к}}$  не может служить точным критерием оценки выбора метода осреднения, а применение метода может привести к большой погрешности определения  $\Delta y_{\text{cp}}$ .

В отдельных монографиях упоминается метод Симпсона [3], согласно которому расчет  $\Delta u_{\text{cp}}$  ведут не только с использованием  $\Delta u_{\text{н}}$  и  $\Delta u_{\text{к}}$ , но и с учетом промежуточных значений движущих сил  $\Delta u_i$  в диапазоне от  $u_{\text{к}}$  до  $u_{\text{н}}$ . Для этого рабочую линию разбивают на несколько одинаковых по длине участков и находят  $\Delta u_i$  на стыках между ними.

С целью уточнения алгоритма выбора метода вычисления средней движущей силы нами были проведены сравнительные расчеты  $\Delta u_{\text{cp}}$  различными методами при переменных значениях коэффициента распределения  $m$  в уравнении равновесной линии ( $0,05 < m < 20$ ) и отношениях конечных движущих сил  $\Delta u_{\text{н}}/\Delta u_{\text{к}}$ . Расчеты проводились среднеарифметическим и среднелогарифмическим методами осреднения конечных движущих сил, а также методом Симпсона с делением рабочей линии на 2 и 4 участка. Полученные результаты сравнивались с величиной  $\Delta u_{\text{cp}}$  определенной методом графического интегрирования.

Анализ полученных результатов позволил сформулировать следующие рекомендации:

1) в случае абсорбции средне и плохо растворимых газов ( $m > 1$ ) можно использовать наименее трудоемкий метод осреднения конечных движущих сил  $\Delta u_{\text{н}}$  и  $\Delta u_{\text{к}}$ ;

2) если поглощается хорошо растворимый газ ( $m < 1$ ) следует применять метод Симпсона с делением рабочей линии на 2 участка.

3) при необходимости проведения расчетов с минимальной погрешностью трудоемкий метод графического интегрирования можно заменить менее трудоемким, но обеспечивающим высокую точность ( $\pm 5\%$ ) методом Симпсона с делением рабочей линии на 4 участка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г.Касаткин. – М.: Альянс, 2004. – 751 с.

2. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: Учебник: В 2 кн./ В.Г. Айнштейн, М.К. Захаров, Г.А. Носов и др.; Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Логос; Высшая школа, 2002. Кн. 1. 912 с.

3. Рамм, В. М. Абсорбция газов / В. М. Рамм.– Изд. 2-е, доп. и перераб.– М.: Химия, 1976. – 656 с.

Д. Г. Калишук, доц., канд. техн. наук;  
Н. П. Саевич, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### ОСОБЕННОСТИ РАСЧЕТОВ КОЛОННЫХ АППАРАТОВ ПРИ БОЛЬШИХ РАСХОДАХ ГАЗА (ПАРА)

Расчетный диаметр массообменной колонны  $D_p$ , м, определяется по зависимости:

$$D_p = \sqrt{\frac{4V_y}{\pi w_p}}, \quad (1)$$

где  $V_y$  – объемный расход газа (пара) через колонну при рабочих температуре и давлении, м<sup>3</sup>/с;  $w_p$  – расчетная фиктивная рабочая скорость газа (пара) в колонне, м/с.

Для стандартизованных насадочных колонн с нерегулярной насадкой диаметр  $D_n \leq 2,8$  м. При этом максимальная пропускная способность насадочной колонны по газу (пару)  $V_{y.\max}$ , м<sup>3</sup>/с, составляет:

$$V_{y.\max} = 1,96\pi w_p. \quad (2)$$

При  $D_p > 2,8$  м расчетное число параллельно установленных колонных насадочных аппаратов  $N_p$ , штук, определяют по зависимости:

$$N_p = 0,128D_p^2. \quad (3)$$

Для стандартизованных тарельчатых колонн диаметр  $D_m \leq 3,6$  м. В таком случае максимальная пропускная способность тарельчатой колонны по газу (пару)  $V_{y.\max}$ , м<sup>3</sup>/с, составляет:

$$V_{y.\max} = 3,24\pi w_p. \quad (4)$$

Для тарельчатых аппаратов при  $D_p > 3,6$  м расчетное число параллельно установленных таких аппаратов вычисляют по приведенной ниже формуле:

$$N_p = 0,077D_p^2. \quad (5)$$

Действительное число параллельно установленных колонных аппаратов  $N_o$ , штук, принимается путем округления до целого в большую сторону величины  $N_p$ . Расчетный диаметр параллельно установленного колонного аппарата  $D_{p.n}$ , м, определяют по формуле:

$$D_{p.n} = \frac{D_p}{\sqrt{N_d}}. \quad (6)$$

ОСТ 26-01-125-81 содержит информацию об области устойчивой работы колонных аппаратов с различными типами тарелок. Максимальная удельная пропускная способность тарелок характеризуется максимально допустимым значением фактора газовой нагрузки  $F_s$ , Па<sup>0,5</sup>. Этот фактор вычисляется по формуле:

$$F_s = w_y \sqrt{\rho_y}, \quad (7)$$

где  $w_y$  – фиктивная скорость газа (пара) в колонне, м/с;  $\rho_y$  – плотность газа (пара) в колонне, кг/м<sup>3</sup>.

Параметр, который характеризует нагрузку по газу (пару) для колонны в целом, обозначим  $F_v$ , кг<sup>0,5</sup>·м<sup>1,5</sup>/с. Он вычисляется:

$$F_v = SF_s = \frac{\pi D^2}{4} F_s = V_y \sqrt{\rho_y} \quad (8)$$

где  $S$  – площадь поперечного сечения колонны, м<sup>2</sup>.

При максимальном диаметре стандартизированной тарельчатой колонны площадь ее поперечного сечения составляет 10,18 м<sup>2</sup>. Для колонн, оснащенных различными типами тарелок, максимальные значения  $F_{v.max}$  и объемного расхода газа  $V_{y.max}$  приведены в таблице.

**Таблица – Максимальные нагрузочные параметры стандартных тарельчатых колонн**

Тип тарелки	$F_s$ , Па <sup>0,5</sup> , не более	$F_{v.max}$ , кг <sup>0,5</sup> ·м <sup>1,5</sup> /с	$V_{y.max}$ , м <sup>3</sup> /с
Ситчато-клапанная и клапанная	2,5	25	$\frac{25}{\sqrt{\rho_y}}$
Ситчатая	1,7	17	$\frac{17}{\sqrt{\rho_y}}$
Колпачковая	1,5	15	$\frac{15}{\sqrt{\rho_y}}$

П.Е. Вайтехович, проф., д-р техн. наук;  
П.С. Гребенчук, ст. преп., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ ЧАСТИЦ МАТЕРИАЛА ПО ПОВЕРХНОСТИ ЛОПАСТЕЙ УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Основным элементом ударно-центробежных мельниц является ротор-ускоритель. Его геометрия существенно влияет на характер движения измельчаемого материала, а, следовательно, и на скорость ударного разрушения. Эти параметры проще всего менять изменением формы разгонных лопастей. Наиболее широко распространены измельчители с прямолинейными лопастями, расположенными под различными углами к радиусу, а также криволинейными, например, в виде логарифмической спирали. Для изучения движения частиц материала в этих роторах целесообразно использовать математическое моделирование.

Для описания движения материала в роторе центробежно-ударной дробилки были составлены дифференциальные уравнения движения одиночной частицы в полярной системе координат для трех вариантов ротора с прямолинейными и одного – с криволинейными разгонными лопастями. Решение этих уравнений численными методами позволило определить полную скорость движения частицы на выходе с ротора-ускорителя и угол отрыва, что дало возможность получить следующие практические результаты:

- определить требуемые скорости вращения ротора для измельчения различных материалов;
- оценить влияние формы профиля разгонных лопастей на скорость и направление движения частиц после схода с ротора;
- с учетом направления и величины вектора полной скорости оценить разрушающую способность ударного воздействия и внести коррективы в конструктивное исполнение ротора статора дробилки.

#### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Товаров, В.В. Исследование вылета частиц из лопастных роторов центробежных измельчающих машин / В.В. Товаров, Г.Н. Оскаленко. – Труды ин-та Гипроцемент, вып. XXIV, Госстройиздат, 1962. – С. 64 – 91.
2. Вайтехович, П.Е. Модель движения материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки / П.Е. Вайтехович, П.С. Гребенчук, А.В. Таболич // Труды БГТУ. 2014. №3: Химия и технология неорган. в-в. – С. 102–104.

П. Е. Вайтехович, проф., д-р техн. наук;  
Д.Н. Боровский, ассист., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **УДАРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ИЗМЕЛЬЧАЕМОГО МАТЕРИАЛА С ЛОПАСТЯМИ РОТОРА-УСКОРИТЕЛЯ**

Одним из элементов ударно-центробежных мельниц, подвергающихся интенсивному абразивному износу, являются лопасти ротора-ускорителя. Наиболее полной и адекватной для определения абразивного износа считается аналитическая модель Бекмана-Гоцмана, которая апробирована на многих объектах и показала хорошую сходимость с экспериментальными данными. Однако для каждого конкретного случая в этой модели требуется определять скорость соударения и угол атаки абразивных частиц на изнашиваемую поверхность.

Целью данной работы является определение скорости перемещения частиц в межлопастном пространстве ротора-ускорителя на основе решения дифференциальных уравнений их относительного движения. Уравнения составлены в полярной системе координат, что дает возможность кроме скорости в момент соприкосновения определить еще и радиус соударения частицы с лопастью ротора, и угол атаки. Уравнения с определенными граничными условиями решались для трех схем установки лопастей: радиально, тангенциально по ходу вращения и против вращения ротора.

Частота вращения ротора при этом варьировалась в диапазоне 1500 – 4500 об/мин при его диаметре – 460 мм. Расчеты проводились для трех начальных положений частиц, которые задавались при помощи угла поворота ( $\alpha = 30 - 150^\circ$ ) и радиуса ( $r = 0,23$  м).

В результате расчета определены все три указанные выше параметра для трех положений частицы на роторе. Для радиальных и тангенциально установленных по ходу вращения лопастей эти параметры близки по значению. Скорость соударения в зависимости от начального положения частицы для этих двух схем установки лопастей составляет 8 – 125 м/с, радиус 170 – 190 мм.

Для тангенциальной установки против вращения соударение наблюдается до угла  $\alpha = 100^\circ$ . При большем угле  $\alpha$  частица вылетает без контакта с лопастью. Ее максимальная скорость при этом в зависимости от частоты вращения ротора составляет 62 – 187 м/с.

## **АБРАЗИВНЫЙ ИЗНОС ЛОПАСТЕЙ РОТОРА–УСКОРИТЕЛЯ УДАРНО–ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Проведен анализ моделей абразивного износа рабочих органов измельчающих машин. Установлено, что наиболее адекватной является модель Бекмана-Гоцмана. Она используется для расчета абразивного износа измельчителей ударного действия, вентиляторов и других машин.

В работе предпринята попытка определения абразивного износа лопастей ротора ударно-центробежных мельниц с использованием указанной выше модели. Определяющими и необходимыми параметрами для реализации этой модели являются скорость абразивных частиц в момент удара и угол атаки. Эти параметры были найдены при решении дифференциальных уравнений движения измельчаемых частиц в межлопастном пространстве. В результате для трех схем установки лопастей (радиальных, тангенциальных, повернутых по ходу вращения и против хода вращения ротора), в диапазоне изменения угловых скоростей 150 – 450 рад/с определены скорости удара и угол атаки. Ещё одним важным параметром, рассчитанным при решении дифференциальных уравнений, является радиус, на котором происходит соприкосновение частиц с лопастью. При использовании скорости и угла атаки определен абразивный износ лопасти при разных угловых скоростях. Сравнение расчетных и экспериментальных данных показало, что расчетные значения примерно в три раза меньше. Указанный факт можно объяснить тем, что после соприкосновения с лопастью частицы продолжают двигаться вдоль их поверхности, продолжая абразивный износ.

Для определения износа при истирании использована модель процесса шлифования, основанная на изучении движения одиночной абразивной частицы. Частица заглубляется в поверхность металла и снимает своеобразную стружку с нее. Сила давления частицы определялась на основе анализа силовой схемы. Она зависит от кориолисовой и центробежной инерционных сил. Заглубление частицы в поверхность металла определялось по теории Герца. Скорость перемещения частиц рассчитывалась с использованием дифференциальных уравнений движения вдоль поверхности лопасти. В результате расчетов установлено, что абразивный износ при истирании значительно выше, чем при ударе. Суммарный износ, рассчитанный по двум моделям, близок к экспериментальному.

## **О ДВИЖЕНИИ СРЕДЫ МЕЖДУ ЛОПАСТЯМИ РАДИАЛЬНОЙ ТУРБИНЫ ПРИ ТАНГЕНЦИАЛЬНОМ ВВОДЕ СРЕДЫ**

Рассмотрено воздействие потока среды на начальный участок каждой лопасти, наклоненной под углом  $\beta$  к направлению, обратному ее окружной скорости. Лопасть изогнута по логарифмической спирали и угол ее наклона не меняется по радиусу.

При тангенциальном вводе рабочей среды направление потока и окружной скорости радиальной турбины совпадают. Под воздействием среды появляется реакция лопасти, перпендикулярная плоскости начального ее участка, которую можно разделить на две составляющие, одна из которых направлена тангенциально, другая – радиально. Возникающая реакция лопасти и ее составляющие уравниваются соответствующими силами воздействия среды, равными по величине и противоположными по направлению. В итоге турбина вращается вокруг своей оси с постоянной угловой скоростью.

Потенциальная энергия давления рабочей среды расходуется на преодоление сопротивления лопасти. В тангенциальном направлении энергия среды расходуется на вращение турбины, в радиальном – на изменение направления движения потока. В результате вектор скорости среды изменяется и на следующий участок лопасти среда воздействует под некоторым углом  $\gamma$  к направлению, обратному ее окружной скорости. Величина угла  $\gamma$  становится отличной от нуля и определяется по формуле

$$\gamma = \arctg(\sin\beta \cos\beta).$$

В дальнейшем, по мере движения среды вдоль лопасти угол  $\gamma$  еще больше увеличивается и становится равным углу  $\beta$ , когда среда выходит из межлопастного пространства параллельно плоскости лопасти.

В результате анализа сил, возникающих в турбине, выведены зависимости для расчета скоростей движения среды на начальном участке межлопастного пространства под воздействием рабочей среды и центробежной силы, а также давлений, создаваемых потоком среды и центробежной силой. Полученные уравнения могут быть использованы для радиальных турбин с короткими лопастями или со сравнительно малым количеством лопастей.

На основе выведенных формул построены соответствующие графические зависимости.



## **МОДЕЛИРОВАНИЕ ДВИЖЕНИЯ МАТЕРИАЛА ПО СЕПАРАЦИОННОМУ УСТРОЙСТВУ СРЕДНЕХОДНОЙ МЕЛЬНИЦЫ**

Целью работы являлось математическое описание движения материала по запатентованному сепарационному устройству для получения траекторий его движения, установления параметров, влияющих на разделение продукта и в конечном итоге оптимизации конструктивных параметров предложенного устройства. Движение материала по сепарационному устройству рассмотрено как движение одиночной частицы под воздействием сил аэродинамического сопротивления воздуха, тяжести и трения. Для определения составляющих полной скорости движения газового потока были проведены исследования аэродинамики сепарационной зоны валковой среднеходной мельницы с помощью компьютерного моделирования. Обработка полученных данных дала возможность составить экспериментально-аналитическую модель, характеризующую изменение составляющих скорости газа по сечению и высоте сепарационного пространства мельницы. Апробация разработанной математической модели проводилась при расчете траектории движения материала и его полной скорости при различных скоростях воздушного потока на полное сечение мельницы. Анализируя полученные траектории можно отметить, что при движении частиц материала в закрученном воздушном потоке они практически целиком описывают контур сепарационного устройства, что свидетельствует о нормальной работе предложенного устройства, а также о возможности регулировки гранулометрического состава готового продукта изменением скорости движения воздушного потока. Разработанная модель движения измельченного материала по криволинейной поверхности позволяет получить траектории движения измельченных частиц различного размера, установить оптимальный диапазон скорости несущего потока для уноса в классификатор только мелких частиц и возврата крупных на домол. Она может быть использована на стадии проектирования и конструкционного исполнения гравитационного сепарационного пространства среднеходных мельниц для повышения эффективности ее работы, снижения нагрузки на воздушный классификатор и уменьшения «провала» материала.

### САМОФУТЕРОВКА ЛОПАСТЕЙ В УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЕ

В ударно-центробежных мельницах основным рабочим органом является ускоритель, представляющий собой два диска, между которыми закреплены лопасти с некоторой формой контактной поверхности.

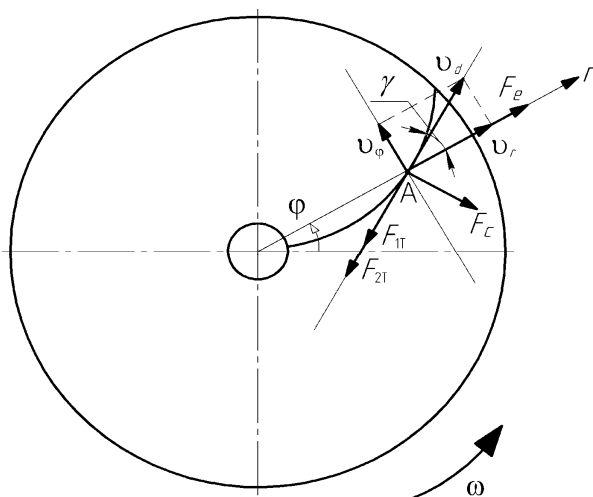


Рисунок 1 – Схема движения

На срок службы последних оказывает сильное влияние абразивность измельчаемого материала, скорость вращения и геометрические параметры лопастей. Одним из способов повышения их износоустойчивости является использование самофутеровки. Для определения условий, при которых возможно это явление, было рассмотрено движение по поверхности лопасти, выполненной в форме логарифмической спирали, частицы измельчаемого материала (т. А).

На нее действуют переносная  $F_e$  и кориолисова  $F_c$  силы инерции, силы трения о диск  $F_{1T}$  и лопасть  $F_{2T}$  (рисунок 1) [1].

Уравнение относительного движения частицы измельчаемого материала по поверхности лопасти имеет вид:

$$m\vec{a}_d = \vec{F}_{1T} + \vec{F}_{2T} + \vec{F}_e + \vec{F}_c. \quad (1)$$

Условия «залегания» (неподвижного расположения) частицы материала на лопасти, при которых обеспечивается принцип самофутеровки, можно записать следующим образом:

$$\vec{F}_{1T} + \vec{F}_{2T} \geq \vec{F}_e + \vec{F}_c. \quad (2)$$

Спроецировав все силы выражения (2) на направление движения  $r$  частицы материала по лопасти (см. рисунок 1) получим:

$$F_{1T} + F_{2T} \geq F_e \cos \gamma. \quad (3)$$

Наихудшим условием для залегания частицы материала на поверхности лопасти является отсутствие контакта с диском ( $F_{1T} = 0$ ). Т. е. формула (3) может быть записана следующим образом:

$$F_{2T} = fN = f(F_c + F_e \sin \gamma) = f(2m\omega v_d + m\omega^2 r \sin \gamma) \geq F_e \cos \gamma = m\omega^2 r \cos \gamma, \quad (4)$$

где  $f$  – коэффициент трения частицы по поверхности лопасти;  $N$  – нормальная реакция связи, Н;  $m$  – масса частицы материала, кг;  $\omega$  – угловая скорость ускорителя, рад/с;  $v_d$  – относительная скорость движения частицы, м/с;  $r$  – текущий радиус частицы на лопасти, м.

Синус и косинус угла  $\gamma$  можно рассчитать по формулам:

$$\sin \gamma = \frac{v_\phi}{v_d} = \frac{r\dot{\phi}}{\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2}}; \quad \cos \gamma = \frac{v_r}{v_d} = \frac{\dot{r}}{\sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\phi})^2}}. \quad (5)$$

где  $v_\phi$  и  $v_r$  – соответственно окружная и радиальная составляющие относительной скорости движения частицы по поверхности лопасти, м/с.

Лопастей ускорителя ударно-центробежной мельницы рекомендуется выполнять в виде логарифмической спирали, которая в полярной системе координат описывается следующими уравнениями:

$$r = a^\phi; \quad \phi = \log_a r; \quad \dot{\phi} = \frac{\dot{r}}{r \ln a}; \quad r\dot{\phi} = \frac{\dot{r}}{\ln a}, \quad (6)$$

где  $a$  – параметр кривизны логарифмической спирали.

С учетом формул (5) и (6) условие (4) было преобразовано к виду:

$$\dot{r} \geq \frac{\omega r \ln a (\ln a - f)}{2f (\ln^2 a + 1)}. \quad (7)$$

Результаты расчетов по выражению (7) показали, что «граничная» скорость  $v_r$ , при которой начинается эффект самофутеровки, возрастает при повышении  $a$  и/или  $\omega$ . Причем после образования на лопастях ускорителя первого защитного слоя из частиц материала дальнейшее залегание последних способно осуществляться при угловых скоростях примерно в 3...3,5 раза меньших, чем граничная. Таким образом, полученные результаты позволяют утверждать, что при неправильном подборе конструктивных и технологических параметров ударно-центробежной мельницы ее эксплуатация может осуществляться в неэффективном режиме работы, когда движение частиц вдоль лопастей будет сильно затруднено. Однако использование предложенной методики расчета самофутеровки лопастей позволяет правильно выбрать кинематические характеристики и геометрические размеры помольного агрегата.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Вайтехович П.Е., Гребенчук П.С., Таболич А.В. Модель движения материала в роторе-ускорителе центробежно-ударной дробилки // Труды БГТУ, № 3 (167). Химия и технология неорганических веществ. – 2014. – С. 102–104.

П.Е. Вайтехович, проф., д-р техн. наук;  
Г.М. Хвесько, доц., к-т техн. наук;  
Е.О. Ильяшенко, асп. (БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ФРИКЦИОННОГО ПРИВОДА ПЛАНЕТАРНЫХ МЕЛЬНИЦ**

Для небольших планетарных машин лабораторного типа и для агрегатов, применяемых в малотоннажных производствах целесообразно применение фрикционного привода. Применение этой передачи обусловлено малыми габаритами, простотой обслуживания, дешевизной и, что важно, возможностью легкой регулировки передаточного числа механизма, а, соответственно, и соотношения частот вращения барабанов и водила. Однако фрикционная передача обладает одним основным недостатком – возможностью относительного проскальзывания колес фрикционной пары. Поэтому суть расчета этой передачи сводится к определению силы контактного давления между колесами фрикционной пары, обеспечивающей работу баз проскальзывания.

Для определения этого усилия найдены осевые моменты инерции барабана и загрузки, составлено дифференциальное уравнение движения барабана. Далее были вычислены зависимости осевого усилия от угла поворота водила, углового ускорения при пуске агрегата и степени загрузки помольного барабана.

По полученной зависимости осевого усилия от угла поворота водила можно сказать, что его изменение происходит по синусоидальному закону, что характерно для данного агрегата. Кроме того, на углах поворота водила от 200 до 340 градусов наблюдается выход величины осевого усилия в зону отрицательных значений, что свидетельствует о необходимости искусственной компенсации оного с помощью применения дополнительных устройств для увеличения давления между элементами фрикционной пары.

По прочим полученным зависимостям можно сказать, что при возрастании углового ускорения осевое усилие линейно увеличивается, а при увеличении коэффициента загрузки помольного барабана или увеличении передаточного числа фрикционной пары нелинейно снижается.

Данную методику расчета можно рекомендовать для использования при проектировании и эксплуатации агрегатов планетарного типа с фрикционным приводом.

## **РАЗДЕЛЕНИЕ МАТЕРИАЛОВ В СЕПАРАТОРЕ ГОРИЗОНТАЛЬНОЙ ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ С МЕШАЛКОЙ**

Современные конструкции шаровых мельниц с мешалками, работающие в непрерывном режиме или в замкнутом цикле, все чаще стали оснащаться динамическим сепаратором. Он служит не только для отделения частиц материала требуемой фракции, а также препятствует прохождению помольных шариков и крупных частиц к сетчатому фильтру, что значительно снижает нагрузку на него.

Для расчета границы разделения в динамическом сепараторе, требуется определить радиальную скорость, с которой должна двигаться частица материала, чтобы пройти сквозь пальцы сепаратора, и ее диаметр.

Необходимая радиальная скорость была рассчитана путем сравнения времени, за которое палец сепаратора пройдет отрезок равный межпальцевому расстоянию, и времени, за которое частица материала пройдет расстояние, равное половине диаметра пальца.

Определить экспериментально значение радиальной скорости частиц материала при подлете к сепаратору в горизонтальной шаровой мельнице с мешалкой, является весьма затруднительно. Поэтому было смоделировано движение загрузки при помощи комплекса программ компьютерного моделирования Ansys Fluent.

Сравнение силы гидродинамического воздействия на частичку материала с центробежной позволило получить формулу для определения диаметра частиц, которые пройдут через сепаратор. Однако для расчета по этой формуле необходимо знать значение окружной скорости частиц. Ее среднее значение, как и в случае с радиальной, также определялось при помощи Ansys Fluent.

В результате подстановки значений радиальной и окружной скорости вблизи ротора, был получен максимальный размер частиц, проходящий сквозь сепаратор, который составил 200 мкм.

Для проверки адекватности полученных формул были проведены экспериментальные исследования на шаровой мельнице с мешалкой с такими же конструктивными и технологическими параметрами, которые были заложены при моделировании. На полученных после проведения экспериментов характеристиках крупности распределения размеров частиц отчетливо видно, что диаметр частиц, прошедших через сепаратор не превышает рассчитанных.

## **РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ СТАТИЧЕСКОГО СВЕРХКАВИТАТОРА**

Когда жидкость подвергается давлению ниже порогового, нарушается сплошность потока, и образуются фазовые пустоты (каверны). Кроме гидродинамической кавитации, возникающей либо при обтекании твердых тел жидкостью, либо при движении тел в жидкости, и ультразвуковой, появляющейся под действием ультразвука разной природы, в недавнее время обнаружены и другие способы создания кавитации: оптический (достигается фокусировкой интенсивного лазерного импульса в жидкости), электрический.

Объектом наших исследований являются статические сверхкавитаторы (СК-аппараты), которые положительно зарекомендовали себя при интенсификации многих технологических процессов.

Первая часть исследований была направлена на выявление степени сходимости программного моделирования с полученными нами ранее экспериментальными и теоретическими данными.

В современной науке для решения задач прикладной математики формулируется математическая модель в терминах интегральных и дифференциальных уравнений функций непрерывного аргумента. Далее, после соответствующих преобразований осуществляется переход к системе алгебраических уравнений, для решения которой с определённой точностью составляется вычислительный алгоритм, который реализуется при помощи современных ПО и ПК. Таким образом, была построена 3D модель реально существующего СК-аппарата и смоделирована гидродинамика процесса, показавшая достаточно хорошую сходимость с предыдущими результатами.

Затем была разработана новая конструкция СК-аппарата, позволяющая вводить дисперсную фазу непосредственно в обтекатель, за которым образуется сверхкаверна, без дополнительных энергозатрат. Однако в этом случае, кроме минимального, но неизбежного усложнения конструкции, задача трехмерного моделирования сверхкавитационных течений усложняется переходом к трехфазному потоку (жидкость1-газ-жидкость2). Эта задача была успешно решена, показана работоспособность предложенной конструкции и в дальнейшем планируется продолжить ее экспериментальные исследования.

## ИССЛЕДОВАНИЕ БЕСХРОМОВОЙ ПАССИВАЦИИ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ

В течение многих лет хромирование использовалось для пассивации металлических поверхностей с целью повышения их коррозионной стойкости. Свойства пассивных пленок и механизмы хромирования оцинкованной стали были тщательно изучены разными авторами. Но, из-за токсичности соединений Cr (VI) Европейский союз в 2000 году запретил их использование для обработки деталей, используемых в автомобильной промышленности. Поэтому, для защиты цинка, кадмия и сплавов на их основе были разработаны конверсионные покрытия на основе соединений Cr (III). Однако в большинстве случаев хромитные пленки не обладают требуемой защитной способностью и дополнительно обрабатываются в растворах уплотнения. В связи с этим большинство проводимых исследований по разработке защитных конверсионных покрытий направлено на получение альтернативных покрытий, полностью свободных от хрома.

Целью работы является получение на цинке конверсионных покрытий на основе соединений молибдена и ванадия и исследование их защитной способности и коррозионной стойкости в 3 % растворе NaCl.

Электроосаждение цинка проводили при плотности тока  $2 \text{ А/дм}^2$  при комнатной температуре с использованием цинкатного электролита состава ( $\text{г/дм}^3$ ): NaOH – 100; ZnO – 10; Цинкамин 02 – 10; Очиститель (ДС-ЦО) – 5, pH 12 и аммонийно-хлоридного электролита состава ( $\text{г/дм}^3$ ):  $\text{ZnCl}_2$  – 80,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  – 205 и добавок ЛГ-50А и ЛГ-50Б в количествах 40 и  $0,85 \text{ см}^3/\text{дм}^3$  соответственно, pH 5,5. Толщина цинкового покрытия составляла 9 мкм.

Для создания конверсионного покрытия на поверхности свежееосажденного цинка образцы погружали в раствор, содержащий  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  в количестве 0,25 или 0,5 моль/ $\text{дм}^3$  и раствор, содержащий  $\text{Na}_3\text{VO}_4$  в количестве 0,03 или 0,045 моль/ $\text{дм}^3$ , ускоритель  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  2,6 г/ $\text{дм}^3$  и активатор поверхности NaF 0,56 г/ $\text{дм}^3$ . Кислотность растворов доводили до значения pH 3 добавлением ортофосфорной кислоты. Время пассивации составляло от 1 до 10 мин, температура раствора 20 или 40 °С.

Методом сканирующей электронной микроскопии установлен состав конверсионных покрытий, полученных в растворе молибдата натрия при температуре 20–40 °С и pH 3. В состав покрытия входят

ZnO, ZnMoO<sub>4</sub> и Zn(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Конверсионные покрытия, образованные из раствора ванадата натрия, содержат ZnO, Zn<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, V(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, Zn(VO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

Наилучшей защитной способностью, согласно результатам испытаний методом капли, обладают конверсионные покрытия на основе молибдена, полученные обработкой в 0,5 М растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 40°C в течение 180 с и осажденные на цинке из цинкатного электролита.

При создании конверсионных покрытий в растворе Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> на цинковом покрытии, осажденном из щелочного электролита, время до появления контактно выделившегося свинца составляет 130–280 с, при условии получения покрытия из 0,03 М при 20°C в течение 60–600 с.

Установлено, что пассивированное цинковое покрытие (пассивация в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 40°C в течение 240 с) обладает высокой коррозионной стойкостью – ток коррозии уменьшается в 8,9 раз по сравнению с током коррозии цинкового покрытия в 3% растворе хлорида натрия.

Поляризационные кривые пассивированных в растворе ванадата натрия цинковых покрытий показали заметное подавление анодного процесса в 3 % растворе NaCl и уменьшение коррозионных токов в 4,5–8 раз по сравнению с цинком.

Определено время появления первых очагов белой коррозии цинка в камере солевого тумана (5 % раствор NaCl), составляющее 12 ч в случае получения конверсионных покрытий в течение 240 с в 0,25 М растворе Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при 20°C, а при пассивации в растворе 0,5 М Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> при тех же условиях – 15 ч.

Исходя из зависимостей токов коррозии образцов с пассивированными цинковыми покрытиями от длительности процесса пассивации, коррозионная стойкость конверсионных покрытий значительно повышается с увеличением времени пассивации от 60 до 300 с, концентрации Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> в растворе и температуры обработки. После пассивации цинковых покрытий, полученных из щелочного электролита, в 0,045 М растворе Na<sub>3</sub>VO<sub>4</sub> при температуре 40°C и продолжительности 60 с ток коррозии составляет 17,5 мкА/см<sup>2</sup>, а при времени обработки 300 с – 5 мкА/см<sup>2</sup>.

Таким образом, пассивация цинка как в растворе молибдата натрия, так и в растворе ванадата натрия повышает коррозионную стойкость цинкового покрытия.



А.В. Кешин, асп.; Д.С. Харитонов асп.;  
И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;  
А.А. Черник, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ ВАНАДАТОВ НА КОРРОЗИОННУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ СПЛАВА АД31 В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ**

Сплавы алюминия применяются во многих отраслях промышленности благодаря их малой плотности, высокой коррозионной стойкости, тепло- и электропроводности, а также нетоксичности их соединений. Однако, несмотря на склонность к пассивации, алюминиевые сплавы в ходе эксплуатации изделий подвергаются коррозионному разрушению. По предварительным оценкам потери металла в результате протекания коррозионных процессов составляют около 1700 тыс. тон в год. Это обуславливает актуальность исследований, направленных на повышение коррозионной стойкости изделий из алюминиевых сплавов [1].

Целью исследования была разработка состава и способа обработки деформируемого сплава марки АД31, способствующей повышению его коррозионной стойкости в нейтральных средах.

Для исследований использовали образцы сплава АД31, прошедшие предварительную подготовку, включавшую: травление в растворе NaOH – 150 г/л, в течении 5 минут при температуре 60–80°C; осветление в 25% азотной кислоте при комнатной температуре. Формирование конверсионного покрытия проводили в растворе, содержащем, моль/л: V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 0,1; NaOH 0,6 [2].

Коррозионные исследования и снятие потенциодинамических поляризационных кривых проводили на потенциостате/гальваностате Autolab PGSTAT302N в стандартной трехэлектродной ячейке с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Анализ полученных зависимостей и экспериментальных данных проводился с использованием программного обеспечения Metrohm Autolab B.V. «Nova 2.1».

Сравнительный анализ влияния ванадатов на коррозионную устойчивость сплава АД31 в нейтральных средах, проведенный на основании донных анодных поляризационных кривых в 0,05М растворе NaCl (рисунок) показал, что значения токов коррозии и скорость коррозии снижаются соответственно от 0,0091 А и 2,09 мм/год для чистого деформируемого сплава АД31 до 0,0048 А и 1,95 мм/год для сплава,

обработанного в ванадийсодержащем растворе.

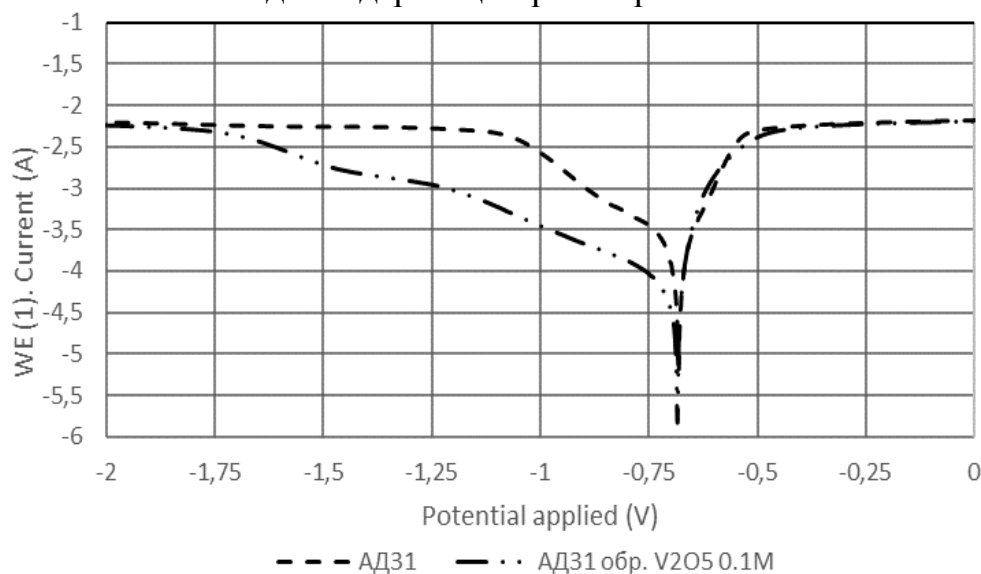


Рисунок 1 – поляризационные кривые, полученные в 0,05М растворе NaCl

Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой коррозионной стойкости данного сплава АД31 в сравнении с другими применяемыми марками сплавов алюминия [3]. Обработка в ванадийсодержащем пассивирующем составе увеличивает коррозионную стойкость сплава АД31 в нейтральных средах в среднем на 7%, что способствует повышению эксплуатационного срока изделий и конструкций.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. PRIMARY ALUMINIUM PRODUCTION [Electronic resource] / International Aluminium Institute – London: 10 Charles II Street, United Kingdom – Mode of access: <http://www.world-aluminium.org/statistics/> – Date of access: 10.01.2017.
2. Климова, Е. А. Разработка методики нанесения пассивационных слоев на алюминии и его сплавах / Климова Е. А., Кешин А.В. // 67-я научно-техническая конференция студентов и магистрантов: сб. науч. работ : в 3-х ч. – Минск : БГТУ, 2015. – Ч. 2. – 234-238 с.
3. Харитонов, Д. С. Коррозионное поведение сплава АМЦ в щелочных средах в присутствии ортованадата натрия / Харитонов Д. С., Курило И. И., Жарский И. М. // Свиридовские чтения: сб. ст. – Вып. 12. – Минск: БГУ, 2016. – С. 117–128.

В. В. Чаевский, канд. физ-мат. наук, доц.;  
В.В. Жилинский, канд. хим. наук, доц.  
(БГТУ, г. Минск)

О. Черношей, канд. техн. наук, доц., зав. кафедрой  
(Вильнюсский технический университет им. Гедиминаса, г. Вильнюс)

### **ОСАЖДЕНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ZrC И ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО НИКЕЛЬ-АЛМАЗНОГО ПОКРЫТИЙ НА ЛЕЗВИЯ ДЕРЕВООБРАБАТЫВАЮЩИХ НОЖЕЙ ИЗ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ ВК3 И ВК4**

В настоящее время в промышленности широко применяются композиционные электрохимические покрытия (КЭП) на основе никеля [1]. Кроме того, одним из интенсивно развивающимся направлением обработки твердых материалов является использование наноалмазов детанационного синтеза (ультрадисперсных алмазов, УДА) [2]. Соосаждение УДА частиц приводит к механическому упрочнению покрытий, повышению их антикоррозионных свойств, термостойкости и износостойкости. КЭП никель-алмаз обладают повышенной износостойкостью, коррозионной стойкостью, микротвердостью, которая в 1,5 раза превышает микротвердость никелевых покрытий [3]. Поэтому целью данной работы было формирование КЭП Ni-УДА на лезвиях ножей из твердого сплава на основе WC дереворежущего фрезерного инструмента и исследование их свойств.

Покрытия Ni-УДА формировались в процессе электроосаждения КЭП из сульфаминовокислых электролитов никелирования на подготовленную поверхность лезвий ножей на экспериментальной установке с применением источника постоянного тока марки DC POWER SUPPLY NY3005-3 при плотностях тока 1,0–24,0 А/дм<sup>2</sup> в гальваностатическом и импульсном режимах электролиза. Процесс электроосаждения КЭП проводили при повышенной температуре 40–50°С и постоянном перемешивании электролита-суспензии для поддержания частиц УДА во взвешенном состоянии. Режимы электролиза для осаждения покрытий и полученные результаты представлены в таблице.

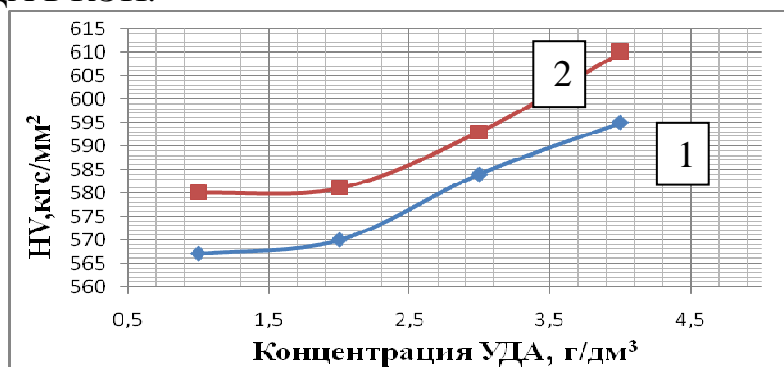
**Таблица - Условия и результаты синтеза Ni-УДА-покрытий**

<i>t</i> , мин	<i>m</i> (нач.), г	ВТ, %	<i>I</i> , А	$\delta$ , мкм	<i>m</i> (кон.), г
30	1,106	80,27	0,16	4,3	1,176
30	1,214	95,18	0,16	6,2	1,297
15	1,172	97,50	0,32	6,2	1,258

Установлено, что при увеличении плотности тока осаждения выход по току (ВТ) никелевых покрытий возрастает. При этом для КЭП Ni-УДА

зависимость ВТ от плотности тока менее выражена, по сравнению с чистыми Ni-покрытиями, что указывает на увеличение рассеивающей способности электролита никелирования при введении в его состав УДА.

При увеличении концентрации ультрадисперсных алмазов от 1,0 до 4,0 г/дм<sup>3</sup> в электролите (рис. 1) происходит возрастание микротвердости на 20–30 кгс/мм<sup>2</sup>, что связано с увеличением степени внедрения УДА в КЭП.



**Рисунок 1 – Влияние концентрации УДА в электролите на микротвердость покрытия Ni-УДА при различном соотношении  $\tau_k/\tau_a$ :  
1 –  $\tau_k/\tau_a = 0,5$ ; 2 –  $\tau_k/\tau_a = 0,8$**

В результате формирования композиционных покрытий Ni-УДА, достигающих значения микротвердости 580–610 HV, и комбинированных Ni-УДА-ZrN-, ZrC-Ni-УДА-покрытий ресурс работы модифицированного Ni-УДА-ZrN-, ZrC-Ni-УДА-покрытиями фрезерного инструмента при обработке стальных и древесно-стружечных материалов увеличивается в 1,9–2,2 и 1,5–1,6 раза, соответственно, по сравнению с необработанным инструментом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Композиционные электрохимические покрытия на основе сплава никель–хром: получение и свойства / В.Н. Целуйкин [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы, 2012. – Т. 14, № 4. – С. 496–499.

2 Долматов, В.Ю. Ультрадисперсные алмазы детанационного синтеза: свойства и применение / В.Ю. Долматов // Успехи химии, 2001. – Т. 70, № 7. – С. 687–708.

3 Маслов, А.Л. Разработка композиционных связок импортозамещающего алмазно-гальванического инструмента, упрочненных нанодисперсными порошками алмаза и оксида алюминия: дис. ... канд. техн. наук: 05.16.06 / А.Л. Маслов; НИТУ «МИСиС». – М., 2015. – 145 с.

УДК 544.653.23, 544.654.2

А. В. Пянко, асп.; В. В. Жилинский, доц., канд. хим. наук;  
А. А. Черник, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);  
Г. Г. Горох, канд. техн. наук, зав. НИЛ «Нанотехнологии»  
(БГУИР, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА НАНОСТРУКТУРИРОВАННОГО СЛОЯ С ХЕМОЧУВСТВИТЕЛЬНЫМИ СВОЙСТВАМИ**

Важнейшая проблема полупроводниковых сенсоров — низкая селективность. Достоинствами полупроводниковых газовых сенсоров являются высокая чувствительность, быстродействие, миниатюрность, небольшая стоимость при массовом производстве. Это позволяет сделать такие сенсоры массовыми для использования в качестве датчиков газоаналитических приборов. Однако основным недостатком таких приборов является их низкая селективность и в этом направлении ведутся активные исследования [1].

Для формирования структурированных газочувствительных слоев перспективным материалом является пористый анодный оксид алюминия (АОА), обладающий уникальной ячеисто-пористой структурой, хорошей механической прочностью и высокими показателями жесткости, упругости и износостойкости.

Для формирования хеморезистивного слоя на поверхности пористого АОА наиболее перспективными являются химический и электрохимический методы [2–3].

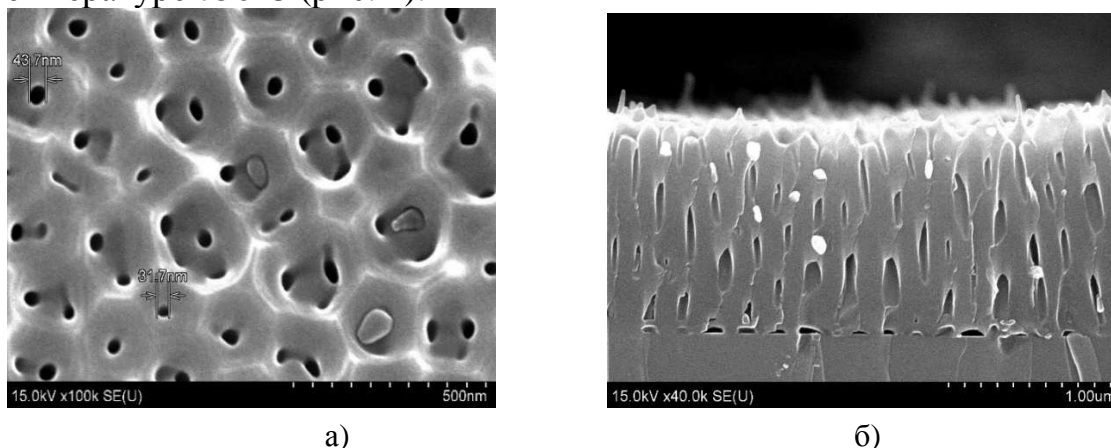
Электрохимическое наполнение пористой структуры оксидом олова осуществляли путем анодного окисления олова на пористом АОА в растворе  $\text{SnSO}_4$ , инициируя осаждение гидроксидов олова (IV) в порах АОА, затем образцы  $\text{SnO}_2$  выдерживали в течение 1 мин в 1% растворе KOH.

Заключительной операцией по формированию активного слоя являлась сушка на воздухе с последующим отжигом в воздушной атмосфере при температуре  $750^\circ\text{C}$ .

Диаметр пор сформированного упорядоченного слоя анодно-оксидного алюминия составлял 49,6 нм, а диаметр пор после осаждения — 39,7 нм. Таким образом, диаметр пор после наполнения уменьшился на 9,9 нм, данная величина выражает толщину хеморезистивной пленки из  $\text{SnO}_2$ .

Химическое наполнение проводилось капельным методом, который заключался в последовательном нанесении растворов 0,01 М

SnSO<sub>4</sub> и 1% NaOH на поверхность подложки из анодно-оксидного алюминия с последующим окислительным отжигом на воздухе при температуре 750<sup>0</sup>C (рис. 1).



**Рисунок 1 – Микрофотографии химически наполненной пористой структуры: поверхность (а); микрошлиф (б)**

На полученных структурах исследовались газочувствительные свойства по отношению к NO<sub>2</sub>. Отклики газочувствительных свойств поверхности с наноструктурированным оксидом олова, нанесенным электрохимическим способом в порах анодно-оксидного алюминия проводилось путем определения электрического сопротивления в смеси NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>. При увеличении концентрации данная структура обладает повышенной чувствительностью и позволяет определять 1 ppm NO<sub>2</sub>. Электрическое сопротивление образца восстанавливается до первоначального через 350с после подачи смеси NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> на поверхность тестовой структуры с хеморезистивным слоем. Полученные структуры обладают высокой воспроизводимостью с максимальной чувствительностью при температуре 300<sup>0</sup>C.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Виглеб, Г. Н. Датчики / Г.Н. Виглеб – М.: Мир, 1989. – 168 с.
2. Горох, Г. Г. Микроструктура и хемочувствительные свойства матричных металлооксидных систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnMoO<sub>4</sub> / Г. Г. Горох и [др.] // 26-я Международная Крымская конференция «СВЧ-техника и телекоммуникационные технологии»: тезисы докладов. – Севастополь, 2016 – с. 120.

УДК 546.05, 544.72

В.Г. Матыс, доц., канд. хим. наук; В.А. Ашуйко, доц., канд. хим. наук;  
И.Н. Кандидатова, ассист., канд. хим. наук; Н.Е. Акулич, асп.,  
Г. Вейсага, студ. (БГТУ, г. Минск)

## **ИНГИБИТОРНАЯ ЗАЩИТА ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ.**

Цинковые покрытия используются для защиты углеродистой и низколегированной стали от коррозии в нейтральной и слабощелочной среде, а также в атмосфере. При использовании оцинкованных изделий в замкнутых коррозионных средах актуальной является ингибиторная защита с использованием растворимых ингибиторов коррозии.

Цель работы – исследование ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали в нейтральной хлоридсодержащей среде молибдатом аммония весовым и электрохимическим методами.

Объектом исследования служила горячеоцинкованная промышленная листовая сталь с толстым (более 40 мкм) цинковым покрытием, а также парамолибдат аммония  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , как растворимый ингибитор коррозии цинка.

Коррозионные испытания весовым методом проводили погружением образцов в 3% растворе NaCl с добавками  $(0,5 - 15) \cdot 10^{-4}$  М ингибитора в течение 24-96 часов. В результате испытаний были определены весовые показатели коррозии, а также защитный эффект ингибитора. В процессе коррозионных испытаний измерялся стационарный потенциал образцов относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения.

Результаты исследований весовым методом: 1) со временем массовый показатель коррозии в целом уменьшается, наименьшие значения показателя получены после 48 часов испытаний, а наибольшие – после 24 часов, после 72 и 96 часов испытаний скорость коррозии была немного выше, чем после 48 часов; 2) при концентрациях молибдата аммония от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-4}$  М ингибирующего действия не наблюдается, заметное снижение массового показателя коррозии отмечалось при концентрации ингибитора  $3 \cdot 10^{-4}$  М; при этом защитный эффект ингибитора варьировался от 17 до 35% в зависимости от времени испытаний; 3) повышение концентрации молибдата до  $1,5 \cdot 10^{-3}$  М увеличивает защитный эффект до 24-71%, однако поверхность цинка покрывается черным налетом, который не снимается в растворе удаления продуктов коррозии; 4) оптимальное значение концентрации ингибитора молибдата аммония составляет 0,0003 М.

Н.В. Богомазова, доц., канд. хим. наук;  
В. А. Боброва, инж.; Е.А. Гертман, студ.;  
А.Н. Мурашкевич, проф., д-р техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

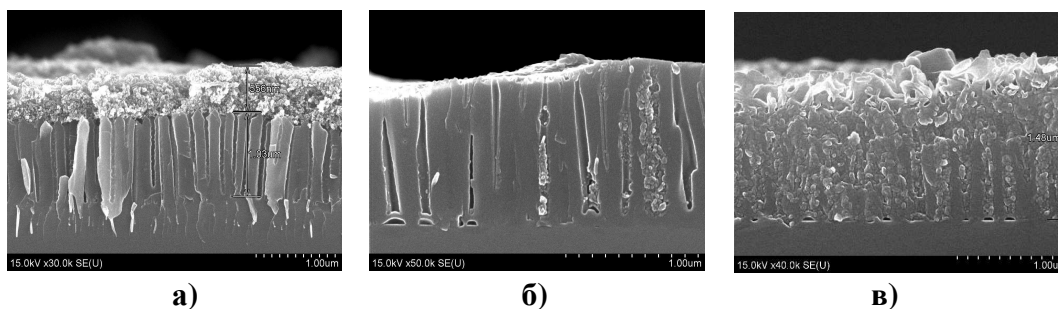
## **ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ МАТРИЧНО-ПЛЕНОЧНЫХ ОКСИДНЫХ СТРУКТУР С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ОСАЖДЕНИЯ И НАСЛАИВАНИЯ**

Современные технологические подходы к производству электронных устройств во многом базируются на комплексном использовании разнообразных физико-химических процессов, что позволяет формировать сложные функциональные гетероструктуры. Примером таких объектов являются матрично-пленочные структуры, которые включают пористую диэлектрическую матрицу с развитой упорядоченной топологией и тонкий функциональный слой, обладающий заданными свойствами, например, фотоактивностью, хемочувствительностью и другими.

В наших экспериментах в качестве матрицы использовался анодный оксид алюминия, полученный с помощью электрохимической технология самоупорядоченного роста пористого оксида при анодировании алюминия. В качестве методов формирования профилированных функциональных оксидных слоев нами использованы методы химического осаждения или ионного наслаивания различных прекурсоров. В частности для формирования матрично-пленочных структур  $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  использовалось химическое осаждение из растворов частично гидролизованного  $\text{TiCl}_4$ . В случае структур  $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  использовался метод анионно-катионного наслаивания.

Исследование полученных структур с помощью растровой электронной микроскопии показало, что использованный метод химического осаждения не позволил обеспечить однородное заполнение пористой матрицы функциональным наполнителем даже в случае индивидуального оксида  $\text{TiO}_2$ . Осаждение оксида происходило на поверхности пористой матрицы (рис.1, а), что существенно снижает площадь контакта функционального слоя как в рамках гетероструктуры  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ , так и с окружающей средой. Некоторое увеличение степени заполнения пористой матрицы наблюдалось при использовании ультразвуковой обработки подложки в ходе осаждения (рис. 1, б).





**Рисунок 1 – Микроскопические изображения сколов структур  $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  (а, б) и  $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  (в), сформированных методом химического осаждения (а, б) или ионного наслаивания (в)**

Более перспективным методом конформного формирования функциональных слоев в пористой матрице представляется технология наслаивания, которая является примером использования самоорганизующихся хемосорбционных процессов и может быть реализована в варианте атомного, молекулярного, ионного, коллоидного наслаивания [1]. В наших экспериментах данный метод использовался для формирования матрично-пленочных структур  $n\text{-Si}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sn}_x\text{W}_y\text{O}_z$  варианте «окисление катиона-обмен». В качестве исходных растворов катионной обработки использовался 0,1 М  $\text{SnCl}_2$ , а анионной обработки – 0,1 М  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ . Для выбора условий обработки проводились расчеты ионно-молекулярного равновесия в указанных растворах. Расчеты показали, что в растворе катионной обработки форма простого катиона  $\text{Sn}^{2+}$  преобладает на фоне других ионных и молекулярных форм ( $\text{SnCl}^+$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{SnCl}_3^-$ ) в диапазоне  $\text{pH}=0\text{--}3$ , поэтому в качестве рабочего значение было принят  $\text{pH}=2$ . В растворе анионной обработки, где условия должны незначительно отличаться для обеспечения необратимой хемосорбции анионного слоя на обрабатываемой поверхности, в диапазоне  $\text{pH}=0\text{--}3$  конкурирует присутствие поливольфрамат-иона состава  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ , твердого оксида  $\text{WO}_3$  и молекул вольфрамовой кислоты  $\text{H}_2\text{WO}_6$ . Для этого раствора в качестве рабочего значение было принят  $\text{pH}=3$ , при котором не выпадает осадок  $\text{WO}_3$  и преобладает анионная форма  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ . Указанные условия позволили обеспечить однородное заполнение пористой матрицы при толщине функционального слоя 30 монослоев (рис. 1, в).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Толстой, В.П. Реакции ионного наслаивания. Применение в нанотехнологии / В. П. Толстой // Успехи химии. – 2006. – Т.75, № 2. – С. 183 – 199.

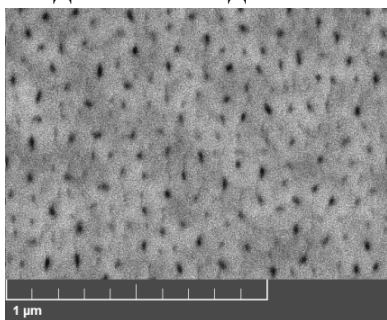
УДК 544.6.5: 544.4:661

Ю. А. Егорова, асп.; И. М. Жарский, проф., канд. хим. наук;  
А. А. Черник, доц., канд. хим. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК АНОДНОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ**

Перспективными объектами для опто-, микро-, наноэлектроники и других изделий электронной промышленности являются микро- и нанопористые матрицы, модифицированные функциональными материалами. При создании же прозрачных электропроводящих наноструктур для жидкокристаллических устройств используются процессы само-организованного роста упорядоченного анодного оксида алюминия [1].

В ходе проведенных исследований были получены микрофотографии структуры поверхности анодного оксида алюминия, сформированного в процессе анодирования пленок алюминия толщиной 1000 нм на стеклянных подложках. Использовался щавелевокислый электролит анодирования, включающий структурообразующие добавки анионных или катионных поверхностно-активных веществ. Проводилось также измерение оптического пропускания пористого анодного оксида алюминия.



**Рисунок - Структура  
поверхности анодного  
оксида алюминия**

В результате анализа спектров оптического пропускания полученных пленок пористого анодного оксида алюминия в диапазоне длин волн 300-700 нм обнаружено, что при введении в электролит анодирования катионных поверхностно-активных веществ степень пропускания оксидированных пленок алюминия выше, чем при добавлении анионных поверхностно-активных веществ. С увеличением температуры анодирования и введении поверхностно-активных веществ катионного типа степень оптического пропускания анодного оксида алюминия достигает более 60 %.

### **ЛИТЕРАТУРА**

1. Jaguiro P., Stsiapanau A., Hubarevich A., Mukha Y., Smirnov A., Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications, Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics, V. 13, N 3. P. 305-308,(2010).

УДК 544.654.2:546:56

В.В. Яскельчик, асп.; И.И. Курило, доц., канд. хим. наук;  
Е.В. Крышилович, ст. преп., канд. хим. наук;  
А.А. Касач, студ. 5-го курса (БГТУ, г. Минск)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ МЕДНЕНИЕ СЛОЖНОПРОФИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЙ

В мировой практике основными областями применения медных покрытий являются нанесение подслоя под декоративно-защитные покрытия, получение покрытий для облегчения пайки и изготовления печатных плат. Кроме того, медные покрытия используются для наращивания типографских печатных валов для глубокой печати, увеличения электропроводности поверхности проводников, гальванопластического изготовления деталей сложного профиля.

Результаты проведенных исследований по оптимизации состава сернокислого электролита меднения показали, что для осаждения меди на сложнопрофильные детали целесообразно использовать электролит следующего состава, моль/л:  $\text{CuSO}_4$  0,6–0,8;  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,6–1,8,  $\text{NaCl}$   $3,4 \cdot 10^{-4}$ – $6,8 \cdot 10^{-4}$ . Установлено, что в стационарных условиях мелкокристаллические гладкие полублестящие осадки получаются при плотностях тока, равной 0,5–1,0 А/дм<sup>2</sup>. При этом отклонение в распределении меди на поверхности и в отверстиях печатной платы не превышает 20%. При уменьшении диаметра отверстия, повышении температуры электролита и увеличении плотности тока наблюдается ухудшение распределения медного покрытия и его качества. Использование ультразвука (УЗ) позволяет получать качественные покрытия при плотности тока до 7–8 А/дм<sup>2</sup>. При этом отношение толщины медного покрытия в отверстии и на поверхности печатной платы близко к единице (отклонение не превышает 8%), а относительное удлинение образцов составляло 5,6–6,2%.

Введение в сернокислый электролит меднения добавок первичных аминов с различной длиной цепи способствует повышению его рассеивающей способности (РС) от 27 до 47 %. Наиболее высокие значения РС наблюдаются в электролитах, содержащих добавки аминов с молярными массами 157 и 213 г/моль в количестве  $10^{-4}$  и  $10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup> соответственно. Анализ микрофотографий профилей поверхности медных осадков меди, полученных из этих электролитов, показал, что введение добавок способствует уменьшению размера зерна осажденной меди и увеличению микротвердости от 100 до 142 кгс/мм<sup>2</sup>.

## **АНАЛИЗ ВЛИЯНИЯ МЕЖСИСТЕМНЫХ ПЕРЕТОКОВ ЭЛЕКТРОЭНЕРГИИ НА ЭКОНОМИЧЕСКИЕ ПОКАЗАТЕЛИ ПЕРЕДАЮЩИХ И ПРИНИМАЮЩИХ ЭНЕРГОСИСТЕМ**

Ведение оптимального режима в ЭЭС подразумевает решение комплекса задач, обеспечивающих минимальные издержки. В число этих задач входят такие, как выбор состава работающего оборудования, распределение нагрузок между станциями с минимизацией расхода топлива и с наименьшими потерями в электрических сетях, а также рациональная работа всего объединения с учетом межсистемных линий электропередачи. Формулировку данной проблемы можно описать с помощью *многокритериальной целевой функции*, которая включает в себя минимум отклонения значений перетоков от запланированных значений, минимум суммарного расхода топлива, минимум потерь мощности и энергии, как в энергосистеме, так и в межсистемных линиях электропередачи.

Поскольку современные питающие и межсистемные линии электропередачи представляют собой многоконтурную и сложнозамкнутую сетевую структуру, выбор рациональных режимов эксплуатации энергосистем с учетом МТ представляет довольно трудную задачу, которая имеет ряд принципиальных особенностей, вызывающих определенные сложности.

Важным элементом такого управления является оптимизация баланса мощностей для межсистемных перетоков в энергообъединении, т.е. оптимизация текущего режима за отрезок времени, в течение усредненного часового (получасового) интервала, когда параметры сети можно считать условно постоянными. При таком допущении каждый интервал рассматривается как независимый, а осуществление баланса между производством и потреблением ЭЭ необходимого качества считается гарантированным. В этом случае задача управления ЭО в течение определенного интервала (например, суток) распадается на ряд последовательных задач, результаты решения которых в агрегированном виде дают искомый суточный график для ведения режима ЭО. Если при этом были выполнены ограничивающие условия по изменяющимся параметрам, и достигнут минимум затратных средств, то режим ЭО будет оптимальным.

В.А. Красковский, студ.; А.А. Лялько, ассист.;  
О.И. Александров, доц., канд. техн. наук.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОПТИМИЗАЦИЯ ГРАФИКОВ НАГРУЗКИ ЭНЕРГОЕМКОГО ПРОМЫШЛЕННОГО ПРЕДПРИЯТИЯ**

При управлении режимом спроса на электроэнергию обеспечивается снижение необходимой установленной мощности электростанций энергосистемы и определенное снижение расхода топлива на них за счет выравнивания суточного графика электропотребления. Таким образом, одной из основных задач, решаемых при оптимизации управления электропотреблением, является выравнивание (сглаживание) совмещенных и индивидуальных графиков нагрузки электроприемников. При этом планируется оптимальное взаимодействие генерирующих и нагрузочных узлов, которое должно обеспечить минимальные издержки в энергосистеме в течение каждого временного интервала. Такая стратегия предполагает постепенный переход от жестких интервально-временных ограничений к регулированию графика нагрузочных узлов, что в свою очередь ведет к необходимости включения в процесс регулирования практически всех промышленных предприятий. Для реализации этой стратегии предполагается работа каждого потребителя в качестве потребителя-регулятора по вынужденному графику. При заключении прямых договоров между энергоснабжающей организацией и потребителями электроэнергии зонные ограничения для каждого потребителя считаются заранее известными. Математическая модель данной задачи предполагает получение деформированного графика нагрузки, который одновременно выравнивается, сглаживается и уплотняется, выполняя известную процедуру горизонтально-вертикального маневрирования электропотреблением и их комбинаций. Алгоритм управления электропотреблением промышленного узла нагрузки в условиях дефицита генерирующих мощностей позволяет получить оптимальный график нагрузки по активной мощности, соответствующий максимальному уменьшению затрат потребителей за счет снижения мощности, участвующей в максимуме, и минимизации операций по изменению компонентов технологического процесса. Принимаем графики нагрузок прямоугольными импульсами, соответствующими часу (получасу) рассматриваемых суток. Работа потребителя в пиковой части нагрузки энергосистемы влечет за собой максимальный штраф, работа в часы ночных и праздничных провалов поощряется.

Д. С. Карпович, доц, канд. техн. наук;  
И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук;  
В. В. Сарока, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОСОБЕННОСТИ ПРОЕКТИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ГИРОСТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОПОРНО-ПОВОРОТНОГО УСТРОЙСТВА**

При проектировании системы управления гиросtabilизированного опорно-поворотного устройства (ГОПУ) необходимо уделить внимание таким вопросам как обеспечение высокой динамической точности наведения при движении объекта-носителя, обеспечение требований по количеству осей, диапазону и шагу углов наведения, 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 наведения может быть обеспечена за счет выбора соответствующего закона управления, использования быстродействующих 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 наведения. Третья из этих погрешностей имеет наибольшее влияние в том случае, если конструктивно не представляется возможной установка датчика угла непосредственно в оси наведения.

Датчики угла ГОПУ установлены в редукторах приводов наведения и измеряют текущие углы поворота ГОПУ через приборные ветви этих редукторов. Погрешности передачи угла этими приборными ветвями редукторов являются составной частью погрешности измерения углов поворота ГОПУ. Возможность уменьшения влияния этой погрешности заключается в ее алгоритмической компенсации путем введения поправок в измеренный датчиком угол поворота.

Е.А.Лысов, маг.; И.О. Оробей, доц, канд. техн. наук;  
В. В. Сарока, доц., канд. техн. наук,  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АМПЛИТУДНОГО ЯМР-РАСХОДОМЕРА ДЛЯ ИЗМЕРЕНИЯ РАСХОДА НЕФТИ**

Ядерно-магнитные расходомеры основаны на зависимости регистрации времени распространения меток ядерно-магнитного резонанса от расхода потока. В свою очередь ядерно-магнитный резонанс – это резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом содержащим ядра с нулевым спином во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Ядро, помещенное в магнитное поле с индукцией  $B$ , благодаря взаимодействию поля с магнитным моментом и спином ядра будет двигаться вокруг вектора  $B$  с угловой частотой  $\omega$ , называемой ларморовой. При отсутствии внешнего магнитного поля магнитные моменты ядер ориентированы в различных направлениях. При наложении магнитного поля с индукцией  $B$  происходит ориентация магнитных моментов ядер вдоль оси поля  $B$  и распределение ядер по различным энергетическим уровням. Чем ниже последний, тем больше ядер располагается на нем. Избыток числа ядер в нижнем уровне по сравнению с соседним верхним определяет значение намагниченного вещества.

Ядерно-магнитный расходомер содержит измерительный трубопровод, расположенные на нем магниты поляризатора, первую катушку модуляции, связанную с генератором модуляции, и первую катушку регистрации, соединенную со схемой регистрации, а также катушку отметки, расположенную на измерительном трубопроводе за поляризатором, подключенную к независимому генератору и соединенную со схемой регистрации. Особенность расходомера состоит в том, что он снабжен не охватывающими измерительный трубопровод второй катушкой модуляции и второй катушкой регистрации с находящимся в ней эталонным образцом, а также переключателем, причем вторая катушка регистрации соединена со схемой регистрации, а первая и вторая катушки модуляции связаны с генератором модуляции через переключатель. Такое исполнение расходомера позволяет повысить точность измерения в условиях значительных перепадов температуры и влажности воздуха.

## **АНАЛИЗ УПРАВЛЕНИЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПРОЦЕССОМ ХРОМОВОЙ ПАССИВАЦИИ С БАРАБАННЫМ ЭЛЕКТРОЛИЗЁРОМ**

В процессе нанесения покрытия гальваническим способом происходит изменение концентрации компонентов электролита, обусловленное следующими причинами: 1) расход компонентов в процессе электрохимических и химических реакций; 2) испарение растворителя (воды); 3) унос электролита с обработанными деталями и замещением его водой, вносимой деталями, поступающими на обработку.

При регулировании концентраций и кислотности, как правило, ограничиваются стабилизацией значения рН электролита. Причинами являются: 1) сложность задачи регулирования концентрации многокомпонентных электролитов и растворов, наиболее часто используемых в гальванических процессах; 2) отсутствие достаточно надежных и вместе с тем сравнительно простых систем централизованной раздачи электролитов и растворов, позволяющих оперативно просчитывать с помощью ЭВМ объем необходимых корректирующих добавок и управлять их подачей в гальванические ванны.

Как следствие, в подавляющем большинстве случаев концентрация компонентов электролита не регулируется, и это оказывает существенное влияние на электрохимические факторы гальванического процесса, которые в свою очередь влияют на качество покрытия.

Таким образом, в ходе гальванического процесса необходимо обеспечить получение наиболее равномерных по толщине осадков по всей площади деталей за корректно заданное время.

Для решения этой задачи, необходимо найти оптимальное управление гальваническим процессом по критерию равномерности с учетом изменения концентрации компонентов электролита от времени. А так же построить математическую модель гальванического процесса в ваннах с барабанным электролизёром. Качество процесса будет оцениваться по критерию равномерности получаемого гальванического покрытия и времени нахождения обрабатываемых деталей в электролите.



## **РЕАЛИЗАЦИЯ ПРОТОКОЛА MODBUS НА БАЗЕ УЧЕБНЫХ СТЕНДОВ 1986BE93У КОМПАНИИ МИЛАНДР В УЧЕБНОМ В ПРОЦЕССЕ**

Modbus – распространенный стандарт в промышленной автоматизации, его поддерживаемый множеством устройств, которые легко интегрируются в единую сеть. Протокол Modbus использует последовательные линии связи (например, RS232, RS485), а протокол Modbus TCP рассчитан на передачу данных по сетям TCP/IP. Протокол Modbus имеет два режима передачи RTU (Remote Terminal Unit) и ASCII, в режиме ASCII каждый байт передается как два ASCII символа его шестнадцатеричного представления. В сети Modbus есть только один ведущий, который с заданным интервалом опрашивает несколько ведомых устройств, каждое из которых имеет свой уникальный адрес от 1 до 254, адрес 0 широковещательный и на него отвечают все устройства, так как ведущий в сети один у него нет своего адреса. В спецификации Modbus определено два типа данных, один бит и 16 битное слово. Данные организованы в четыре таблицы с 16 битной адресацией ячеек, адресация в таблицах начинается с 0. Для доступа к данным из разных таблиц предназначены отдельные команды.

Микроконтроллер МИЛАНДР серии 1986BE93у, построен на базе RISC ядра ARM Cortex-M3, содержит встроенную 128 Кбайт Flash-память программ и 32 Кбайт ОЗУ. Работает на тактовой частоте до 80 МГц. Периферия микроконтроллера включает контроллер USB интерфейса со встроенным аналоговым приемопередатчиком, стандартные интерфейсы UART, SPI и I2C, контроллер внешней системной шины, что позволяет работать с внешними микросхемами статического ОЗУ и ПЗУ, NAND Flash-памятью и др. устройствами.

Для реализации обмена данными между устройствами по протоколу Modbus RTU была разработана программа (библиотека классов). Представление устройства в объектах программы следующее: имеется объект (Master), содержащий данные для инициализации порта, набор объектов, представляющих собой slave-устройства (Slave). Так же Master инкапсулирует в себе порт. Порт представляет собой объект (Serial Port), содержащий в себе общие методы для взаимодействия с COM-портом через интерфейсы RS-485 и RS-232.

## ЧИСЛЕННЫЕ МЕТОДЫ РЕШЕНИЯ УРАВНЕНИЯ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ В СИСТЕМЕ MATLAB

Задача численного решения дифференциальных уравнений в частных производных (ДУЧП) встречается во многих областях науки и техники. В данной работе рассматривается один тип ДУЧП – уравнение теплопроводности следующего вида:

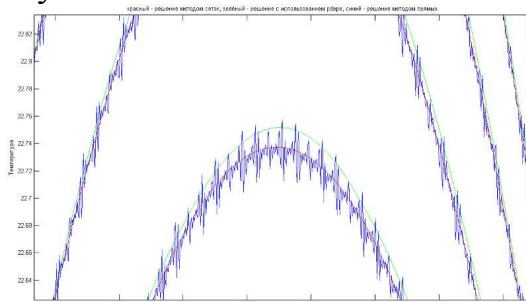
$$\frac{\partial T(x,t)}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T(x,t)}{\partial x^2},$$

где  $a$  – коэффициент теплопроводности,  $x$  – пространственная переменная,  $t$  – временная переменная,  $T(x,t)$  – функция температуры.

Для решения поставленной задачи используются следующие численные методы:

1. метод сеток (явная схема);
2. метод прямых;
3. встроенная в систему MATLAB функция `pde`, предназначенная для решения параболических дифференциальных уравнений;
4. встроенный в систему MATLAB графический интерфейс пользователя PDE Toolbox, предназначенный для решения всех видов ДУЧП.

С помощью первого, второго и третьего методов решается нестационарное одномерное уравнение теплопроводности с граничными условиями первого рода, а с помощью четвертого метода решается двумерное уравнение теплопроводности (Heat Transfer), описывающее распределение температуры в медной пластине с вырезанным в центре отверстием. Результаты решения ДУЧП первыми тремя методами представлены на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Результаты численного решения уравнения  
теплопроводности различными методами**

При использовании PDE Toolbox было найдено распределение температуры в медной пластине с использованием граничных условий первого и второго рода.

## **СИНТЕЗ СИСТЕМЫ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРНЫМ РЕЖИМОМ В ПОМЕЩЕНИЯХ БОЛЬШИХ ОБЪЕМОВ**

Практически во всех инженерных системах здания, обеспечивающих комфортные параметры микроклимата в помещении, используются различные виды теплообменных аппаратов. Это относится не только к системам кондиционирования воздуха, но и к системам радиаторного отопления, воздушного отопления, зональным подогревателям, системам рекуперации тепла и т. д.

Любой калорифер представляет собой объект с распределенными параметрами с значительной неоднородностью температур воздуха и теплоносителя. Неравномерность температуры воздуха на выходе из калорифера приточного системы кондиционирования может составлять десятки градусов и приближаться к половине перепада температур теплоносителя. Многочисленные экспериментальные и теоретические исследования показали, что придаточная функция калорифера по каналу “изменение расхода теплоносителя — изменение температуры воздуха после калорифера” можно представить в виде аperiodического звена первого порядка.

Коэффициент передачи калорифера по каналу “расход теплоносителя-температура приточного воздуха” индивидуально рассчитывается для каждого калорифера и зависит от большого количества факторов, учитывающих площадь калорифера вид теплоносителя, скорость движения воздуха и теплоносителя, геометрические размеры и конструктивные особенности калорифера..

В рабочем диапазоне расходов теплоносителя постоянная времени и коэффициент передачи могут меняться в разы. Невзирая на всеобщую распространённость калориферов в системах кондиционирования воздуха в помещениях и упрощённое математическое описание, для синтеза адекватной системы управления необходимо учитывать явно нелинейные, динамически изменяющиеся во времени параметры калориферов. Данное обстоятельство должно носить обязательный характер в тех случаях, когда математическая модель не носит концептуальный теоретический характер, а требуется практическая апробация на объекте с широким диапазоном регулирования теплопроизводительности системы.

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук;  
Н. М. Олиферович, ассист.; Т. А. Шульга, студ.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ТЕНДЕНЦИИ В ОФОРМЛЕНИИ ТЕХНИЧЕСКОЙ ДОКУМЕНТАЦИИ ПО АВТОМАТИЗАЦИИ**

С момента появления универсальных приборов систем управления, происходит непрерывное совершенствование технической документации раздела автоматизации. Одним из ключевых элементов, который претерпевает существенные изменения, является схема автоматизации. Техническая документация, которая используется в рамках Системы проектной документации для строительства (СПДС), действующая в большинстве стран СНГ (СССР), в большинстве своем следует в формате мировых трендов, и в частности, стандартов ANSI/ISA (American National Standards Institute /International Society of Automation). Однако следует отметить, что органы стандарта на каждом этапе изменения не принимали во внимание международные стандарты в целом. В большинстве своем, в наших стандартах существенно упрощены международные требования. С одной стороны, это способствует пониманию данного стандарта слабо подготовленным техническим работникам, с другой стороны, мешает интеграции и унификации с мировым глобальным рынком.

В целом, международные стандарты характеризуются большей целостностью и системностью. Последние изменения, которые были внесены в ANSI/ISA, нацелены на применения при проектировании электронных САД, таких как EPlan, Pro/ENGINEER и т.д., а также развитие и унификация систем безопасности средств автоматизации. С развитием микропроцессорной техники, компьютеров и, особенно, программируемых логических контроллеров (ПЛК) появилась возможность разделения общей схемы управления на распределенные системы (PCU), основной целью которых является решение задач обеспечения нормального функционирования технологических процессов, и систему противоаварийной защиты (ПАЗ), которая обеспечивает защиту производства от последствий аварийных режимов.

Новые стандарты ГОСТ 29.208-2013 и ГОСТ 21.408-2013, которые введены в действие в этом году, кроме некоторой синхронизации с международными обозначениями на схеме автоматизации приборов, призваны отразить приборы PCU и ПАЗ, а также применение цифрового способа обмена информацией.

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н. М. Олиферович ассист.;  
И. О. Оробей доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

### **РЕЗУЛЬТАТЫ АПРОБАЦИИ ЧАСТОТНОЙ ИДЕНТИФИКАЦИИ НА ТЕПЛОВОМ ОБЪЕКТЕ**

В прошлых работах были обозначены возможность и преимущества использования частотной идентификации динамики объектов управления. Однако, практика применения данного подхода может меняться в зависимости от свойств и особенностей объекта.

Сделана попытка применить разработанный подход для теплового объекта, который имеется в распоряжении кафедры. Данный объект в полной мере имеет предпосылки проведения мероприятий по его идентификации в процессе эксплуатации. Предварительные исследования показали наличие нелинейной зависимости коэффициента передачи объекта от сигнала задания по стабилизации температуры, Динамика объекта описывается звеном второго порядка без запаздывания, однако значения постоянных объекта также зависят от сигнала задания и направления изменения температуры.

Во многом выбор того или иного метода идентификации зависит от особенностей объекта управления. Одним из таких свойств является скорость изменения параметров динамики объекта по отношению к доминирующим постоянным времени в его передаточной функции. Имеющийся в наличии объект как раз характеризуется такими свойствами. Выделение параметров амплитудно-частотной характеристики (АЧХ) с помощью фильтра низкой частоты с большой постоянной времени, которая может обеспечить хорошее подавление несущей, не очень рационально, ввиду того, что параметры динамики объекта изменяются гораздо быстрее. Здесь лучше применять алгоритмические методы выделения параметров АЧХ. При ограничении на вычислительные ресурсы рациональным является проводить идентификацию не смесью частот, а последовательным формированием отдельных частот и ее последовательной обработкой. Может быть использован вариант определения параметров по модели.

На выбранном объекте были опробованы все предложенные варианты, которые указаны выше. Объект для сравнения подвергался также меандровой идентификации. Однако следует отметить, что прямое сравнение результатов различных подходов некорректно ввиду изменчивого характера самого объекта.

Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; Н. М. Олиферович, ассист.;  
И. Г. Сухорукова, ст. преп.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АЛГОРИТМИЧЕСКИХ ПОДХОДОВ ДЛЯ СГЛАЖИВАНИЯ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ ИНФОРМАЦИИ**

Существуют два подхода к идентификации первичной информации: параметрический и непараметрический. Параметрические методы идентификации основаны на знании с определенной точностью модели восстанавливаемой зависимости. Непараметрические методы не используют такую модель. Другими словами, для преобразователей с информативным сигналом синусоидальной формы нет проблем с интерпретацией результатов параметрической и непараметрической фильтрации. Временной сдвиг можно легко учесть. При более сложной модели динамики измерительного сигнала могут возникать большие погрешности.

Наиболее часто в практике для сглаживания применяются фильтры бегущего среднего и низкой частоты, однако с их помощью очень часто динамическую задержку информации. Легче учитывать задержку, если использовать для сглаживания метод наименьших квадратов.

Моделирование проводилось в Matlab. Генерировались синусоидальный сигнал с различными значениями частот. Первичный сигнал смешивался с шумами различных типов и параметров. Сглаживание проводилось с помощью фильтра бегущего среднего, фильтра низких частот, и аппроксимации. В качестве фильтра низких частот использовался фильтр Баттерворта третьего порядка.

Но при заметной динамике среднеквадратическое отклонение для параболической аппроксимации становится сравнима с результатом фильтра низкой частоты. При дальнейшем увеличении частоты параболическая аппроксимация дает лучшее сглаживание. При компенсации временной задержки отличия от других вариантов становятся значительными. С увеличением частоты уменьшается оптимальное окно аппроксимации. Результат линейной аппроксимации дает лучшие показатели при высоких частотах исследованного диапазона и высоком уровне шумов в измерительном канале. Линейная или параболическая аппроксимация позволяет одновременно контролировать параметры шума, бороться с импульсными помехами.

## **ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УПРАВЛЕНИЯ МЕХАНИЗМОМ ПОСТОЯННОЙ СКОРОСТИ**

Электрические исполнительные механизмы составляют большой класс исполнительных устройств автоматики в промышленности и не только. Данный класс устройств характеризуется хорошими энергетическими и неплохими точностными характеристиками. Производители предлагают различные интерфейсы управления положением регулирующего органа: аналоговая, дискретная и аналогово-дискретные структуры. Последняя структура позволяет получить более широкие варианты по настройке и оптимизации работы компонентов контура регулирования.

При использовании в контурах регулирования исполнительных механизмов постоянной скорости, кроме типичных настроек коэффициента пропорциональности, времени интегрирования и дифференцирования, могут возникать и параметры нелинейного элемента, который определяет время движения штока вверх и вниз. Данный элемент имеет два параметра настройки.

С целью оптимизации параметров нелинейного элемента сформирован критерий. В качестве критериев выбраны три характеристики. Наличие зоны нечувствительности приводит к статической ошибке. Движение штока с постоянной скоростью у данных исполнительных механизмов ограничивает динамику переходного процесса. Исходя из вышесказанного интегральная ошибка может выступать в качестве критерия оптимизации. В процессе перемещения штока электродвигатель потребляет электрическую энергию. Время нахождения исполнительного механизма во включенном состоянии, также может выступать в качестве еще одного параметра оптимизации. При перемещении штока к конечному положению двигатель может останавливаться и включаться произвольное количество раз, что существенно влияет на надежность работы электромеханической системы.

Произведено моделирование контура регулирования с обратной связью, при различных аспектах работы: изменении сигнала задания, разного характера возмущениях в объекте, наличии шумов в измерительном тракте. По результатам определены зависимости трех данных факторов в зависимости от параметров настройки нелинейного элемента.

## **РАЗРАБОТКА СТЕНДА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕМПЕРАТУРЫ В СТЕРЖНЕ**

Температура является распределенным и часто используемым параметром при управлении технологических процессов. При разработке алгоритмов управления встают две задачи, которые приходится решать одновременно: требуется знать динамику канала управления для настройки контуров регулирования температуры; необходимо определить место контроля параметра. Расчет динамики осложнен необходимостью использования уравнений в частных производных. При практической реализации задачу облегчают путем проведения серьезных упрощений. На место установки датчика обращают внимания еще меньше.

С целью исследования аспектов управления тепловыми объектами с распределенными параметрами, разработан стенд. Он состоит из: вентилятора, обеспечивающего конвективный теплообмен; железного стержня, помещенного в пластиковую трубу; электрического нагревателя, который может греть один из концов стержня. Центральным элементом системы управления стендом является контроллер Arduino. К нему подключено пять датчиков температуры, четыре из которых контролируют температуру по длине стержня, а пятый температуру воздуха на выходе. В объекте есть возможность изменять аэродинамические и температурные режимы работы двумя способами: изменением частоты вращения вентилятора, изменением мощности на нагревателе. В стенде предусмотрен контроль частоты вентилятора. Параметры работы могут быть переданы на компьютер для статистической обработки и адаптации к модельным решениям.

Решение задачи управления реальными объектами с распределенными параметрами предполагает синхронизацию с теоретически предпосылками анализа динамики. Для этой цели предлагается реализовывать процесс управления с решением уравнений в частных производных и учетом условий теплообмена. Конвективный теплообмен будет играть существенную роль для данного объекта, что предполагает учет данного явления использованием граничных условий третьего рода.



А. В. Овсянников, доц., канд. техн. наук;  
О.Г. Барашко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## ОЦЕНКА ПРЕДЕЛЬНЫХ КАЧЕСТВЕННЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ИЗМЕРИТЕЛЬНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА В УСЛОВИЯХ КОРРЕЛИРОВАННЫХ ШУМОВ НАБЛЮДЕНИЯ

Актуальной задачей любого измерительного эксперимента (ИЭ) является получение необходимой точности обработки результатов наблюдений за минимальное время. Особенную важность эта задача приобретает в случае дорогостоящих исследований, где ценным ресурсом оказывается время, отведенное на проведение измерений.

Рассматривается регулярный статистический ИЭ, ход проведения которого предполагает: последовательную или с учетом накопления (одношаговую) обработку результатов наблюдений; наличие значимой коррелированности шума измерений; существенное разнообразие вероятностных моделей шумов ИЭ, обуславливающих применение устойчивых (робастных) процедур обработке результатов ИЭ. В этих условиях желательно обеспечение высокой точности оценок (минимизации дисперсии их ошибок  $D \rightarrow \min$ ) и минимальных затрат времени на их получение ( $T \rightarrow \min$ ). В отличие от стандартного подхода решения указанных отдельных оптимизационных задач, с фиксацией одного из критериев на некотором уровне, предлагается решать обобщенную однокритериальную задачу в виде энергетического критерия на единичную нагрузку:  $TD \rightarrow \min$ . Исследуется вопрос: каково должно быть оптимальное соотношение между  $D$  и  $T$ , обеспечивающее нижнюю границу обобщенного критерия, не сводимого к тривиальному, не имеющему смысла случаю  $T=0$ ?

Для класса распределений экспоненциально коррелированных шумов с ограниченной дисперсией в дискретном времени получено соотношение, связывающее нижнюю границу дисперсий ошибок оценок неизвестных параметров с параметром корреляции шума  $r$  по результатам  $n$  регулярных ИЭ:

$$D \geq \frac{\delta^2(1+r)}{n(1-r)+2r}. \quad (1)$$

где  $\delta^2$  – отношение, обратное условной величине сигнал-шум.

В этом случае, энергетический критерий на единичную нагруз-

ку, отражающий изменения во времени энергии ошибки оценки, зависящий также от интервала между двумя временными отсчетами  $\Delta$  :

$$TD \geq \frac{\Delta\delta^2(1+r)}{(1-r) + 2r\Delta/T} \rightarrow \min, \quad (2)$$

с гарантированной верхней границей правой части неравенства в наилучшем случае

$$TD \geq \Delta\delta^2(1+r)/(1-r) \quad (3)$$

и приведенной ошибкой  $\gamma = [1 + (1-r)T / 2r\Delta]^{-1}$ . В форме взаимосвязи характеристик точность – время на ее достижение, из (2) получаем соотношение:

$$D \geq \frac{\Delta\delta^2(1+r)}{T(1-r) + 2r\Delta}, \quad T \geq \left[ \frac{(1+r)\delta^2}{(1-r)D} - \frac{2r}{(1-r)} \right] \Delta. \quad (4)$$

Полученные прикладные неравенства (2)-(4), показывают: нельзя одновременно уменьшать время проведения измерений не ухудшая точности оценок, причем в данном случае существенную роль играет коэффициент  $(1+r)/(1-r)$ , обусловленный соответствующим характером корреляционной функции шума.

В непрерывном времени формула энергетического критерия на единичную нагрузку (2) преобразуется к виду

$$TD \geq 2\delta^2\tau_\epsilon. \quad (5)$$

где  $\tau_\epsilon$  – постоянная времени экспоненциально коррелированного шума наблюдения.

Показывается, что полученный результат (2)-(5) может быть распространен на более общий случай шумов наблюдений с приближенно экспоненциальной корреляционной функцией. Энергетический критерий позволяет не только дать оценку потенциального качества ИЭ в виде обобщенного критерия, но и определить его характеристики для соответствующего реальной ситуации класса распределений коррелированных шумов. Однако, при применении неравенств (1)-(5) следует учитывать особенности реальных средств измерений, а именно наличие некоторой доли систематических ошибок, присутствие которых не позволяет достигнуть потенциального качества. Отчасти, уменьшить влияние этих ошибок можно путем введения автоматической коррекции средств измерений после каждого измерения или небольшой серии измерений. Полученные соотношения могут быть использованы в теоретических и прикладных расчетах, когда корреляционная функция шума наблюдения имеет экспоненциальный или близкий к экспоненциальному виду характер.

## **ПОЛУЧЕНИЕ СТАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ОЗОНА ПО ВЫСОТЕ СТОЛБА ЖИДКОСТИ**

Использование озона в технологии водоподготовки нашло широкое распространение в последние годы, в частности в процессах обеззараживания, дезинфекции и обезжелезивания.

При использовании озона основной стадией является растворение озона в воде. Проведенные исследования позволяют теоретически спрогнозировать теоретическую равновесную концентрацию озона на различных глубинах, однако на практике данная концентрация может сильно отличаться, т. к. на ее значение будет оказывать ряд факторов: наличие окисляемых веществ, концентрация озона в газовой смеси, давление, размер пузырьков газа, создаваемых аэратором и ряд других.

Цель данной работы – провести математическое описание процесса растворения озона в воде от ряда эксплуатационных параметров. Для определения растворимости озона в воде по высоте столба жидкости была собрана экспериментальная установка. При проведении эксперимента использовались следующие параметры: диаметр моделируемой скважины, концентрация озона в газовой смеси, время насыщения воды, высота отбора пробы, расход озон-воздушной смеси.

Для оценки силы (величины) линейной связи между переменными был рассчитан выборочный коэффициент корреляции, который позволил оценить степень линейной связи между параметрами процесса и выбрать вид (форму) уравнений математической модели. С учетом принятой формы уравнений регрессии с использованием статистических данных с помощью метода наименьших квадратов были рассчитаны уравнения регрессии. Проведена оценка адекватности полученного уравнения, которая показала, что полученное уравнение регрессии адекватно. Анализ характера изменения полученных зависимостей, подтверждают выполненные исследования.

Таким образом, полученное математическое описание процесса растворения озона в воде от ряда эксплуатационных параметров адекватно описывает экспериментально полученные данные и может применяться для решения задачи оптимизации.

УДК 681.5

М. В. Ключко, маг.; Д. С. Карпович, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, г. Минск);

И. А. Овцинов (ВГУИТ, г. Воронеж);

Dainius Udris (ВГТУ им. Гедиминаса, г. Вильнюс)

## ОСОБЕННОСТИ ПРОГРАММИРОВАНИЯ УЧЕБНОГО СТЕНДА НА БАЗЕ ПРОМЫШЛЕННОГО РОБОТА KAWASAKI FS 03N

Цели работы: исследовать способы и методы управления, программирования промышленным роботом Kawasaki FS 03N; изучить AS язык программирования с помощью программного обеспечения KCwinTCP.

AS система управляет роботом в соответствии с заданными командами и программами. Во время выполнения программы могут использоваться некоторые типы функций такие как, отображение статуса состояния системы, позиционное текущее положение робота, запись данных во внешние устройства памяти, написание и редактирование программ. В AS системе роботы управляются и функционируют, основываясь на программе, которая создается до выполнения действий и описывает последовательность действий, необходимых для решения поставленной задачи. AS язык программирования разделяется на два вида: мониторные команды и программные инструкции.

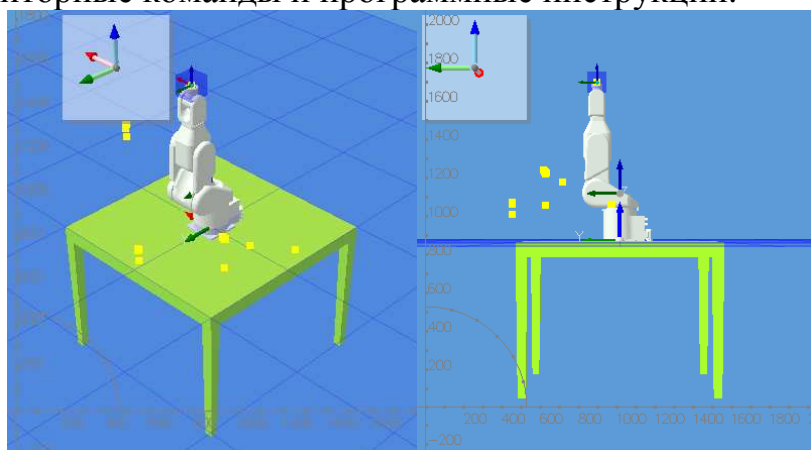


Рисунок – Визуализация промышленного манипулятора  
Kawasaki FS 03N в начальной позиции

С использованием программного обеспечения KCwinTCP на AS языке с помощью персонального компьютера была получена программа перемещений деталей.

**СОПОСТАВЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК АВТОМОБИЛЬНЫХ  
ТОПЛИВ С ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ ПАРАМАГНИТНЫХ  
ИОНОВ С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ПРИМЕНИМОСТИ  
В ЯМР-РАСХОДОМЕТРИИ**

При регулировке на топливную экономичность двигателей внутреннего сгорания важную роль играет информация о величине расхода протонсодержащих жидкостей, физико-химические свойства которых могут изменяться в широких пределах. Для взрывоопасных или агрессивных жидкостей, таких как бензин, наиболее перспективными являются бесконтактные методы, к которым можно отнести методы на эффекте ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

Эффект ЯМР наблюдается на образцах, содержащих ядра с большими магнитными моментами. Интенсивность эффекта зависит от концентрации ядер в образце. Из технических жидкостей максимальная интенсивность сигнала наблюдается на воде и водных растворах парамагнитных солей. Экспериментальная проверка топлива и водных растворов показала совпадение интенсивности сигналов с точностью до 10% на частоте 13 МГц, что подтверждает возможность замены топлива водой при разработке первичных преобразователей и их экспериментальной апробации. Важной характеристикой, определяющей особенности ЯМР в движущемся образце, является время релаксации  $T_1$ . Сложности при анализе возникают из-за нестабильности релаксационных характеристик технических жидкостей, зависящих от химического состава, температуры и т.д.. Парамагнитные примеси ускоряют релаксационные процессы. В большей степени время релаксации понижают парамагнитные ионы металлов, что позволяет готовить образцы для замены агрессивных, ядовитых или горючих сред. Нестабильность релаксационных характеристик повышается при переходе к многофазным средам, смесям (нефтепродукты). Исследования по топливу показали сопоставимость  $T_1$  бензинов и воды.

По релаксационным параметрам аналогом топлива является вода с растворенным  $O_2$ . При 20°C и 1 атм. в 1 м<sup>3</sup> воды растворяется 0,031 м<sup>3</sup>, при 0°C – 0,049 м<sup>3</sup>  $O_2$ ,  $T_1$  равны 1,5 и 1,1 с. Снижение концентрации  $O_2$  увеличивает  $T_1$ , позволяя подобрать условия, обеспечивающие идентичность релаксации топлива и воды. Сравнение релаксационных характеристик осуществлялось по экстремуму зависимостей сигнала от расхода на спектрометре для жидкостей.

М. А. Анкуда, ассист.;

И. О. Оробей, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);

Е.А. Лысов, маг. (МНПЗ, Мозырь)

## **АДАПТИВНЫЕ ДАТЧИКИ ЯМР-РАСХОДОМЕРОВ ВРЕМЕННОГО ТИПА**

Значительная доля измерений приходится на определение расходов веществ, в частности протоносодержащих жидкостей. Измерения расхода удобно осуществлять методами, в которых взаимодействие с исследуемой средой осуществляется бесконтактным образом. Такие методы могут основываться на эффекте ядерного магнитного резонанса (ЯМР).

В работе рассматривается меточный однокатушечный ЯМР-расходомер с временным разделением процессов отметки и регистрации, в котором за счет изменения объема анализатора повышается точность и расширяется диапазон измеряемых расходов.

Информативным параметром, по которому определяется расход, является время перемещения метки ЯМР по измерительному участку от момента ее постановки до момента регистрации. Проявление ряда особенностей ЯМР в движущихся жидкостях зависит от режима течения.

Из-за релаксации ядерной намагниченности происходит размагничивание ядерно-магнитной метки в случае, когда время перемещения метки по измерительному участку оказывается сопоставимым с временем релаксации. Это может приводить к ограничению минимального измеряемого расхода для жидкостей с малыми временами релаксации. С целью дополнительной адаптации системы было предложено при изменении величины расхода либо при изменении релаксирующих свойств вещества изменять величину петли путевого тракта трубопровода за счет переключения между обмотками многосекционной катушки регистрации. Время, которое затрачивает метка на прохождение петли, определяется средней скоростью потока и длиной участка, который можно изменить переключением секций обмотки регистрации. С учетом распределения скорости потока по сечению трубопровода существует вероятность того, что сигнал метки размывается до такой степени, что последующая метка будет накладываться на предыдущую.

Идея адаптивного расходомера состоит в повышении частоты отметки пропорционально расходу и в соответствующем изменении полосы пропускания канала регистрации, а также в изменении длины петлевого участка.

Н. М. Олиферович, ассист.; И. О. Оробей, доц., канд. техн. наук;  
Д. А. Гринюк, доц., канд. техн. наук; М. А. Анкуда, ассист.  
(БГТУ, г. Минск)

## **ОЦЕНКА ЗАГРЯЗНЕННОСТИ ОТХОДОВ ПО РЕЛАКСАЦИОННЫМ ХАРАКТЕРИСТИКАМ**

Для исследования сточных вод применяется метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на ядрах атомов водорода и кислорода. Ядерный магнитный резонанс - резонансное поглощение электромагнитной энергии веществом, содержащим ядра с ненулевым спином, во внешнем магнитном поле, обусловленное переориентацией магнитных моментов ядер. Одни и те же ядра атомов в различных окружениях в молекуле дают различные сигналы ЯМР. Отличие этих сигналов от сигналов стандартного вещества позволяет определить химический сдвиг, который обусловлен химическим строением вещества. В методиках ЯМР есть много возможностей определять химическое строение веществ, конформации молекул, эффекты взаимного влияния, внутримолекулярные превращения.

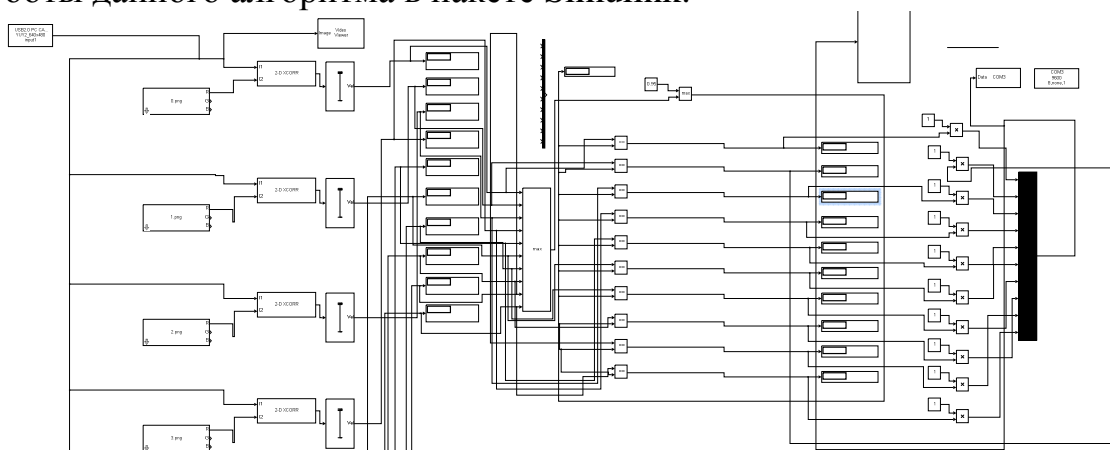
Вода в природе является неравновесной, открытой по энерго- и массообмену системой с неоднородностями по температуре, плотности, распределению заряда, что порождает комплекс стационарных и нестационарных процессов. Реальная вода является сложным минералом, включающим многие компоненты, в том числе и заряженные при крайне неравновесном состоянии воды в обычных условиях. Метод ЯМР-релаксометрии позволяет изучать свойства воды на основе информации, получаемой о ядрах протонов, входящих в состав воды. Основными показателями в теории релаксации протонов воды являются «свободная» и «связанная» вода. Первая идентична по своим характеристикам чистой воде, вторая прикреплена к поверхностям мембран и макромолекул. На основе информации, полученной от протонов воды, можно исследовать ее структуру. Из технических жидкостей максимальная интенсивность сигнала наблюдается на воде и водных растворах парамагнитных солей.

Важными характеристиками, определяющими особенности ЯМР в движущемся образце, являются времена релаксации  $T_1$  и  $T_2$ . Для химически чистой воды время релаксации  $T_1$  составляет 1,501 с, и уменьшается в зависимости от концентраций растворенного кислорода, ионов металлов, температуры, парамагнетиков органической природы (органических, биоорганических вещества и т.д.), рН.

## СИСТЕМА ТЕХНИЧЕСКОГО ЗРЕНИЯ ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

В данной работе объектом исследования является алгоритм сравнения с шаблоном. Мерой идентичности обычно служит корреляция между кадрами видеопотока и заданным образом. Она максимальна в том случае, когда имеет место совпадения кадра с шаблоном или достаточная близость между ними.

Для реализации этого алгоритма на практике требуется два компонента – видеопоток с web-камеры, а также изображение-шаблон. На рисунке ниже непосредственно представлена модель работы данного алгоритма в пакете Simulink.



Задача этой модели заключается в определении конкретного шаблона. Имеется видеопоток с web-камеры, а также несколько изображений-шаблонов. Далее блок 2-D Correlation определяет коэффициент корреляции между изображением-шаблоном и текущим кадром видеопотока. Блок 2-D Maximum определяет точки максимальной корреляции между изображениями. Далее имеем несколько выходных сигналов с конкретным коэффициентом корреляции. Объединяем все сигналы и выбираем сигнал с максимальным значением коэффициента корреляции, тем самым определяя максимальную вероятность идентичности видеопотока с конкретным шаблоном. Также были предусмотрены фильтрующие блоки для отбрасывания максимально приближенных, но не являющихся конкретными коэффициентами корреляции для определенного шаблона.



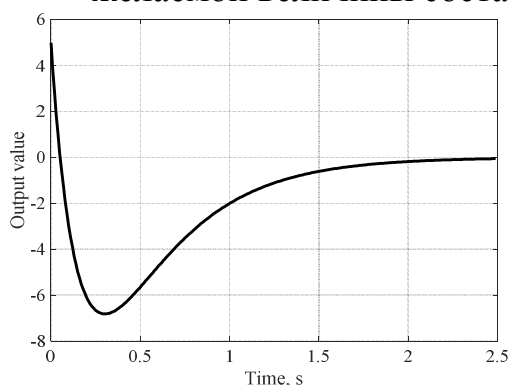
## РАЗРАБОТКА ОПТИМАЛЬНОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ ПРОИЗВОДИТЕЛЬНОСТИ РОБОТА-МАНИПУЛЯТОРА ГАЛЬВАНИЧЕСКОЙ ЛИНИИ

Повысить производительность автооператора гальванической линии можно с помощью увеличения скорости передвижения, причем такой способ приводит к увеличению раскачивания подвески и электродинамических усилий в обмотках электродвигателя. Для того чтобы устранить эти недостатки следует использовать оптимальную систему управления.

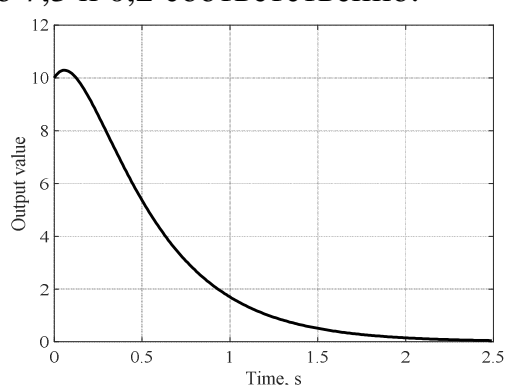
В качестве критерия оптимальности для системы следует выбрать комплексный, интегральный, квадратичный критерий, который будет учитывать квадрат времени передвижения автооператора и квадрат электродинамического усилия. Такой критерий выбран с учетом механических возможностей робота-манипулятора и учитывает оптимальный режим его работы. Использование метода динамического программирования Беллмана позволит минимизировать полученный критерий и выявить функцию оптимального управления для робота-манипулятора.

$$u = 2\omega^2 z_1 - \frac{z_2 \sqrt{k_1(k_2 - 4\omega^2 k_1)}}{k_1} \quad (2)$$

На основании полученных результатов можно синтезировать оптимальную систему управления. После моделирования были получены графики динамики системы относительно скорости (рис. 1) и электродинамического усилия, возникающего в обмотке двигателя (рис. 2). Время переходного процесса составило 2,5 с, а отклонение от желаемой величины составило 7,3 и 0,2 соответственно.



**Рисунок 1 - График динамики системы относительно скорости передвижения**



**Рисунок 2 - График динамики системы относительно электродинамических усилий**

## **СИНТЕЗ НЕЧЕТКОГО РЕГУЛЯТОРА ДЛЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ С ЦЕЛЬЮ УМЕНЬШЕНИЯ ВОЗДЕЙСТВИЯ ВНЕШНИХ ПОМЕХ**

Перспективным направлением развития для систем автоматического управления (САУ) объектами со сложной математической моделью и большим числом экспериментально определяемых параметров является применение нечеткого логического вывода в системе управления. Нечеткий логический вывод позволяет использовать для управления информацию качественного характера, которую невозможно формализовать при реализации традиционных законов регулирования.

Отдельный интерес вызывают исследования нечетких систем регулирования в условиях возникновения ошибок в каналах передачи данных или изменения погрешности в измерительной части схемы управления измерений. Это может быть обусловлено большим количеством внешних факторов электромагнитной природы, оказывающих влияние на элементы технических средств системы управления.

Для синтеза нечеткого регулятора необходимо определить лингвистические переменные, составить их терм-множества и функции принадлежности. Входными сигналами для контроллера, основанного на нечеткой логике, являются пропорциональная составляющая  $P$  и интегральная составляющая  $I$ , ПИ подобного нечеткого регулятора.

Использование ПИ подобного нечеткого регулятора в условиях наличия шума во входном канале управления незначительно увеличивает время переходного процесса по сравнению с системой без шума.

При наличии сложной системы управления в условиях зашумленности входной информации использование ПИ-регулятора не эффективно, в таком случае необходимо применять ПИИ-регулятор, основанный на нечеткой логике, который обеспечивает желаемое качество переходного процесса. Динамика САУ с нечетким контроллером всецело определяется архитектурой системы нечеткого вывода: методом построения и содержанием базы продукционных правил, а также способом реализации алгоритма нечеткого вывода. Поэтому при проектировании рассмотренного типа САУ с особой тщательностью необходимо подходить к выбору экспертов, методикам экспертного опроса и формированию базы правил.

О.Г. Барашко, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск);  
А.В. Овсянников, доц., канд. техн. наук (БГУ, г. Минск)

## **МОДУЛЬ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СПРОСА В ERP-СИСТЕМАХ**

В производстве, работающем на склад, заказы поступают со склада готовой продукции. Заказы формируются на основе прогнозируемого спроса со стороны потенциальных заказчиков. В этих условиях возрастает роль прогнозирования.

В начальных периодах горизонта планирования возможно наличие портфеля заказов, однако их удельный вес, как правило, невелик. Размер партии здесь очень важен и определяется исходя из соображений экономической эффективности.

Уменьшение размера партии приводит к росту доли постоянных расходов на единицу продукции, а увеличение размеров партии — к росту запасов и затрат на их хранение. Оптимальным является размер партии, при котором минимизируются суммарные затраты.

В число реализованных в ERP типов планов входит прогноз спроса, параметры настройки которого включают перечень продуктов, структуру каналов сбыта и географию продаж, структуру временной оси (горизонт прогноза: интервал и квант планирования) и т.д.

Исходными данными для предлагаемого алгоритма автоматического расчета прогнозных характеристик являются:

– фактические данные о розничных продажах или, при отсутствии возможностей получения таких данных – данные о продажах дистрибьюторам;

– данные, учитывающие тенденции и внешние воздействия на спрос: тенденции изменения долей по номенклатуре, ценовым сегментам; фактические и планируемые стимулирующие мероприятия на всей территории продаж, или региональные с географией продаж; вывод новых продуктов на рынок и исключение используемых.

Разработанный модуль прогнозирования спроса содержит развитые средства для анализа и модификации автоматически рассчитанных прогнозов с использованием интерактивной графики:

– уточнение прогнозных данных в сводном тренде, либо точно, на уровне отдельных идентификаторов товарной позиции (единица учета запасов, складской номер), используемый для отслеживания статистики по реализованным товарам/услугам;

– коррекция прогнозных значений вводом в табличную форму либо путём смещения трендов на графике.

В.П. Кобринец, доц., канд. техн. наук; Д.Н. Пронин, асп. (БГТУ, Минск)

## СТАТИЧЕСКАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ 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.

## **МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКТОРА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА КАК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ**

Цель процесса – получение аммонизированной пульпы с заданным значением  $pH = 7$ . Данный процесс происходит в трубчатом реакторе идеального вытеснения непрерывного действия.

Для данного реактора характерно постоянство градиента концентраций в каждом сечении аппарата и изменение этого градиента в направлении потока реагентов.

В результате процесса нейтрализации фосфатной пульпы аммиаком получается аммонизированная пульпа с заданной  $Q_{ap}^{pH} = 7$ , которая из сборника поступает в аппарат БГС (барабанная сушилка - гранулятор), где происходит сушка и грануляция аммонизированной пульпы.

Основные цели системы управления реактором нейтрализации:

- поддержание желаемого качества получаемого продукта, независимо от возмущения в процессе нейтрализации;
- максимизация пропускной способности;
- компенсация влияния внешних возмущений;

На основании анализа реактора, как объекта управления, можно определить основные воздействия, оказывающие влияние на процесс нейтрализации:

- возмущающее воздействие: концентрация фосфорной пульпы подаваемой в реактор;
- регулирующее воздействие: расход жидкого аммиака;
- регулируемая величина: концентрация аммонизированной пульпы на выходе из реактора.

При разработке математической модели процесса нейтрализации с учетом распределенности параметров и адиабатического теплового режима реактора составлены уравнения материального и теплового балансов, отражающих изменение концентраций реагирующих веществ и температуры в нестационарном режиме работы реактора.

Данные уравнения представляют собой дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка, учитывающие гидродинамические и кинетические факторы протекания процесса в данном реакторе.

По данным уравнениям получены передаточные функции по необходимым каналам управления.

## **МЕТОДЫ КАЧЕСТВЕННОГО ПРОГНОЗИРОВАНИЯ СПРОСА В СИСТЕМАХ КЛАССА ERP**

Качественные методы прогнозирования в ERP-системах базируются на выявлении факторов, которые определяют объемы продаж, спроса или сервисного обслуживания. Затем формируются суждения относительно вероятностей проявления этих факторов в будущем. Качественные методы являются основой для концептуальных алгоритмов обработки информации, при этом объем информации может быть значительным.

Проанализированы следующие основные качественные методы прогнозирования, зарекомендовавшие себя на практике.

1. Мозговой штурм. Рабочей группе предоставляется любая необходимая информация из базы данных (БД) предприятия и внешних БД. Участники группы создают индивидуальные прогнозы. Крайние прогнозы отбрасываются, а роль компромиссного выполняет прогноз, основанный на оставшихся индивидуальных прогнозах.

2. Метод Делфи. В этом методе участники анонимно отвечают на вопросы, получают информацию об ответах всех участников, а затем процесс повторяется вновь до достижения согласия.

3. Обзор деятельности по продажам. Оценка продаж в будущем по регионам получается здесь на основе оценок отдельных продавцов.

4. Анализ информации от покупателей. Оценки будущих продаж получают прямо от покупателей, а индивидуальные оценки сводятся воедино.

5. Исторические аналогии. Маркетинговые исследования, опросы, интервью, пробные продажи позволяют сформировать основу для проверки гипотез относительно поведения реального рынка.

В работе рассмотрены методология их реализации и прототипирования в системах класса ERP. Основным эффектом от реализации модулей прогнозирования спроса на основе качественных моделей в ERP-системах являлось:

- повышение объективности и качества результирующего прогноза в условиях комбинирования методов;
- сокращение сроков подготовки прогноза, обеспечиваемое эргономичным интерфейсом с использованием интерактивной графики;
- возможность осуществлять и контролировать процесс прогнозирования спроса на всех этапах.

## **ИЗМЕРЕНИЕ РАСХОДА СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ**

Способов измерения расхода сыпучих материалов и типов расходомеров достаточно много: тензометрические, центробежные, крыльчатые, на основе порционных весов, лотковые и вибрлотковые, массомеры, на основе измерения геометрических и электрических параметров потока. Количество бесконтактных методов не очень велико, что позволяет перечислить наиболее часто используемые. Приборы, основанные на методе Доплера, находят частотный сдвиг электромагнитной или акустической волны, переданной в поток вещества, и частично отраженной от движущегося материала.

Использование традиционных методов весового дозирования связано с необходимостью применения сложных и дорогостоящих весовых схем и электромеханических устройств. Зачастую не удается ограничиться одними весами, так как прибор, используемый для взвешивания основных компонентов, оказывается слишком грубым для малых количеств дополнительных присадок.

Применение поточных тензометрических расходомеров требует наличия дополнительных технологических решений, обеспечивающих формирование падающего на чувствительную пластину потока материала. Продукт подаётся через специальную воронку на радиальную поверхность измерительного лотка.

Расходомеры C-LEVER используют закон Ньютона для центростремительной силы, которая находится в линейной зависимости от расхода и направлена к центру окружности. Равная ей по величине и противоположная по направлению центробежная сила измеряется специальным датчиком, установленным под лотком. Точность такого метода измерения не зависит от плотности продукта и достигает 0.2% от конечного результата даже при пульсирующем потоке, что делает его в 10 раз точнее традиционных ударных расходомеров.

Расходомер массовый MaxxFlow разработан для измерения расхода сыпучих материалов на участках свободного падения. В преобразователе расхода генерируется специальное переменное микроволновое поле при попадании в которое, твердые частицы сыпучей массы поглощают энергию электромагнитного поля.

УДК 001.891.5

В.Н. Марцуль, зав. каф. промышленной экологии, канд. техн. наук;  
А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ИТОГИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ КАФЕДРЫ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКОЛОГИИ ЗА 2016 ГОД**

Основными направлениями научно-исследовательской работы кафедры промышленной экологии являются:

– Оценка воздействия производственных объектов на окружающую среду на основе анализа жизненного цикла продукции и производства.

– Разработка технического и технологического обеспечения обращения с отходами производства и потребления.

В 2016 году на кафедре выполнен ряд работ в области очистки сточных вод, переработки осадков сточных вод, отработанного катализатора крекинга углеводородов нефти, которые готовятся для внедрения в производство. При выполнении НИР разработаны технологические регламенты, которые будут использованы при разработке проектов установок по переработке и обезвреживанию отходов.

Наряду с проведением научных исследований, выполнялись работы по анализу вредных веществ в пробах компонентов окружающей среды по договорам с предприятиями.

Результаты работ опубликованы в научных и научно-технических изданиях, докладывались на конференциях различного уровня.

Сотрудники кафедры принимали активное участие в организации и проведении на базе БГТУ Международных научно-технических конференций по тематике, связанной с охраной окружающей среды.

Активно ведется международное сотрудничество и поддерживаются тесные связи с ведущими в области экологического образования университетами России, Украины, Польши, учебными и научными центрами стран дальнего зарубежья.

Кафедра совместно с университетами Украины, Норвегии, Казахстана, Таджикистана участвовала в выполнении Проекта «Water Harmony Project», финансируемого норвежской стороной. Совместно с университетами Беларуси, России, Украины, Польши, Словакии, Австрии и Венгрии выполнялся проект по программе TEMPUS, финансируемой Европейским союзом с целью становления и развития международного межвузовского сотрудничества, включая подписание меморандумов о дальнейшем сотрудничестве в области подготовки бакалавров, магистров и аспирантов.



Вместе с тем существует ряд проблем, решение которых позволило бы активизировать научно-исследовательскую деятельность. На кафедре в отчетном году не было штатных научных сотрудников, что затрудняет организацию работ, поиск партнеров для выполнения совместных работ. Значительные средства затрачиваются на поддержку в рабочем состоянии средств измерений и оборудования.

УДК 628.38

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

### **ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПОВЫШЕНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАБОТЫ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ КАНАЛИЗАЦИИ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Очистные сооружения канализации, наряду с системой водоснабжения (водозаборные и водоочистные сооружения, насосные станции и др.), являются важнейшим элементом жизнеобеспечения современного города. Они обеспечивают обезвреживание продуктов жизнедеятельности населения и функционирования промышленного комплекса населенного пункта, которые поступают в воду в процессе её использования, и возврат в виде сточных вод в природную среду.

Проблемы, которые сопровождают работу очистных сооружений, связаны с недостаточной степенью очистки, особенно по соединениям азота и фосфора, значительным энергопотреблением, большим количеством отходов (осадков сточных вод), которые в настоящее время не используются, выбросами в атмосферный воздух неприятнопахнущих веществ.

В настоящее время на ряде очистных сооружений канализации городов республики планируется реализация инвестиционных проектов, которые призваны повысить эффективность их работы. Однако не всегда технологические решения, закладываемые в основу этих проектов, носят комплексный характер, и позволяют на должном уровне решить указанные выше проблемы.

Решение проблем очистных сооружений может быть обеспечено использованием технологий и оборудования, которые объединяют процессы очистки сточных вод и обработку образующихся в процессе очистки осадков в единый взаимосвязанный комплекс. При этом наиболее значительные изменения должны быть внесены в сложившуюся практику обработки осадков.

Перспективными для использования на очистных сооружениях

городов республики является анаэробная обработка осадков, в которой повышение выхода биогаза обеспечивается за счёт предварительной подготовки осадков к анаэробному сбраживанию (предварительный щелочной, ферментативный или термический гидролиз). Вовлечение в анаэробную обработку осадков отходов, содержащих биополимеры (мясокомбинаты, молочные заводы, предприятия общественного питания и др.), также существенно повышает выход биогаза. Анализ энергетического баланса очистных сооружений с количеством образующихся осадков более 1000 т (по сухому веществу) и объемом переработки отходов свыше 10% от количества осадков, свидетельствует, что в этом случае энергетического потенциала биогаза достаточно для удовлетворения потребности очистных сооружений в тепловой и электрической энергии.

При обработке осадков, образующихся в процессах очистки с биологической дефосфотацией, применение сорбентов и реагентов позволяет извлечь из жидкой фазы до 40% фосфора, поступающего на очистные сооружения, в виде материалов, пригодных для использования в качестве удобрения и обеспечить соблюдение допустимых концентраций его содержания в очищенных сточных водах. В качестве сорбентов, как показывают результаты исследований, могут быть использованы кальций- и магнийсодержащие материалы, в том числе некоторые отходы.

Использование указанных технологических решений, наряду с организацией дезодорации газов, отходящих от оборудования механической очистки, позволит существенно повысить эффективность работы очистных сооружений и снизить воздействие на окружающую среду.

УДК 628.38

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

## **СОДЕРЖАНИЕ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ В ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ОБЪЕКТАХ**

Невысокая эффективность очистки сточных вод от фармацевтических препаратов приводит к накоплению последних в составе отходов биологической очистки (избыточного активного ила и сырого осадка), а также к поступлению с очищенными водами в водные объекты, где они оказывают негативное влияние на локальные экосистемы и на здоровье человека.

Цель исследования заключалась в качественном и количественном определении фармацевтических препаратов и оценке их содержания в различных природных и антропогенных объектах. Отбор проб сточных вод, избыточного активного ила и сырого осадка (в период с 1.03.2016 г. по 15.06.2016 г.) осуществляли на 4 очистных сооружениях канализации в городах с численностью населения свыше 150 тыс. человек. Также в ходе исследований проводили отбор проб донного ила и воды из природных объектов – озеро Свирь (бассейн реки Страча, Свирская группа озер), озеро Еди (бассейн реки Виляя, Сарочанская группа озер) и природно-антропогенного объекта – Осиповичского водохранилища (нижнее течение реки Свислочь).

В пробах определяли содержание фармацевтических препаратов, наиболее востребованных на госпитальном и розничном рынках Республики Беларусь (лизиноприл, диклофенак, 17-бета-эстрадиол, 17-альфа-этинилэстрадиол, ампициллин, цефотаксим, ципрофлоксацин, кетопрофен, дротаверин, левофлоксацин).

Анализ проб проводили методом высокоэффективной жидкостной хроматографии, для очистки проб использовали метод твердофазной экстракции. В пробах, отобранных на очистных сооружениях, обнаружили 7 из 10 исследуемых препаратов, в наиболее высоких концентрациях присутствовали: кетопрофен, дротаверин, левофлоксацин, диклофенак, этинилэстрадиол. Выявлено, что большинство препаратов, при поступлении на очистные сооружения со сточными водами, склонны накапливаться в составе сырого осадка и избыточного активного ила.

Среди водных объектов, наибольшую нагрузку испытывает Осиповичское водохранилище (обнаружен ципрофлоксацин, дротаверин, 17-бета-эстрадиол, этинилэстрадиол). Установлено наличие антропогенной нагрузки на оз. Свирь (в пробах обнаружены дротаверин и этинилэстрадиол).

М.В. Рымовская, канд. техн. наук;  
Р.М. Маркевич, доц., канд. хим. наук;  
И.А. Гребенчикова, доц., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

## **ВЛИЯНИЕ СТОЧНЫХ ВОД ТЕКСТИЛЬНОГО ПРОИЗВОДСТВА НА БИОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АЭРОТЕНКАХ ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ**

Цель работы заключалась в оценке влияния сточных вод текстильного производства на состав и состояние активного ила, превращения соединений азота для обеспечения оптимальных условий биологической очистки, в т. ч. от соединений азота и фосфора.

Для достижения поставленной цели проведен гидробиологический анализ активного ила городских очистных сооружений, куда поступают сточные воды текстильного производства, определено значение каталазной активности, как показателя негативного воздействия на активный ил, смоделирован процесс биологической очистки смеси городских и производственных сточных вод, установлены эффективность протекания нитри- и денитрификации.

Активный ил представлен мелкими и средними рыхлыми хлопками, имеет небольшой возраст, плохие седиментационные характеристики. Отмечены колебания видового состава биоценоза, численности организмов различных видов и соотношения основных индикаторных групп, зафиксированы всплески численности организмов низших трофических уровней. Особенностью активного ила является незначительное содержание раковинных амёб. Отмеченные признаки характеризуют активный ил как нестабильный, хорошо аэрируемый.

Возрастание величины каталазной активности при добавлении к иловой смеси сточных вод текстильного производства подтверждает негативное влияние загрязнений в составе этих вод на активный ил.

Показано, что нитрификация аммонийного азота ингибируется красителями, поступающими со сточными водами текстильного производства. Обесцвечивание сточных вод (деструкция азокрасителей) наиболее эффективно протекает в условиях умеренной аэрации при перемешивании, и разложение красителей (обесцвечивание сточных вод) приводит к нормализации процессов обмена азота.

Для обеспечения оптимальных условий биологической очистки, в т.ч. от соединений азота и фосфора необходимо выделение зон с различным уровнем аэрации для протекания процессов нитрификации, денитрификации и биологической дефосфотации, а также деструкции азокрасителей в бескислородных условиях.

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

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ УСЛОВИЙ ТЕРМООБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ**

В Республике Беларусь наибольшее распространение получили цинковые покрытия как наиболее дешевый и надежный способ защиты от коррозионного разрушения металлических конструкций. В практике гальванотехники широкое применение нашли хлораммонийные электролиты цинкования, которые характеризуются широким интервалом рабочих плотностей тока при катодном выходе металла по току, близком к 100%.

Отработанные электролиты, как правило, сбрасываются на существующие очистные сооружения, что приводит к периодическому повышению концентрации загрязняющих веществ и затрудняет работу очистных сооружений.

На основании предыдущих исследований из отработанных электролитов хлораммонийного цинкования различных белорусских предприятий были получены образцы пигментов, представляющих собой смесь цинк-аммоний фосфата и тетрагидрата фосфата цинка (гопеита).

В работе исследованы условия их термообработки, фазовый состав промежуточных и конечных продуктов термоллиза. Установлено, что разложение цинк-аммоний фосфата происходит при 380°C через стадию образования гидрофосфата цинка с последующим образованием аморфного пирофосфата цинка и его кристаллизацией при 505°C. Состав конечного продукта после термообработки представлен смесью пирофосфата и ортофосфата цинка. Для подтверждения возможности их использования в качестве пигментов были определены такие показатели как белизна, маслосемкость, укрывистость, рН водной суспензии. Все образцы характеризуются высокой белизной (94-98%), соответствующей пигментам высшего сорта. Образцы, полученные без термообработки характеризуются повышенной маслосемкостью – маслосемкость первого рода составляет от 44 до 102 г на 100 г пигмента. Для образцов, полученных после термообработки, этот показатель составляет от 18 до 34 г/100 г пигмента, также они обладают лучшей укрывистостью. Таким образом, свойства полученных образцов свидетельствуют о возможности их использования в качестве пигментов.

## ОЧИСТКА ПРИРОДНЫХ ВОД ОТ СОЕДИНЕНИЙ ЖЕЛЕЗА

Загрязнение природных вод соединениями железа в Республике Беларусь наблюдается повсеместно. Данное обстоятельство значительно осложняет использование природных вод для хозяйственно-питьевых целей. Наибольшую сложность представляет удаление из воды соединений железа с гуминовыми веществами.

Наибольшее распространение на станциях водоподготовки получили химические, механические и физико-химические методы очистки природных вод от соединений железа. В основном они основаны на окислении и переводе двухвалентного железа в форму нерастворимого трехвалентного железа. Образующаяся взвесь, в последующем, удаляется из воды путем фильтрования или отстаивания. Однако данный подход характеризуется низкой эффективностью очистки воды в отношении органического железа (в первую очередь, гуминовокислого железа).

Цель работы – исследование процессов очистки природных вод от соединений железа с использованием измельченных отработанных ионообменных смол. В работе использовались отработанные и неотработанные измельченные ионообменные смолы: анионит марки АВ-17-8 и катионит марки КУ-2-8. Отработанные ионообменные смолы являются отходами, образующимися при водоподготовке на промышленных и теплоэнергетических объектах. Согласно классификатора отходов Республики Беларусь, ионообменная смола отработанная марки АВ-17 (код 5712402) имеет 3 класс опасности, а ионообменная смола отработанная марок КУ-28, КУ-2 (код 5712403) – 4 класс опасности.

Исследование проводили на модельных растворах в диапазоне концентраций железа 20-100 мг/дм<sup>3</sup>. Концентрацию ионов железа (III) определяли фотоколориметрическим методом с сульфосалициловой кислотой.

Установлено, что наибольшим коэффициентом извлечения ( $K_{и}$ ) ионов железа (III) и соединений железа с гуминовыми веществами из воды характеризуется смесь измельченных неотработанных ионитов – катионита и анионита при массовом соотношении 4:1. Использование отработанного измельченного анионита целесообразно для удаления ионов железа (III) из воды ( $K_{и}=134$  мг/г ионита), а отработанного измельченного катионита для извлечения соединений железа с гуминовыми веществами ( $K_{и}=177$  мг/г ионита).

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

## **АМИНОКИСЛОТНЫЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ ГУМИНОВЫХ ВЕЩЕСТВ ТОРФА**

Гуминовые вещества представляют собой азотсодержащие высокомолекулярные оксикарбоновые кислоты, выделяемые из каустобиолитов щелочными растворами.

Содержание основных элементов в структуре гуминовых веществ изменяется в широких пределах и зависит от вида исходного сырья, степени его метаморфизма, способа выделения и ряда других факторов. Содержание основных элементов в гуминовых веществах находится в диапазоне: С 46–62 масс. %, О 32–38 масс. %, Н 3–5 масс. %, N 3–6 масс. % на сухое органическое вещество. В настоящее время доказано, что азот входит в состав гуминовых веществ в качестве конституционного элемента. В гуминовых веществах, выделенных из разных объектов гуминового сырья, его содержание различно. Дисперсия содержания азота в структуре гуминовых веществ, выделенных из однотипных объектов значительна. Азот в гуминовых веществах представлен в основном аминокислотами. На их долю приходится от 20 до 50 % общего содержания азота гуминовых веществ. Пробоподготовку осуществляли путем гидролиза образца в растворе соляной кислоты в автоклаве при повышенной температуре. Раствор разделяли центрифугированием. Фугат высушивали на водяной бане при температуре 40°C в токе азота и получали комплекс с фенилизотиоцианатом. Анализ аминокислот осуществляли на жидкостном хроматографе Shimadzu.

Существенным фактором при выделении гуминовых кислот является количество обработок исходного каустобиолита щелочным раствором. Нами показано, что выход гуминовых веществ из торфа снижается при увеличении числа подобных обработок. В среднем за первую обработку в раствор переходит 50-60 мас.% от общего количества гуминовых веществ, при второй – до 30 %, третьей – до 10 %.

В результате изучения содержания некоторых аминокислот во фракциях гуминовых веществ, не удалось выявить четкой закономерности между условиями выделения фракций и содержанием в них аминокислот. Одной из причин чего может являться тот факт, что предварительно образцы отмывали с целью снижения их минерализации. В целом можно констатировать наличие у фракций связанных аминокислот. У нефракционированных гуминовых веществ было идентифицировано 15 аминокислот.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ И ВОЗНИКНОВЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ КРИЗИСОВ**

Удовлетворение многообразных человеческих потребностей осуществляется за счет материального производства, которое возможно лишь на основе использования природных ресурсов. От масштабов, интенсивности и характера их использования зависит состояние окружающей среды. В соответствии с *Законом исчерпания ресурсов* и они и естественные условия Земли конечны. Ограниченность природных ресурсов воздействует на производительные силы общества и через них на социальные отношения. При дисбалансе этих отношений у человечества всегда возникали кризисные ситуации, а наиболее значимым признан современный экологический кризис. Известно, что вещество и энергия расходуются преимущественно на самоподдержание системы. Поэтому следует учитывать самодостаточность взаимоотношения основного обмена и производимой работы. Однако социальные системы имеют тенденцию к росту непроизводительных затрат за счет все большего изъятия природных ресурсов на их поддержание. Но любая природная система может развиваться только за счет использования материально-энергетических и информационных возможностей окружающей ее среды. Абсолютно изолированное саморазвитие невозможно. Поэтому в ответ на усиление влияния человечества на природную среду, возрастают ее ответные реакции на возникающие в ней изменения, что приводит к возникновению в некоторых районах планеты кризисных ситуаций, зон экологических бедствий и катастроф. Общеизвестно наступление *глобального экологического кризиса*. К началу XXI века проблема сохранения природной среды стала глобальной общечеловеческой проблемой.

Человек признает необходимость регулирования своих отношений с природой, но при этом не считает их наиважнейшими для своего выживания и по-прежнему не согласовывает цели экономического развития с возможностями природы. Экономический рост, превышающий порог допустимых нагрузок, выступает как основной дестабилизирующий фактор для окружающей среды. Именно в экономическом росте кроются современные экологические проблемы и угрозы *глобального кризиса*. В соответствии с законом ВДР, искусственный рост эколого-экономического потенциала ограничен термодинамической устойчивостью природных систем. Поэтому главную опасность в этой ситуации представляет сохранение взаимного сти-



мулирования роста человечества и потребления *природных ресурсов*. Именно количественная экспансия человеческого общества является основной причиной современного экологического кризиса.

Зависит ли благополучное существование человека от наличия и сохранения природных ресурсов? Человек является одним из 3 млн. известных ныне биологических видов. Он входит в биотический компонент биосферы, включен в круговорот ее веществ и подчиняется закону В.И. Вернадского о физико-химическом единстве вещества. Экологическое сходство человеческой популяции с популяциями всех других биологических видов заключается также в том, что человечеству присущи та же генетическая цель и весь спектр экологических связей, которые выявлены в природных популяциях. Следовательно, человек, как вид, неотделим от биосферы.

Но экологическая ниша современного человека больше определяется социальными законами, правилами, моралью, нежели биологическими законами. Вследствие этого человек в значительной мере утратил потенциал своих биологических адаптаций и является одним из первых кандидатов на уход с арены жизни в результате им же вызываемых изменений среды обитания. Этот вывод согласуется с *Правилom социально-экологического развития*, согласно которому «Общество развивается до тех пор и постольку, поскольку сохраняет равновесие между своим давлением на среду и восстановлением этой среды – природно-естественным и искусственным».

Возможен ли выход из сложившейся ситуации? Видимо да. Так, *Правило ускорения развития* говорит, что в ответ на стремительное антропогенное изменение среды обитания человека и условий ведения его хозяйства, по принципу обратной связи происходит ускоренная перемена в социально-экологических свойствах человека, экономическом и техническом развитии общества. Это возможно, например, за счёт смены поколений техники, перехода на ресурсосберегающее наукоемкое производство, демографического регулирования. Однако для этого необходимо, чтобы ускорение развития человечества соответствовало возникшему историческому сбою. Пока это развитие явно отстает, что создает реальную опасность для благополучия людей. Для того чтобы вышеназванные естественные правила работали, необходимо включение ряда новых глобально-политических, правовых и экономических механизмов.

УДК 549.67

И.Ю. Козловская, канд. техн. наук, ассист., [kozlowskaya.inna@yandex.ru](mailto:kozlowskaya.inna@yandex.ru) ;  
Е.Н. Дорошка, студ. 5 к. (БГТУ, г. Минск)

## АКТИВАЦИЯ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

Цеолиты и цеолитсодержащие материалы широко используются в различных сорбционных процессах. Это объясняется свойствами цеолитов, алюмо- и кремнийкислородный каркас которых имеет избыточный отрицательный заряд, скомпенсированный катионами щелочных и редкоземельных металлов, что объясняет их высокую ионнообменную и сорбционную емкость. Присутствие цеолита в отработанных катализаторах нефтепереработки обуславливает возможность их использования в качестве сорбционных материалов.

Перед использованием в качестве сорбента цеолитсодержащий материал может быть подвергнут активации для улучшения сорбционных свойств. Высококремнистые цеолиты являются устойчивыми к действию водных растворов кислот, поэтому для повышения сорбционной емкости по ионам металлов проводят их активацию растворами соляной и серной кислот. Это приводит к последовательному замещению катионов в цеолите ионами гидроксония  $H_3O^+$  или протоном  $H^+$ , и, соответственно, к увеличению ионнообменной емкости. Для увеличения сорбционной активности возможна щелочная активация отработанных цеолитсодержащих сорбентов, а также обработка раствором хлорида натрия.

При изучении условий химической активации отработанного цеолитсодержащего катализатора крекинга (ОКК) установлено:

– обработка 20%-м раствором соляной кислоты приводит к повышению сорбционной емкости по ионам железа на 86% (до 1,38 мг-экв/г) по отношению к исходному ОКК, сорбция преимущественно протекает по ионообменному механизму;

– использование для активации растворов хлорида натрия сопровождается снижением сорбционной емкости по ионам железа (с 0,8 мг-экв/г до 0,2 мг-экв/г), что, возможно, связано с локализацией ионов натрия в микропорах цеолита;

– щелочная обработка приводит к незначительному увеличению сорбционной емкости в диапазоне концентраций 5–30 мг/дм<sup>3</sup> (до 1 мг-экв/г), а после к ее снижению, что объясняется наличием избыточного отрицательного заряда в цеолите после обработки гидроксидом натрия и снижением его доступности для сорбируемых ионов.

УДК 502.3

А.В. Дубина, ассист.; В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук  
(БГТУ, Минск)

## **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА СКОРОСТЬ ДЕСТРУКЦИИ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ВОДЕ**

Формальдегид обладает высокой токсичностью и очень низкой степенью деструкции при применении обычных методов обработки. На сегодняшний день, новые окислительные технологии (НОТ) (англ. Advanced oxidation process, AOP), к которым относят гомогенные и гетерогенные фотокаталитические процессы, озонирование, электрохимические процессы являются наиболее востребованными.

Данные технологии обеспечивают деградацию и минерализацию органических соединений в различных условиях в водной среде при взаимодействии с гидроксильными радикалами, озоном, кислородом, пероксидом водорода.

Целью работы было изучение влияния различных факторов на скорость деструкции формальдегида в воде.

Сточные воды обрабатывались при различных условиях (при разном значении рН, в присутствии или отсутствии катализатора, разном соотношении катализатор/формальдегид).

В зависимости от выбора условий обработки, разложение может быть полным, с образованием углекислого газа и воды или приводить к образованию промежуточного продукта - муравьиной кислоты.

Представлены результаты исследования окисления формальдегида в фотокаталитическом реакторе. Рассмотрено влияние катализаторов, рН, температуры на скорость деструкции водного раствора формальдегида. Получены начальные скорости деструкции. Экспериментальные результаты показали, что деструкция формальдегида происходит быстрее при высоких значениях рН (11- 12).

Показано, что деструкция водного раствора формальдегида – сложный многостадийный процесс, идущий по радикальному механизму. Скорость деструкции формальдегида зависит от внешних факторов.

Проведение процесса в щелочной среде дает возможность полностью разрушить формальдегид и максимально уменьшить конечный ХПК раствора.

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДОЛОМИТА ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ФОСФАТОВ В ПРОЦЕССЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ И ОБРАБОТКИ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД**

Сокращение запасов разведанного фосфорсодержащего сырья и борьба с эвтрофикацией водных объектов являются хорошими стимулами для разработки способов извлечения фосфора на очистных сооружениях канализации. Фосфаты могут быть извлечены из сточных вод, избыточного активного ила, золы от сжигания осадков сточных вод, возвратных потоков, образующихся в результате обработки осадков сточных вод.

Значительный вклад в общую нагрузку по фосфору на сооружения биологической очистки вносит возврат иловой воды из уплотнителей и иловых площадок, аэробной и анаэробной стабилизации и фугата обезвоживания осадков сточных вод (возвратных потоков) в приемную камеру очистных сооружений. Эти потоки содержат до 60% фосфатов, связанных на стадии биологической очистки, а их концентрация может до 20 раз превышать концентрацию в поступающих на очистку сточных водах.

Одним из вариантов извлечения фосфора из возвратных потоков очистных сооружений является использование доступных материалов, обладающих высоким потенциалом удаления фосфатов. К достоинствам данного способа относят низкую стоимость, простоту организации и возможность использования отработанного материала в качестве фосфорсодержащей почвоулучшающей добавки.

Целью работы было определение условий термической обработки доломита, обеспечивающих максимальное извлечение фосфатов. Объектами исследования выступали доломит месторождения Руба и фугат удаляемы при обезвоживания осадков сточных вод.

Доломит подвергали термообработке, в ходе которой варьировали: продолжительность, температуру обжига, добавки-интенсификаторы обжига, дисперсность доломита. Влияние режима термообработки на активность доломита оценивали по степени извлечения фосфатов из фугата, Содержание фосфатов определяли согласно СТБ ИСО 6878-2005. Доза доломита составляла 10 кг/м<sup>3</sup>.

Показано, что использование для извлечения фосфатов из возвратных потоков очистных сооружений обожженного доломита позволяет достигнуть степени очистки фугата более 95%, при начальной концентрации 140 мг Р/дм<sup>3</sup>.

УДК 542.61+543.422.3

Т. Н. Зинькова, доц., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск)

А. Л. Гулевич, проф., д-р хим. наук (БГУ, г. Минск)

## **ПРОГНОЗИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ЭКСТРАКЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАРБОКСИЛАТОВ**

Экстракционно-фотометрический метод анализа является одним из относительно простых методов, не требующим дорогостоящего оборудования. Но для разработки эффективных экстракционно-фотометрических методик определения любых ионов, в том числе карбоксилатов, необходимо использовать соответствующие достаточно эффективные и селективные экстракционные системы.

В связи с этим весьма полезной представляется предварительная оценка мешающего влияния посторонних анионов на экстракционно-фотометрическое определение карбоксилатов. Мы предложили способ предварительной количественной оценки влияния посторонних анионов на основе данных о константах их распределения в экстракционных системах с участием высших четвертичных аммониевых солей (в форме кислотных красителей). С учетом конкурирующих процессов обмена посторонних анионов на анионы красителей и их вклада в оптическую плотность было выведено уравнение взаимосвязи экстракционных и концентрационных параметров, с помощью которого можно оценивать фактор селективности – предельное соотношение исходных концентраций мешающих и основных анионов, при котором (с учетом заданных степени извлечения основных ионов и избыточной концентрации экстрагента) относительная ошибка определения основных карбоксилат-ионов составит  $100/n$ , % (где  $n$  – соотношение концентраций красителя, вытесненного в водную фазу за счет основных и посторонних анионов). Проведены расчеты для экстракционных систем с участием бензоата, трихлорацетата и ряда мешающих анионов, а также показаны возможности учета влияния сольватирующих добавок класса трифторацетофенонов на экстракцию карбоксилатов.

Таким способом можно проводить предварительную оценку селективности экстракционно-фотометрических методик для анализируемых объектов с известным или предполагаемым ионным составом и в случае необходимости скорректировать параметры экстракционной системы в сторону большей ее эффективности.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ СЛОЖНОГО СОСТАВА**

Одним из перспективных направлений переработки отработанных электролитов цинкования является получение из них пигментов, которые могут быть использованы в лакокрасочной промышленности для изготовления красок, эмалей, грунтовок, шпатлевок и других пигментированных материалов, в керамической промышленности, а также для окраски изделий в массе (строительные материалы, пластмассы, резина и др.).

При разработке технологии получения пигментов из отработанных электролитов цинкования необходимо учитывать, что они содержат не только хромофорные элементы (цинк), но и другие компоненты, входящие в состав электролитов цинкования и продукты их разложения, т. е. имеют сложный состав.

Поэтому целью нашей работы являлось исследование влияния состава отработанных электролитов гальванического цинкования на качество получаемых из них пигментов.

В частности исследовали влияние блескообразователей, используемых при приготовлении электролитов цинкования, на выход и качество получаемых пигментов.

В ходе исследований установлено, что присутствие блескообразователя в отработанных электролитах цинкования снижает выход пигмента не более, чем на 3 %. При этом наблюдалось улучшение некоторых технологических параметров, например, уменьшение расхода воды, необходимой на промывку полученного пигмента, увеличение концентрации загрязняющих веществ в фильтрате и, соответственно, уменьшение их в промывных водах, что положительно влияет на выбор схемы очистки фильтрата и промывных вод.

Для оценки качества полученных пигментов использовали такие показатели как: укрывистость, рН водной суспензии, маслосодержание, массовая доля веществ, растворимых в воде. Полученные результаты свидетельствуют, что полученные пигменты соответствуют установленным требованиям по всем показателям, кроме маслосодержания (отклонение от требуемого значения 10 %).

На основании полученных результатов разработана принципиальная схема получения цинксодержащих пигментов из отработанных электролитов.

С. У. Тлеуменова, доц., канд. биол. наук,  
М. Ю. Ишмуратова, проф., канд. биол. наук  
(КарГУ им. академика Е.А. Букетова, г. Караганда)

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ВНЕСЕНИЯ БИОУГЛЯ НА рН ПОЧВЫ

Биоуголь считается высоко-экологическим и недорогим продуктом, который, помимо улучшения структуры почвы, способствует связыванию азотистых веществ, что снижает выбросы аммиака в окружающую среду. Низкое содержание серы и тяжелых металлов не загрязняет окружающую среду, особенно почву, и не влияет отрицательно на растительный и животный мир [1-4]. На базе химического факультета КарГУ им. Е.А. Букетова была разработана технология получения биоугля из травянистых многолетних растений.

Целью настоящего исследования являлось изучение влияния внесения биоугля на показатели рН почвы.

При изучении влияния биоугля на рН почвы мы модулировали кислые и основные почвы при помощи внесения минеральных кислот и щелочей. Изменение рН проводили при помощи рН-метра Soil Survey Instrument 4 in 1 Keching КС-300.

В эксперименте с защелачиванием почвы результаты показали, что биоуголь способен нейтрализовать рН (табл. 1).

Исходные рН почвы после внесения щелочи составили от 7 до 8,5. После внесения биоугля наблюдается уменьшение значения рН в сторону нейтрализации и подкисления почвы. Так, при исходном уровне рН после внесения щелочи 7 добавление биоугля подкисляет почву до 6,5. При начальном показателе рН 7,5; 8 и 8,5 % биоуголь оказывает нейтрализующее действие. Так, уровень рН в конце эксперимента был равен 7.

**Таблица 1 - Влияние биоугля для изменения рН щелочной почвы**

Начальный уровень рН исходного почвогрунта	Уровень рН после внесения щелочи	Уровень рН после внесения щелочи и биоугля	Разница после добавления биоугля
6,5	7,0	6,5	0,5
6,5	7,5	7,0	0,5
6,5	8,0	7,0	1,0
6,5	8,5	7,0	1,5
6,5	8,5	7,0	1,5

В эксперименте с подкислением почвы результаты показали, что биоуголь проявляет более нейтрализующие свойства (табл. 2).

Почва после внесения кислоты приобрела рН от 5 до 6, тогда как внесение биоугля смещает рН в нейтральную сторону. Так, при

исходном уровне рН 6 после внесения биоугля показатели становятся нейтральными – 7,0. При исходном уровне рН равном 5 и 5,5 внесение биоугля позволило сместить рН до 6 и 5,5. Только в 1-ом варианте опыта не отмечено изменения рН почвы после внесения биоугля.

**Таблица 2 - Влияние биоугля на изменение рН кислой почвы**

Начальный рН	С кислотой	С добавлением биоугля	Разница после добавления биоугля
7,0	6,0	7,0	1,0
7,0	5,0	6,0	1,0
7,0	5,5	6,0	0,5
7,0	6,0	6,0	-
7,0	5,0	5,5	0,5

Выявлено, что биоуголь способен нейтрализовать слабо-кислые и слабо-щелочные почвы. Так, щелочные почвы с рН от 7 до 8,5 после внесения биоугля меняли свои показатели рН до 6,5-7. Внесение биоугля на слабо-кислые почвы (рН 5-6,5) способствует их нейтрализации, конечные значения рН составили от 5,5 до 7.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рижия, Е.Я. Влияние биоугля на эмиссию закиси азота из дерново-подзолистой супесчаной почвы и урожай ярового ячменя / Е.Я. Рижия, Н.П. Бучкина, А.С. Белинец // Международный экологический форум. М., 2013.
2. Giani, L. Plaggen threpts in north-west Russia, Genesis, properties and classification / L. Giani, O. Chertov, C. Gebhardt, O. Kalinina, M. Nadporozhskaya, E. Tolkdorf-Lienemann // Geoderma, 2004, 3.
3. Demirbas, A. Effects of temperature and particle size on bio-char yield from pyrolysis of agricultural residues / A. Demirbas // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2004, 72.
4. Blume, H.P. Plaggen soils: Landscape history, properties, and classification / H.P. Blume, P. Leinweber // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. 2004, 67, 3.



УДК: 544.47-022.532:665.637-404

Ж.Б. Кудьярова, ст. преп., канд. хим. наук;  
А.В. Мироненко, доц., канд. хим. наук;  
З.А. Мансуров, проф., д-р хим. наук;  
А.Б. Казиева, магистрант; А.М. Айтмагамбетова, магистрант  
(КазНУ им. аль-Фараби, г.Алматы)

## **ВЛИЯНИЕ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ НА КОНВЕРСИЮ СУХОГО РИФОРМИНГА МЕТАНА И ВЫХОДЫ ЦЕЛЕВЫХ ПРОДУКТОВ**

В настоящее время идет поиск новых каталитически-активных соединений, способных как по активности, так и по устойчивости стать альтернативой никелевым контактам. В представленной работе исследована каталитическая активность полиоксидных катализаторов на основе стеклоткани в процессе углекислотной конверсии метана.

Образцы катализаторов готовились на основе стеклоткани марки КТ-11-ТО, выдерживающей температуру 1200 °С. Активные компоненты катализатора наносились на поверхность стеклотканой матрицы методом “solution combustion” [1].

Активность катализаторов проверялась on-line с использованием газохроматографического метода анализа на приборе «ХРОМОС ГХ-1000». Анализ проводился на насадочных колонках внутренним диаметром 3мм, длиной 2м, заполненных сорбентами NaX и Porapak N. В качестве газов носителей выступали He и Ar с использованием детекторов по теплопроводности.

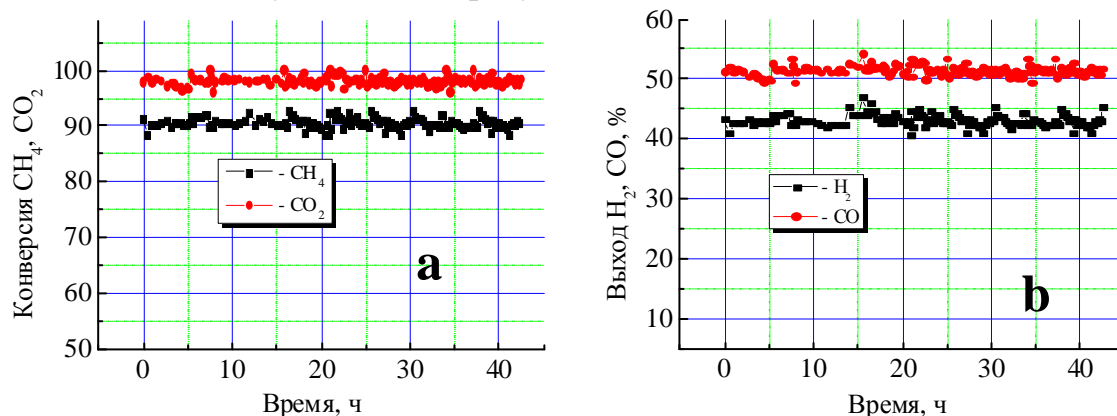
Проведены эксперименты по исследованию каталитической активности системы, включающей в себя MgO-NiO-CoO (восстановитель - карбамид), по температуре и объемной скорости подачи исходных компонентов. Содержание оксида магния варьировалось от 0,5 до 3%, содержание оксида никеля и оксида кобальта изменялись от 0 до 1,5 %.

На основе полученных газохроматографических данных установлено, что для катализатора (MgO - 1,6 %; NiO - 0,75 %; CoO - 0,75 %) и Q - 8700 ч<sup>-1</sup> при подъеме температуры от 600 до 850 °С конверсия метана достигает 84,7 %, а диоксида углерода 93,2 %. В этих же условиях выходы водорода и монооксида углерода составляют - 37,5 и 48,8 %, соответственно.

Объемная скорость задавалась от 4800 до 12000 ч<sup>-1</sup>. Условия проведения процесса: MgO - 1,6 %; NiO - 0,75 %; CoO - 0,75 %; T - 730 °С. При указанных условиях конверсия метана и диоксида углерода, а также выходы продуктов реакции проходят через максимумы расположенные в области объемных скоростей 10200-10500 ч<sup>-1</sup> и составляют для конверсии метана 66 %, а для конверсии диоксида углерода -

76,5 %. Выходы водорода и монооксида углерода в области максимумов соответствуют для  $H_2$  - 27,6 и для  $CO$  - 37,4 %.

На рисунке 1 представлены данные по проверке образца катализатора на длительность сохранения каталитической активности. Был испытан образец, в состав которого входили 3%  $MgO$ ; 1%  $NiO$ ; 0,5%  $CoO$  (восстановитель - карбамид). Испытания проходили в течении 42 часов и показали устойчивые результаты.



**Рисунок 1 - Влияние продолжительности работы катализатора на конверсию исходных компонентов (а) и выход синтез газа (б)**

Расчет материального баланса по углероду показал, что небаланс по углероду в среднем составил 0,5 % и за время проведения испытаний находился практически на одном уровне с отклонениями  $\pm 1$  %.

Таким образом, синтезированные каталитические системы показали высокую каталитическую активность в процессе превращения метана в синтез газ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Aldashukurova G.B., Mironenko A.V., Mansurov Z.A., Shikina N.V., Yashnik S.A., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. Synthesis gas production on glass cloth catalysts modified by Ni and Co oxides // Elsevier, Journal of Energy Chemistry. – 2013. - Vol. 22. - № 5. – P. 811–818.

УДК 502.36, 544.723.3, 628.31

Г.И. Гусев, асп.; А.А. Гушин, зав. каф. ПЭ, канд. хим. наук;  
Е. Ю. Квиткова, канд. хим. наук; Т.В. Извекова, доц., канд. хим. наук;  
А.В. Демьяновская (ИГХТУ, г. Иваново)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ВЛАГОСОДЕРЖАНИЯ СОРБЕНТОВ**

Одна из глобальных экологических проблем современности – загрязнение поверхностных и подземных вод. К одному из наиболее эффективных и часто применяемых методов очистки сточных вод от органических соединений является адсорбционный метод [1], к достоинствам которого, относятся высокая эффективность очистки (до 99,9 %), возможность очистки сточных вод многокомпонентных смесей, а также рекуперация этих веществ [2]. Важным критерием подбора сорбентов для адсорбционных установок является их водопоглощение и влагосодержание. К сорбентам, собирающим нефтепродукты с водной поверхности, предъявляются жесткие требования: при контакте с водной поверхностью сорбенты должны собирать нефтепродукты, не адсорбируя воду. Установление степени влажности сорбентов имеет важное значение, поскольку при влажности более 5 % изменяются свойства сорбента при его хранении и транспортировании.

В работе нами были определены такие сорбционные свойства сорбентов как водопоглощение и влагосодержание сорбентов различного состава, естественного и искусственного происхождения. Ранее нами был определен показатель сорбционной емкости по нефтепродуктам для данных сорбентов [3].

Водопоглощение определялось отношением массы поглощенной воды к массе сорбента, потраченного на сорбцию:

$$B = T_{\text{погл}} - T_{\text{сорб}} / T_{\text{погл}}$$

где  $T_{\text{погл}}$  - масса сорбента с поглощенной водой, г;  $T_{\text{сорб}}$  - масса сорбционного материала, г;  $B$  — водопоглощение, г/г.

Влажность сорбентов определяется по методике ГОСТ 12597-67 при высушивании навески продукта в сушильном шкафу до постоянной массы и определении уменьшения массы продукта. Массовая доля воды выражается в процентах. В таблице 1 представлены результаты по определению водопоглощения сорбентов. Найдено, что максимальное значение водопоглощения наблюдается для сорбента СЦН - Сорб (10 г/г). Результаты исследований показали, что сорбент ОI-Ex Hard является гидрофобным, т.к. практически не поглощал воду (водопоглощение 0,08 г/г). Низкое значение водопоглощения также было характерно для Цеолита природного (0,43 г/г), Шунгита (0,42 г/г) и для МГС Сорб (0,5 г/г).

**Таблица 1 – Результаты определения водопоглощения сорбентов**

Название сорбента	Состав	Влагосодержание, %	Водопоглощение, г/г
МГС Сорб	SiO <sub>2</sub> (47-50 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (22,5 %), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (27 %)	0,84	0,50
ЦТР Сорб	SiO <sub>2</sub> (75-80 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13,1-15 %)	0,40	0,86
СМД Сорб	SiO <sub>2</sub> (92 %) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6 %)	0,06	1,63
ОI-Ех Al Wetter	Полиуретан (70 %)	0,17	0,64
Эколан	Продукт пиролиза древесины (92-95 %)	0,35	0,75
ОI-Ех 82	Полиуретан (90 %)	0,33	0,57
ВСТ Сорб	Вермикулит (SiO <sub>2</sub> (37,2 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6,2 %), CaO (15,3 %), Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (19 %), MgO (13,1 %))	0,52	5,61
Сонет Сорб	Торф (85%)	1,04	0,69
Шунгит	С (26-30 %), SiO <sub>2</sub> (37,2 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (6,2 %), K <sub>2</sub> O (25 %).	0,05	0,42
СЦН Сорб	Целлюлоза (95 %)	0,22	10,00
Цеолит природный	SiO <sub>2</sub> (70 %), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (13,1 %)	0,39	0,43
ОI-Ех Hard	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , глинистый сланец (100 %)	0,34	0,08

Наименьшее влагосодержание характерно для таких сорбентов, как СМД Сорб, Шунгит и ОI-Ех Hard. Максимальными значениями влагосодержания Наибольшее обладают торфяной сорбент Сонет Сорб и МГС сорб. Для остальных сорбентов влагосодержание не превышает 0,5 % от их массы. Влажность всех исследуемых образцов кроме сорбента марки Сонет Сорб не превысила 1 %, что позволяет их использовать в промышленном масштабе.

Таким образом, можно сделать вывод, что наилучшим сорбентом для очистки в воды от органических соединений по показателям водопоглощения и влагосодержания является ОI-Ех Hard, характеризующийся минимальными значениями как водопоглощения, так и влагосодержания.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И. // Известия Томского политехнического университета. 2011. Т. 319. №3. С. 146.
2. Смирнов А.Д. Сорбционная очистка воды. Л.: Химия, 1982. С. 168.
3. Пожарная и аварийная безопасность: сборник материалов XI Международной научно-практической конференции, посвященной Году пожарной охраны, Иваново, 24–25 ноября 2016 г. – Иваново: ФГБОУ ВО Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, 2016. – 768 с.

С.А. Буймова, доц., канд. хим. наук;  
А.Г. Бубнов, проф., д-р хим. наук, доц.; А.В. Чернышова, магистрант  
(ИГХТУ, г. Иваново)

## **ПОКАЗАТЕЛИ РИСКА ДЛЯ ПОДТВЕРЖДЕНИЯ СООТВЕТСТВИЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКТОВ ПИТАНИЯ**

Вопросы технического регулирования в управлении качеством и безопасностью продукции рассматриваются и учитываются в различных сферах деятельности. При подтверждении соответствия качества продуктов питания, до сих пор используется только система нормативных значений или предельно допустимых концентраций конкретного контролируемого показателя [1].

В связи с этим целью работы являлось рассмотрение показателя риска с точки зрения возможного его использования при сертификации и подтверждении соответствия продуктов питания.

Для исследований были отобраны пробы: масел подсолнечных рафинированных дезодорированных, консервов мясных «Говядина тушеная», сыров плавленых, галет классических, изготовленных из муки 1 сорта, различных торговых марок, а также аналогичных продуктов входящих в состав индивидуального рациона питания (ИРП № 2) сотрудника МЧС России<sup>1</sup>.

Контроль качества образцов осуществлялся по следующим показателям:

– органолептическим: внешний вид, цвет, вкус, запах, консистенция (для всех образцов продуктов), а также форма, поверхность, вид в изломе (для галет классических);

– безопасности: величине pH; содержанию минеральных веществ ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}_{\text{общ}}$ ); наличию токсичных элементов ( $\text{As}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ); содержанию хлорорганических пестицидов (ДДТ,  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -ГХЦГ, гептахлор);

– назначения: массовой доли жира и СГ (для консервов мясных); толщине, влажности, щёлочности, кислотности, намокаемости, массовой доли золы и жира (для галет).

---

<sup>1</sup>Исследование качества продуктов из ИРП было обусловлено тем, что в зонах бедствия, связанных с природными или техногенными факторами (примером может служить наводнение, произошедшее летом 2012 г. в г. Крымске, события на Дальнем Востоке России летом 2013 г., гуманитарная ситуация в Ростовской области вблизи границы юго-восточной Украины в 2014 г) в большинстве случаев возникают проблемы с наличием продуктов питания и питьевой воды, поэтому возможно единственным источником питания для детей могут быть продукты из ИРП для сотрудников МЧС, которые первыми пребывают в зону бедствия.

Расчёт величин риска основывался на исходных данных количественного анализа и проводился по величине максимальных концентраций обнаруженных компонентов. Для контролируемых соединений металлов (не обладающих канцерогенными свойствами) были рассчитаны средние суточные дозы, поступающие в организм человека при регулярном употреблении рассматриваемых образцов продуктов питания (*CDI*), мг/(кг·сут.) [2].

Для канцерогенных веществ (таких как соединения Cd, Pb, As и др.) был рассчитан пожизненный индивидуальный риск смерти (*LR*, доли ед.) [2]. Для определения величины ущерба, наносимого здоровью людей от тех или иных неблагоприятных факторов, был использован подход, предложенный в [3], который включает расчёт сокращения ожидаемой продолжительности жизни из-за ухудшения её качества (*LLE*, год). Зная, величину *LLE*, можно рассчитать ущерб, выраженный в денежном эквиваленте (руб.), наносимый здоровью населения [3].

Полученные значения индивидуальных рисков (*LR*) при употреблении рассматриваемых продуктов можно отнести к относительно низким и средним. Значения сокращения ожидаемой продолжительности жизни (*LLE*) соответствуют незначительным рискам для плавленого сыра и галет классических и приемлемым для консервов мясных.

Наряду с санитарно-гигиеническими критериями качества продуктов питания, в технических регламентах необходимо учитывать и критерии риска её употребления.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Клещина, Ю.В. Мониторинг за контаминацией продовольственного сырья и пищевых продуктов токсичными элементами [Текст] / Ю.В. Клещина, Ю.Ю. Елисеев // Гигиена и санитария. – 2013. – № 1. – С. 81, 82.
2. Бубнов, А.Г. Методические подходы к оценке вероятного ущерба для здоровья населения из-за химического загрязнения воды и продуктов питания [Текст] / А.Г. Бубнов, С.А. Буймова, В.И. Гриневич, Н.И. Журавлёва, В.Ю. Курочкин, Б.С. Морозкин // Проблемы анализа риска. – 2015. – № 5. – С. 42 – 55.
3. Cohen, V.L. Catalog Of Risks Extended And Updated [Text] / V.L. Cohen // Health Physics. – 1991. – Vol. 61. – P. 89 – 96.

УДК 502.51(282.02):556.3(043.2)

М. И. Суслов, магистрант; К.А. Булкина, магистрант;  
А.Г. Бубнов, проф., д-р хим. наук, доц.;  
С.А. Буймова, доц., канд. хим. наук (ИГХТУ, г. Иваново)

## **ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ДАННЫХ МОНИТОРИНГА И РАСЧЁТ РИСКОВ ОТ УПОТРЕБЛЕНИЯ РОДНИКОВЫХ ВОД**

Во всем мире неудовлетворительное качество водоснабжения из распределительной сети, недостаточный санитарный контроль и гигиена считаются второй после плохого питания серьезнейшей причиной потери потенциально здоровых лет жизни из-за смерти и болезни. Поэтому все большая часть населения предпочитает употреблять в качестве альтернативного источника питьевой воды – родниковую воду [1].

В связи с этим целями работы являлись: анализ показателей качества родниковых вод с построением контрольных карт  $T^2$ -Хотеллинга, получение регрессионных и корреляционных зависимостей; рассчитать и проанализировать показатели риска для здоровья населения города Иваново от употребления родниковой воды.

Объектами мониторинга и наших исследований являлись 3 родника. Мониторинг родников проводился ежемесячно (2003-2015 гг.). Контроль качества родниковой воды осуществлялся по следующим показателям: обобщённые, общее содержание металлов, содержание анионов и катионов.

Первым этапом работы являлось проведение регрессионного и корреляционного анализа, а также нахождение парной корреляции между содержанием различных компонентов в родниковой воде г. Иваново.

Вторым этапом работы являлось анализ и построение многомерных контрольных карт  $T^2$ -Хотеллинга. Таким образом, было выявлено, что за исследуемый период качество родниковой воды находилось в статистически неуправляемом состоянии.

В работе использовались нормативная в России методика оценки риска для здоровья населения [3] и методические подходы для оценки различных экологических рисков, предложенные учёными из ДНТУ [4]. По [4] рассчитываются верхний и нижний пределы возможных рисков, а по [3] рассчитываются риск развития длительной интоксикации и риск развития неблагоприятных органолептических эффектов. Затем была проведена сравнительная характеристика двух подходов путём построения гистограмм.

В ходе анализа выяснилось, что при расчёте нижней границы

возможного риска здоровью, значение её величины оказалась отрицательным – что невозможно, так как величина риска может находиться только в интервале от 0 до 1. Следовательно, не имеет смысла использовать этот подход для расчёта нижней границы риска применительно к родниковым водам. Отметим, что наблюдаемое снижение рисков от перорального употребления данных вод не позволяет говорить об их допустимом качестве.

По результатам выполненного анализа можно сказать, что:

1. В ходе анализа многомерных КК  $T^2$  Хотеллинга были обнаружены систематические скачки осенью 2010 г. и весной 2011, 2012 гг. на всех графиках зависимостей, связанные с весенним половодьем и осенними паводками.

2. Уровни риска, рассчитанные за период 10 лет, начали незначительно падать, что свидетельствует о тенденции улучшения не только качества родниковой воды в объектах мониторинга, но и состояния окружающей родники среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнов, А. Г. Методика выявления ущерба для здоровья населения из-за употребления родниковой воды: [Текст] / А. Г. Бубнов, С. А. Буймова // Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение. – 2012. - №3, - С. 82-89.

2. Суслов, М.И. Статистические методы анализа в экологическом мониторинге родниковых вод / М.И. Суслов, К.А. Булкина, А.Г. Бубнов, С.А. Буймова, Ю.В. Царёв // Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение. – 2016. № 1 (45), – С. 107-115.

3. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (Утверждено первым заместителем Министра здравоохранения РФ, Главным государственным санитарным врачом РФ Г.Г. Онищенко от 5 марта 2004 г.).

4. Звягінцева, А.В. Оцінка екологічних ризиків при забрудненні водних об'єктів (на прикладі рік та водоймищ донецької області): [Текст] / А.В. Звягінцева // Вісник Донецького університету. Серія природничі науки. – 2007. – №2. – С. 330-337.



А.В. Дернович, начальник технологического отдела  
(ЗАО «ДиАрКласс», г. Минск); Антонович В.А.

## **ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ В РЕЗУЛЬТАТЕ КРАШЕНИЯ ШЕРСТЯНОГО И ИСКУССТВЕННОГО ВОЛОКНА**

Проблема обезвоживания осадков, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна является одной из важных и одновременно трудно решаемых. Несмотря на огромное число отечественных и зарубежных разработок, данную проблему нельзя считать решенной. Поэтому поиск новых эффективных способов переработки рассматриваемых отходов является по-прежнему актуальным.

**Цель работы** - совершенствование методов обезвоживания шламов красильных, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна. Основным методом утилизации осадков является метод сжигания. Это колоссальные потери для промышленности – фактически это безвозвратные потери средств предприятий и постоянные потери от штрафных санкции за превышение ПДК в стоках и воздушных выбросах предприятий.

В большинстве исследований и реализованных технологических установках рассматриваются методы утилизации и обезвоживания шламов, которые условно можно разделить на группы: 1 – сжигание, 2 – химическая обработка, 3 – смешивание с различными отходами производства и бытовым мусором с последующим захоронением на полигонах ТКО и несанкционированных полигонах и свалках. Все из перечисленных методов имеют существенные недостатки.

Для обезвоживания осадков, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна мы предлагаем использовать метод вымораживания.

**Краткое описание работы установки.** Осадок, образующийся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна выдерживается определенное время при отрицательных температурах в холодильной камере. Применяя установку можно получать: обезвоженный твердый остаток, с долей воды менее 25,0 %. Для внедрения данного метода обезвоживания можно использовать серийно выпускаемое холодильное оборудование.

**Выводы:** Предложенная технология обезвоживания может быть применена для осадков, образующихся в результате крашения шерстяного и искусственного волокна, в том числе накопившихся за годы эксплуатации заводов и комплексов.

УДК 628.339.048.5

Я. В. Радовенчик, ст. преп., канд. техн. наук; О. Р. Морозова, магистр  
(НТУУ "КПИ им. И. Сикорского", г. Киев, Украина)

## **ИНТЕНСИФИКАЦИЯ ИСПАРЕНИЯ С ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ**

Сегодня на территории любой промышленно развитой страны имеется большое количество природных или искусственных водоемов, которые используются для хранения жидких или чрезмерно увлажненных промышленных отходов. Существует также огромное количество технологических емкостей того же предназначения. Самым распространенным и простым сегодня является термический метод утилизации этих отходов, однако он требует огромных расходов энергии. В большинстве случаев, такие водоемы и технологические емкости используются в качестве хранилищ отходов без проведения каких-либо операций с ними, а интенсификация испарения с их поверхности является всегда актуальной и своевременной.

Нами предложено для интенсификации процесса испарения использовать материалы с капиллярными свойствами. Конструктивно они представляют собой соответствующие тонкослойные приспособления, установленные вертикально в водоеме. Под действием капиллярных сил по узким порам жидкая фаза поднимается на определенную высоту, многократно увеличивая поверхность испарения. Для различных материалов, в зависимости от размера пор, высота поднятия жидкой фазы может достигать 2 м. Поэтому интенсивность испарения может возрастать многократно. Например, проведенные нами эксперименты с использованием волокон целлюлозы показали, что в зависимости от плотности упаковки волокон, высота поднятия жидкости в капиллярах колеблется от 15 до 38 см. Исследования проводили при размещении указанного устройства шириной 7,5 см в мерный стакан диаметром 7,6 см. Было установлено, что при температуре воды и окружающей среды 20 °С в обычных условиях из стакана испаряется в течение 2 суток 2 см<sup>3</sup> жидкости. В стакане, где размещалось предложенное устройство, объем испарившейся жидкости за то же время, в зависимости от толщины устройства, колебался в диапазоне 40–190 см<sup>3</sup>, что составляет увеличение интенсивности испарения в 20–95 раз.

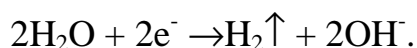
УДК 628.164

Я.Ю. Иванова, ст. преп.; А.В. Неведров, доц., канд. техн. наук;  
Т.Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук  
(КузГТУ им. Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово)

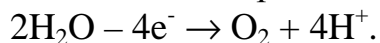
## **ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ УСТАНОВОК АНТИНАКИПНОЙ ВОДОПОДГОТОВКИ ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ СЕТЕЙ**

На предприятиях тепловой энергетики вода, используемая для подпитки тепловых сетей и котлов, подвергается обработке с целью снижения способности к отложению накипи на поверхностях теплофикационного оборудования. Снижение накипеобразования осуществляется путем водоподготовки, однако в процессе работы установок образуются сточные воды, в которых содержатся хлористые кальций, магний, натрий и другие загрязняющие вещества в концентрациях, значительно превышающих предельно допустимые. Эти сточные воды, попадая в водоемы, наносят им большой ущерб. Поэтому актуальна проблема повышения экологической безопасности процессов водоподготовки для тепловых сетей.

Одним из наиболее экологически безопасных методов водоподготовки является обработка воды эклектическим полем. Снижение накипеобразования при электрообработке воды объясняется тем, что укрупнение накипеобразующих частиц резко уменьшает их способность к адгезии на стенках теплообменников. Процесс коагуляции протекает под действием продуктов электролиза воды, количество которых пропорционально дозе электричества. Основной реакцией на катоде является разложение воды с выделением газообразного водорода и ионов гидроксила [1-2]:



На нерастворимых анодах основная реакция:



Были проведены опыты по определению эффективности данного метода. Обработка воды электрическим полем осуществлялась в герметичной ячейке, в которой встроены металлический катод, графитовый анод и штуцера для входа и выхода воды. На катод и анод подавался электрический ток от источника постоянного тока. Таким образом, между анодом и катодом создавалось постоянное электрическое поле. Исследуемая вода (свойства воды представлены в табл. 1) подвергалась действию электрического поля, в результате чего частицы накипеобразователей осаждались на поверхности металлического катода.

**Таблица 1 – Качественные характеристики воды**

№ п/п	Показатель качества воды	Значение показателя, мг-экв/л
1	Жесткость воды	5,2
2	Щелочность воды	6,1
3	Содержание Ca <sup>2+</sup>	3,8
4	Содержание Mg <sup>2+</sup>	1,4

Была определена эффективность защиты нагревательного элемента от накипи при обработке воды электрическим полем в замкнутом режиме работы лабораторной установки (табл. 2). Эффективность (%) определялась по формуле:

$$E = \frac{m_n - m_o}{m_n},$$

где  $m_n$  - масса накипи, отложившейся на нагревательном элементе в воде, не обработанной физическим полем;  $m_o$  - масса накипи, отложившейся на нагревательном элементе в воде, обработанной электрическим полем.

**Таблица 2 – Эффективность защиты от накипи нагревательного элемента**

Плотность анодного и катодного тока	Эффективность защиты от накипи, %
Ia=7A/м <sup>2</sup> , Ik=3,5A/м <sup>2</sup>	39
Ia=14A/м <sup>2</sup> , Ik=7A/м <sup>2</sup>	69
Ia=28A/м <sup>2</sup> , Ik=14A/м <sup>2</sup>	81

Примечание: Ia, Ik – соответственно плотности анодного и катодного токов.

Таким образом, в результате проведенных опытов было установлено, что обработка воды электрическим полем является эффективным методом для предотвращения образования накипи, а так же позволяет отказаться от применения химических реагентов для водоподготовки. Следовательно, этот метод исключает загрязнение окружающей среды вредными стоками и является экологически безопасным.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кульский, Л. А. Электрохимия в процессах очистки воды. – Киев: Техника, 1987. – 220 с.
2. Муха, В. И. Предотвращение солевых отложений в системах оборотного водоснабжения с помощью физических методов // Охрана и рациональное использование водных ресурсов. – 1990. – № 7. – С.58-63.

**КРАТКИЙ АНАЛИЗ СОВРЕМЕННОГО СОСТОЯНИЯ  
МИНЕРАЛЬНО-СЫРЬЕВОГО КОМПЛЕКСА  
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН**

На сегодняшний день минерально-сырьевой комплекс (МСК) Казахстана занимает заметное положение в мировом минерально-сырьевом балансе. Он играет важную, а по ряду отраслей - стратегическую роль в Евро - Азиатском регионе. К тому же имеет высокий потенциал для дальнейшего развития и повышения влияния на мировом минерально-сырьевом рынке [1]. В настоящее время лидерами в мировом производстве минерального сырья являются такие крупнейшие страны мира как США, Австралия, ЮАР, Канада, Китай и Россия. Торговля сырьевыми ресурсами, таким образом, отражает не отсталость государства или некомпетентность правительства. Высокий уровень экономического развития в большинстве богатых природными запасами стран достигнут за счет интенсификации их добычи и переработки. Опыт таких государств, как Канада и Австралия, свидетельствует о значительном воздействии рационального использования данного потенциала на объем валового внутреннего продукта (ВВП). В Казахстане МСК наиболее быстро адаптировался к требованиям мирового рынка минерально-сырьевых комплексов. Как следствие, сегодня доля Республики Казахстан (РК) в общемировых разведанных запасах составляет [2]:

а) топливно-энергетические ресурсы: уран - 18,9% (второе место в мире); газ - 1,5%; нефть - 3,2% (седьмое место в мире); уголь - 3,1% от мировых (шестое место в мире);

б) твердые полезные ископаемые: барит - 47,2% (первое место в мире); хромовые руды - 37,6% (первое место в мире); свинец - 22% (первое место в мире); цинк - 15,2% (первое место в мире); марганец - 30% (второе место в мире); серебро - 16% (второе место в мире); медь - 7,1% (третье место в мире); железо - 6% (пятое место в мире); кобальт - 3,9% (пятое место в мире); фосфориты - 1,5% (шестое место в мире); золото - 2,7% (восьмое место в мире); бокситы - 1,4% (десятое место в мире); никель - 1,4% (двенадцатое место в мире);

в) РК по добыче и производству минерально-сырьевой продукции занимает в мире: по хромитам - второе место; по титану - второе - третье место; по урану - пятое; по цинку - шестое; по свинцу - шестое; по марганцу - восьмое; по серебру - девятое; по меди - десятое; по нефти, газу, углю и железу - входит в двадцатку ведущих стран мира.

Следовательно, в настоящее время Казахстан играет существенную роль на мировом рынке меди, урана, титана, ферросплавов и стали. Республика является монополистом на Евро-Азиатском субконтиненте по хрому и имеет значительное влияние на региональном (страны СНГ, в первую очередь - Россия) рынке железа, марганца, алюминия, угля. По мере решения вопросов транспортировки РК сможет эффективно распорядиться своими заметными запасами нефти и газа. Страна может занять достойное место на мировом нефтегазовом рынке. Если в 2007-2009 гг. показатели объемов производства как в добывающем, так и в обрабатывающем секторах промышленности РК падали из-за кризиса в мировой экономике и снижения спроса на продукцию горно-металлургического комплекса (ГМК), то с 2010 г. стал отмечаться стабильный рост (табл. 1). Благодаря расширению действующих производств и запуску новых объектов в 2011 г. в черной металлургии удалось добиться роста объемов производства передельного чугуна — на 8,5%, нерафинированной стали - на 12%, плоского проката - на 6,6%. В цветной металлургии увеличение объемов производства было достигнуто за счет увеличения выпуска аффинированного серебра - на 16,7%, аффинированного золота на 23,6%, алюминия - на 9,7%, свинца - на 7,6%, цинка — на 0,3%, меди - на 4,6%. В 2011 г. в Казахстане было добыто 51797 тыс. т железной руды (+2,7% к уровню 2010 г.), 4857 тыс. т медно-цинковой руды (+1,5 %), 2949 тыс. т марганцевой руды (-3%), 5058 тыс. т хромовой руды (-0,6%). Уровень производительности труда в ГМК является одним из самых высоких в республике. К примеру, показатель производительности труда на одного работника в год в АО «Арселор Миттал Темиртау» составляет 134 581 доллар США, в ТОО «KSP Steel» - 77 500 долларов, в ТОО «Корпорация «Казахмыс» - 55 700 долларов. За последние годы в Казахстане были значительно увеличены добыча железной руды, бокситов, золотосодержащей руды, каменного угля. Одновременно с этим благодаря реализации таких прорывных проектов, как строительство медеплавильного завода и реконструкция свинцового производства Усть-Каменогорского металлургического комплекса (ТОО «Казцинк», мощность - 70 000 катодной меди и 100 000 черного свинца в год), строительство золотоизвлекательной фабрики (ТОО «Altyntau Kokshetau», мощность -15 т золота в год), строительство электролизного завода (АО «Казахстанский электролизный завод», мощность - 250 тыс. т первичного алюминия в год) был увеличен выпуск металлов.

За 1996-2010 гг. благодаря проведению геологических работ в РК был получен прирост запасов по основным видам полезных иско-

паемых: золота - 761,6 т, меди - 5,2 млн.т, свинца - 0,6 млн. т, цинка - 1,9 млн. т, урана - 90,2 тыс. т, марганцевых руд - 40,3 млн. т, железных руд - 1634 млн. т [3].

В то же время многие горнодобывающие предприятия республики находятся еще в сложных условиях - пока нет определенности на рынках.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально- сырьевом рынке: проблемы и их решение. - Алматы: ТОО «Print - S», 2004. – 220 с.

2. Воробьев А.Е., Балыхин Г. А., Комащенко В.И. Национальная минерально-сырьевая безопасность России: современные проблемы и перспективы: Учебник. - М.: Высшая школа, 2007. - 471 с.

3. Попазов Д. ГМК: стремление к высоким переделам // «Казахстанская правда», 3 июля 2012 года, С.13.

УДК 504.064

К.Б. Бекишев, проф., канд. биол. наук; А.С. Машжан, магистр  
(КарГУ им. Букетова, г. Караганда)

#### **ЗАГРЯЗНЯЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ ГОРНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ НА ВОДНЫЕ ОБЪЕКТЫ**

Одним из видов воздействий горного производства на окружающую среду при добыче полезных ископаемых является загрязнение водных объектов (реки, озера, водоемы, подземные водоносные горизонты).

Водные ресурсы имеют большое значение для процессов горно-металлургического производства. В процессе добычи сырья и производства металлов требуются значительные объемы воды для обработки и охлаждения. Кроме того, вода представляет собой отходы производства во многих процессах горной добычи, а это поднимает вопросы качества воды для территорий в окрестностях добычи. Нельзя недооценивать тот факт, что отсутствие необходимого объема воды может представлять потенциальную угрозу для производства в цепочке энергопоставок. Как показывает хозяйственная практика, сточные воды предприятий горно-металлургического комплекса (ГМК) загрязнены минеральными веществами, флотореагентами, большинство которых токсично, солями тяжелых металлов, мышьяком, фтором, ртутью, сурьмой, сульфатами, хлоридами и т.д. Так, в водоемах, подверженных сбросам от предприятий ГМК, наблюдается до 10 ПДК превыше-

ния содержания меди, до 6 ПДК - сульфатов и других загрязняющих веществ [1].

Водоёмкость продукции ГМК предполагает эффективность использования водных ресурсов, отражающих объем воды, затраченной для получения единицы металлургической продукции. Хозяйственная деятельность предприятий угольной промышленности показывает, что на шахтах и разрезах основным загрязнителем являются взвешенные угольно-породные частицы, которые, попадая в водные объекты, вместе со сточной водой уменьшают прозрачность воды, заливают дно и берега, приводят к заболачиванию, уменьшению объема водохранилищ и нарушению в них биологического равновесия. Как следствие, постепенно вымирает рыба и все живое. Этот вид загрязнения особенно характерен для Карагандинского угольного бассейна. Загрязнение подземных водных горизонтов обычно происходит из-за несовершенства горного производства и связано с тем, что часть загрязненных шахтных или карьерных вод мигрирует в нарушенный горный массив и приносит загрязняющие элементы в подземные воды. Нередко сюда попадает и часть поверхностных стоков. Вынесенные с территории предприятия в открытую гидрографическую сеть техногенные загрязнения в составе подпитывающих вод могут попасть в грунтовые воды и далее распространиться по всему геологическому разрезу [2]. К сточным водам угольных предприятий относятся и воды поверхностного стока с отвалов шахт, разрезов и обогатительных фабрик, транспортных коммуникаций и других объектов, которые находятся в пределах горного отвода. Как показывает анализ деятельности угледобывающих предприятий, действенная мера по ограничению их вредного влияния на водные объекты - проведение мероприятий по сокращению притоков воды в горные выработки шахт и разрезов, позволяющие не только снизить объемы сточных вод и затраты на их транспортировку и очистку, но и сохранить естественные запасы и качественный состав подземных вод.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галиев С., Жумабекова С. Анализ потребления ресурсов на предприятиях горно-металлургического комплекса Республики Казахстан // Промышленность Казахстана. - 2011. - № 4 (67). - С. 38 - 43.

2. Красавин А.И. Защита окружающей среды в угольной промышленности. - М.: Недра, 1991. - 221 с.



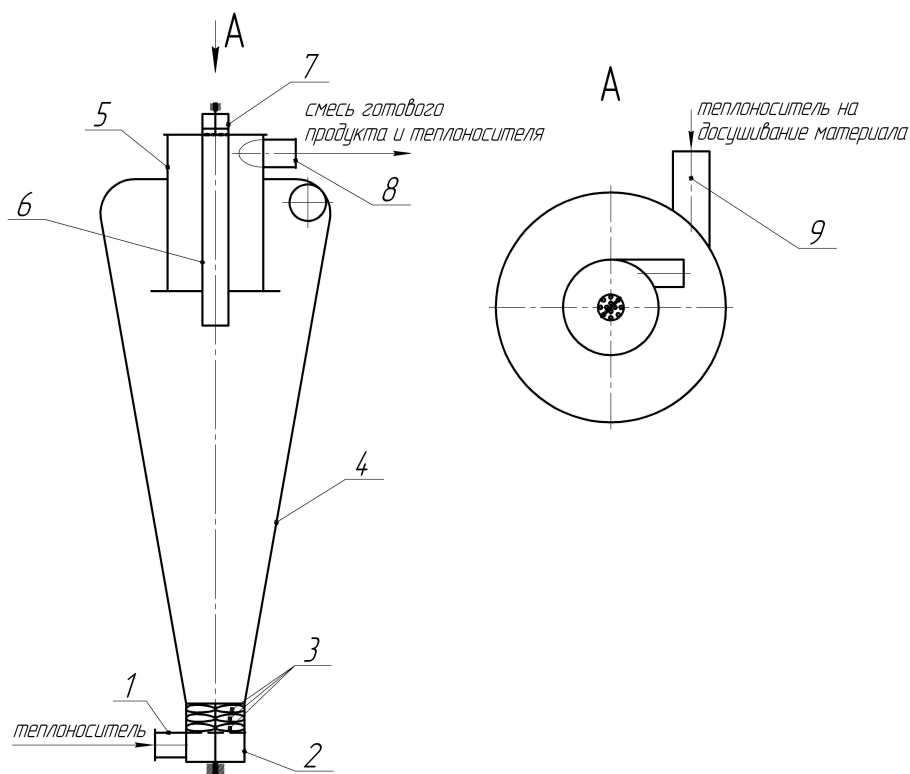
В. Н. Марчевский, проф., канд. техн. наук;  
Я. В. Гробовенко, асп.  
(НТУУ «КПИ им. Игоря Сикорского», г. Киев)

## **ПРОЦЕСС СУШКИ ПАСТЫ ДИОКСИДА ТИТАНА В ВИХРЕВОМ СУШИЛЬНОМ АППАРАТЕ**

В современных условиях в технологии получения мелкодисперсного порошка диоксида титана  $TiO_2$  лимитирующим и наиболее энергоемким процессом является процесс сушки пасты. Важно, чтобы остаточная сухость порошка диоксида титана составляла не менее 99,7%. На достижение такой величины сухости необходимо затратить значительное количество энергии, а также применять сушильный аппарат, конструкция и принцип действия которого обеспечат необходимое измельчение частиц пасты к образованию мелкодисперсного порошка, а также его досушивание к высокой конечной сухости и сепарированию от сушильного агента.

Важно, чтобы вместе с процессом сушки происходил интенсивный процесс измельчения гранул материала до получения мелкодисперсного порошка. Поэтому интенсификация процесса сушки и разработка высокоэффективного сушильного оборудования является актуальной проблемой.

Анализ физической модели и решений математического описания процесса сушки пасты  $TiO_2$ , выполненный нами в работе [2], показал, что процесс сушки пасты имеет две стадии. В первой стадии происходит диспергирование пасты с добавлением подсушенного порошка и высушивание поверхностной влаги. На второй стадии происходит досушивание мелкодисперсного порошка в потоке теплоносителя до конечной сухости 99,5% [3]. Представленный способ сушки можно осуществить в аппарате, конструкция которого показана на рисунке 1. Пастообразный материал подается через питатель-дозатор 7 в сушильную камеру 4, где он смешивается с частицами высушенного материала, диспергируется ножами ротора 3 и высушивается от поверхностной влаги потоком нагретого теплоносителя, подаваемого из входного патрубка 1 через диффузор 2. Подсушенный дисперсный материал поднимается вихревыми потоками в верхнюю часть сушильной камеры 4.



- 1 – входной патрубок; 2 – диффузор; 3 – ротор;  
 4 – корпус сушильного аппарата; 5 – цилиндр; 6 – патрубок для подачи пасты;  
 7 – питатель-дозатор; 8 – выходной патрубок; 9 – патрубок для подачи  
 теплоносителя на досушивание материала

**Рисунок 1 – Схема вихревого сушильного аппарата**

Недосушенные частицы порошка перемещаются в пристенный слой за счет центробежных сил, в котором движутся в нижнюю часть сушильной камеры вихревым потоком перегретого теплоносителя, подаваемого через входной патрубок 9. В результате происходит диспергация и досушивание мелкодисперсного порошка и вынос его из сушильной камеры через выходной патрубок 8.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Тевяшев А.Д. Об управлении процессами сушки дисперсных материалов в вихревых слоях. / А.Д. Тевяшев, Е.С. Шитиков // Восточно-европейский журнал передовых технологий. - 2012. - №58. - С. 38-43.

2. Марчевский В.Н. Процесс сушки диоксида титана / В.Н. Марчевский, Я.В. Гробовенко // Международный научный журнал. - 2016. - №5. - С. 22-25.

3. Марчевский В.Н. Сушки наполнителя бумажного полотна / В.Н. Марчевский, Я.В. Гробовенко // Вестник НТУУ «Киевский политехнический институт им. Игоря Сикорского». Химическая инженерия, экология и ресурсосбережение. - 2013. - №1. - С. 41-43.

К. Н. Кравченко, студ. 1 курса магистратуры,  
В. Э. Суrowая, канд. хим. наук, ст. преп.,  
(КузГТУ, г. Кемерово)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДА ВАНАДИЯ (V) И МЕТАЛЛИЧЕСКОГО ВАНАДИЯ ИЗ ОТРАБОТАННОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕРНОКИСЛОТНОГО ПРОИЗВОДСТВА.**

В процессе производственной деятельности образуются отходы, которые нарушают экологическое равновесие, загрязняя окружающую среду, и снижают степень извлечения ценных компонентов, содержащихся в исходном сырье.

Использование вторичного сырья позволяет решить ряд важнейших проблем: сохранение невозполнимых природных ресурсов; улучшение экологической обстановки; снижение капитальных и энергетических затрат; повышение производства редких металлов; создание малоотходных технологий. В связи с этим, предложенный метод получения оксида ванадия (V) является актуальной задачей [1-4].

Проблема промышленного получения ванадия в основном решена использованием рассеянного ванадия, встречающегося в железных рудах, извлечение ванадия из чугуна, отработанные ванадиевые катализаторы химической промышленности, твердые отходы сжигания мазута и новое перспективное получение ванадия из некоторых организмов, которые являются биологическим концентратом ванадия.

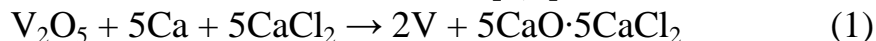
Установлено, что ванадий и его соединения токсичны. Токсическая доза для человека 0,25 мг, летальная доза – 2–4 мг. Для  $V_2O_5$  ПДК в воздухе 0,1–0,5 мг/м<sup>3</sup> [8]. Исходя из увеличения спроса на ванадий и его соединения, особый интерес вызывает анализ их влияния на окружающую среду в процессе промышленного получения и использования.

Утилизация отработанного ванадиевого катализатора проводят по нескольким направлениям [1-4].

На основе состава катализатора [6] определяется наиболее эффективное извлечение  $V_2O_5$  и металлического ванадия.

Металлический ванадий получают несколькими способами, например восстановлением его пятиоксида сильным восстановителем. Восстановитель не должен вступать в реакцию с ванадием и растворяться в нем. Наиболее пригодным восстановителем оказался металлический кальций. Процесс восстановления ведут при помощи стружки металлического кальция в герметичной стальной бомбе. Качество получаемого металла сильно зависит от содержания в нем азота и других газов, которые переходят в металл из исходных веществ - пяти-

окси ванадия и металлического кальция. Поэтому для получения пластического металла, содержащего минимальное количество примесей, требуется тщательно очищать исходные материалы и, кроме того, применять большой избыток кальция [5,7].



Выход ванадия составляет 99,3 - 99,8 %-ного металлического ванадия в виде шариков или дробинок диаметром не более 9,5 мм по приведенной реакции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Илларионов В.В., Гербурт Е.В. Ванадиевые катализаторы для контактного окисления. М.: Госхимиздат, 1963. – 175 с.

2. Безруков И. Я., Кляйн С. Э., Набоиченко С. С. Проблемы и способы переработки отработанных ванадиевых катализаторов серно-кислотного производства / Известия ВУЗов. Горный журнал, 11-12/97. – С. 244 – 250.

3. Кравченко К. Н. Разработка технологии утилизации отработанных ванадиевых катализаторов. Сборник работ научно-практической конференции молодых специалистов КАО "Азот". г. Кемерово., 2016. с 368-370.

4. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.

5. [Электронный ресурс] <http://ural-metall.com/poluchenie-vanadiuma>

6. Продукция компании: Акционерное общество «ТЕХМЕТАЛЛ-2002» 624140 г. Кировград Свердловской области, ул. Свободы, 11.

7. Справочник по редким металлам. Пер. с англ. Под ред. В.Е. Плющева. Изд. "Мир"., Москва. 1965. 931 с.

8. ГН 2.2.5.686-98 Предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны.

Г.Р. Нысанбаева, PhD1-курс;  
К.К. Кудайбергенов, ст. преп., и.о.доц.PhD;  
Е.К. Онгарбаев, и. о. проф., д-р хим. наук;  
З.А. Мансуров, проф., д-р хим. наук;  
(КАЗНУ, г. Алматы, РК)  
С.Б. Любчик, PhD хим. инж., проф.  
(Universidade Nova de Lisboa, Португалия)

## **СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА**

Поставленная задача решается способом получения пористого углеродного материала на основе терморасширенного графита кристаллогидратами солей. Разработан метод получения пористого состава при горении нефти на поверхности воды. Усовершенствована технология контролируемого выжигания нефти при применении нового пористого состава. Проведены расширенные испытания в лабораторных условиях.

Механизм активация пористого состава на границе раздела фаз «твердая поверхность реагента воздух вода нефтяная пленка» включает в себя: приготовление компонентов (взвешивание, измельчение); воздействие термоударом на бинарную смесь при горении нефти. Образование соединения интеркалированного графита в достаточном количестве, для осуществления процесса вспенивания, вероятно, вследствие того, что температура системы в период плавления вспенивающего реагента остается постоянной и этого времени достаточно для перевода графита в соединение интеркалированного графита (СИГ). Процессы плавления вспенивающего агента, его распада с образованием активных частиц и образования СИГ протекают в одном и том же временном интервале.[1] По завершении указанных процессов происходит дальнейшее увеличение температуры смеси за счет подводимого к ней извне тепла, вызывающее разложение СИГ с образованием вспененного графита. Результат достигается путем механического смешивания порошка исходного графита со вспенивающим агентом кристаллогидратом хлоридом железа для подготовки пористого состава, взятом в количестве 20-80 % от массы смеси. Высокая технологичность способа по активацию проводят в две стадии: смешивание графита с кристаллогидратом хлоридом железа и вспенивание при горении нефти при 800-1000 °С в течение 5-10 мин. Весь процесс активации занимает от 10 до 20 минут.[2,3]

Определены оптимальные условия проведения «синтеза в пламени» на границе раздела фаз «твердое воздух вода нефть» с целью получения целевого продукта получения терморасширенного графита (ТРГ) из механических смесей графита с  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . [4]

Было изучено влияние времени контакта на сорбционные способности ТРГ из 20% графит+70%  $[\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ +10% магний. Из полученных данных можно увидеть, что с увеличением продолжительности контакта от 1 до 5 мин сорбция нефти повышается от 48 до 58 г/г. Дальнейшее увеличение продолжительности контакта не приводит к заметному росту эффективности сорбции нефти. В результате эксперимента, что оптимальное время контакта сорбента с нефтью составляет 5 мин.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Убеллоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. - М.: Мир, 1965. - 265 с.
2. Chung D.D.L. Review Exfoliation of graphite //J. Mater. Sci. - 1987. - Vol. 22. - P. 4190-4198.
3. Kovtyukhova N.I., Wang Y., Berkdemir A., Cruz-Silva R., Terrones M., Crespi V.H., Mallouk T.E. Non-oxidative intercalation and exfoliation of graphite by Brønsted acids //Nature Chemistry. - 2014. - Vol. 6. - P. 957-960. DOI: 10.1038/NCHEM.2054.
4. Кузнецов Б.Н., Микова Н.М., Фетисова О.Ю. Углеродные сорбенты из природных графитов для очистки агрессивных стоков. <http://cat.convdocs.org/docs/index-54529.html>. 21.08.2015.

Суслов М. И., магистрант;  
Булкина К. А., магистрант;  
Бубнов А. Г., проф., д-р хим. наук, доц.;  
Буймова С. А., доц., канд. хим. наук  
(ИГХТУ, г. Иваново)

## **ПРИМЕНЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ АНАЛИЗА ДАННЫХ МОНИТОРИНГА И РАСЧЁТ РИСКОВ ОТ УПОТРЕБЛЕНИЯ РОДНИКОВЫХ ВОД**

Во всем мире неудовлетворительное качество водоснабжения из распределительной сети, недостаточный санитарный контроль и гигиена считаются второй после плохого питания серьезнейшей причиной потери потенциально здоровых лет жизни из-за смерти и болезни. Поэтому всё большая часть населения предпочитает употреблять в качестве альтернативного источника питьевой воды – родниковую воду [1].

В связи с этим целями работы являлись: анализ показателей качества родниковых вод с построением контрольных карт  $T^2$ -Хотеллинга, получение регрессионных и корреляционных зависимостей; рассчитать и проанализировать показатели риска для здоровья населения города Иваново от употребления родниковой воды.

Объектами мониторинга и наших исследований являлись 3 родника. Мониторинг родников проводился ежемесячно (2003-2015 гг.). Контроль качества родниковой воды осуществлялся по следующим показателям: обобщённые, общее содержание металлов, содержание анионов и катионов.

Первым этапом работы являлось проведение регрессионного и корреляционного анализа, а также нахождение парной корреляции между содержанием различных компонентов в родниковой воде г. Иваново.

Вторым этапом работы являлось анализ и построение многомерных контрольных карт  $T^2$ -Хотеллинга. Таким образом, было выявлено, что за исследуемый период качество родниковой воды находилось в статистически неуправляемом состоянии.

В работе использовались нормативная в России методика оценки риска для здоровья населения [3] и методические подходы для оценки различных экологических рисков, предложенные учёными из ДНТУ [4]. По [4] рассчитываются верхний и нижний пределы возможных рисков, а по [3] рассчитываются риск развития длительной интоксикации и риск развития неблагоприятных органолептических эффектов. Затем была проведена сравнительная характеристика двух

подходов путём построения гистограмм.

В ходе анализа выяснилось, что при расчёте нижней границы возможного риска здоровью, значение её величины оказалась отрицательным – что невозможно, так как величина риска может находиться только в интервале от 0 до 1. Следовательно, не имеет смысла использовать этот подход для расчёта нижней границы риска применительно к родниковым водам. Отметим, что наблюдаемое снижение рисков от перорального употребления данных вод не позволяет говорить об их допустимом качестве.

По результатам выполненного анализа можно сказать, что:

1. В ходе анализа многомерных КК Т<sup>2</sup> Хотеллинга были обнаружены систематические скачки осенью 2010 г. и весной 2011, 2012 гг. на всех графиках зависимостей, связанные с весенним половодьем и осенними паводками.

2. Уровни риска, рассчитанные за период 10 лет, начали незначительно падать, что свидетельствует о тенденции улучшения не только качества родниковой воды в объектах мониторинга, но и состояния окружающей родники среды.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бубнов, А. Г. Методика выявления ущерба для здоровья населения из-за употребления родниковой воды: [Текст] / А. Г. Бубнов, С. А. Буймова // Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение. – 2012. - №3, - С. 82-89.

2. Суслов, М. И. Статистические методы анализа в экологическом мониторинге родниковых вод / М. И. Суслов, К. А. Булкина, А. Г. Бубнов, С. А. Буймова, Ю. В. Царёв // Современные наукоёмкие технологии. Региональное приложение. – 2016. № 1 (45), – С. 107-115.

3. Р 2.1.10.1920-04. Руководство по оценке риска для здоровья населения при воздействии химических веществ, загрязняющих окружающую среду (Утверждено первым заместителем Министра здравоохранения РФ, Главным государственным санитарным врачом РФ Г.Г. Онищенко от 5 марта 2004 г.).

4. Звягінцева, А.В. Оцінка екологічних ризиків при забрудненні водних об'єктів (на прикладі рік та водоймищ донецької області): [Текст] / А.В. Звягінцева // Вісник Донецького університету. Серія природничі науки. – 2007. – №2. – С. 330-337.



**ПРИМЕНЕНИЕ ВЫСОКОЧАСТОТНОЙ ОБРАБОТКИ  
В ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ОБЛАГОРАЖИВАНИЯ  
ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

В химических процессах отделки тканей, реализуемых по непрерывной схеме, традиционно используются контактный, конвективный и инфракрасный способы нагрева. Перспективным способом тепловой обработки текстильных полотен является использование энергии электромагнитных колебаний высокой частоты (ВЧ) - диэлектрический нагрев. В данном случае нагрев происходит при воздействии на материал переменного электромагнитного поля и основан на смещении электрических зарядов в диэлектрике. Все текстильные материалы являются по своей природе диэлектриками - веществами, не способными проводить электрический ток по причине отсутствия в их составе свободных электронов, но все они в той или иной степени способны к поляризации.

При помещении диэлектрика в электрическое поле в нем развиваются поляризационные процессы, сопровождающиеся выделением теплоты за счет колебательного движения групп атомов или сегментов макромолекул. В результате межмолекулярного трения происходит выделение тепла [1]. Кроме того, технологические растворы, используемые в отделочном производстве, имеют высокий электролитный состав, и молекулы диполей в такт пульсации электрического поля переориентируются по направлению вектора напряжённости, что также за счет сил трения приводит к разогреву материала.

Цель работы заключалась в поиске путей повышения эффективности воздействия поля токов высокой частоты (ТВЧ) на текстильный материал при проведении химических процессов отделочного производства, реализуемых по непрерывной схеме.

В качестве объектов исследования в работе использовались ткани различного волокнистого состава и степени подготовки, а также синтетические и целлюлозные пленочные материалы. Обработку тканей в поле ТВЧ проводили на лабораторной высокочастотной установке, состоящей из генератора высокой частоты и аппликаторов различной конструкции [2, 3]. Основными технологическими процессами, на примере которых рассматривалась целесообразность использования высокочастотного нагрева, являлись подготовительные операции, крашение и заключительная отделка тканей. При этом традиционно используемые этапы промежуточной сушки полотна, запарива-

ния или термообработки были заменены на нагрев поле токов высокой частоты.

Основным энергетическим фактором, определяющим скорость и интенсивность нагрева диэлектрика в ВЧ-поле, является электрическая мощность ( $P$ ), которая генерируется внутри самого материала. Для ее расчета используется фундаментальная формула, приведенная в работах А.В. Лыкова [1]:

$$P = 0,55 \cdot 10^{-12} \cdot \operatorname{tg} \delta \cdot \varepsilon \cdot E^2 \cdot f,$$

где  $\operatorname{tg} \delta$  – тангенс угла диэлектрических потерь,  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $E$  – напряженность электрического поля, В/мм,  $f$  – частота поля, Гц:

В ходе работы выявлены основные зависимости диэлектрических показателей текстильных полотен от их волокнистого состава, структурных и размерных характеристик [4]. Установлено, что определяющими факторами энергетической эффективности обработки в поле ТВЧ являются химический состав и геометрические характеристики тканей. Получены зависимости, связывающие диэлектрические характеристики исследуемых материалов с составами технологических растворов, влагосодержанием и температурой их обработки. Подобраны оптимальные концентрации компонентов технологических растворов и композиций, обеспечивающие энергетически выгодные режимы обработки тканей в ВЧ-поле. Доказано, что при использовании энергии поля ТВЧ время тепловой обработки ткани сокращается до 6 - 12 сек (с 2-3 мин при традиционных способах нагрева) при сохранении высоких показателей качества текстильных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лыков, А.В. Тепло- и массообмен в процессах сушки. М.– Л.: Госэнергоиздат. 1956. 518 с.
2. Никифоров А.Л. Высокочастотный аппликатор для непрерывной обработки листовых диэлектриков. Патент № 2142102 РФ, МПК F26B3/34, F26B23/08. 27.11.1999.
3. Циркина О.Г. Аппликатор для непрерывной обработки длиннономерных диэлектрических материалов в электромагнитном поле высокой частоты. Патент на полезную модель №139953 РФ, МПК F26B 3/34, F26B 23/08. 27.04.2014.
4. Циркина О.Г. Кластерный анализ показателей диэлектрических свойств текстильных материалов при изменении условий их обработки в отделочном производстве // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2013. №11. С.79-81.

## СИНТЕЗ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ СТРУКТУРЫ ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОВ(III) КОМПЛЕКСОВ ЛАНТАНОИДОВ(III) С $\epsilon$ -КАПРОЛАКТАМОМ

Развитие новых технологий связано с проведением планомерных фундаментальных исследований новых химических соединений - предшественников [1]. В качестве прекурсоров большие возможности предоставляют двойные комплексные соединения (ДКС), то есть вещества, состоящие из комплексных катионов и комплексных анионов, где центральными атомами являются разные металлы. Для получения полифункциональных материалов интерес представляют гекса(изотиоцианато)хроматы(III) комплексов лантаноидов (III) с  $\epsilon$ -капролактамом.

Синтезы гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с  $\epsilon$ -капролактамом условно можно отнести к «генеалогическим» [2, 3]. Это, прежде всего, обусловлено использованием в синтезах инертного комплексного иона  $[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$ , благодаря которому можно проследить генеалогические связи между продуктами реакции и исходными веществами. Объемный инертный гекса(изотиоцианато)хромат(III)-ион дает возможность из системы лабильных комплексов в растворе выделить в осадок соединения лантаноидов. Для синтеза выбраны хлориды или нитраты РЗЭ, то есть соли с анионами сильных кислот, являющихся слабыми донорами электронов, для устранения их конкуренции за место во внутренней координационной сфере комплексов. В органическом лиганде  $\epsilon$ -капролактаме отрицательный заряд в большой степени локализован на атоме кислорода, являющемся донорным. В то же время семичленный цикл молекулы  $\epsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$  создает определенные стерические препятствия к комплексообразованию и известные комплексы металлов с  $\epsilon$ -капролактамом, несмотря на его доступность как крупнотоннажного продукта химической промышленности, весьма немногочисленны.

Синтезы комплексов лантаноидов выполнены прямым методом при смешивании умеренно концентрированных водных растворов  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\epsilon$ -капролактама в интервале pH 4-6 с последующим добавлением водного раствора хлорида или нитрата лантаноида (III). Полученные бледно-сиреневые мелкокристаллические осадки отфильтровывали, промывали холодной водой и высушивали на воздухе. Выход составил 69-75 %.

Кристаллические структуры веществ изучены методом РСА монокристаллов, полученных при изотермическом испарении на воздухе разбавленных водных растворов порошков комплексов. Установлено, что большинство соединений кристаллизуются в триклинной или моноклинной сингониях, исключением является комплекс европия(III) тетрагональной сингонии [4]. Монокристаллы комплексов  $[\text{Ln}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  имеют сильную тенденцию к двойникованию с образованием сростков. Комплекс  $[\text{Nd}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  образует кристаллы триклинной сингонии, пр. гр.  $P1$ . Кристаллы комплекса  $[\text{Er}(\varepsilon\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{NO})_8][\text{Cr}(\text{NCS})_6]$  моноклинные, пр. гр.  $C2/c$  [5]. Оба соединения ионного типа, координационное окружение атомов хрома в анионах – слабо искаженные октаэдры, координационными полиэдрами лантаноидов являются квадратные антипризмы.  $\bar{1}$ . Кристаллы комплекса  $\text{Eu}^{3+}$  имеют тетрагональную сингонию, пр. гр.  $I4/m$ . Несмотря на различную симметрию, кристаллические упаковки комплексов подобны NaCl.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Третьяков, Ю. Д. Развитие неорганической химии как фундаментальной основы создания новых поколений функциональных материалов // Успехи химии, 2004. – Т. 73. – С. 900-916.
2. Кукушкин, В. Ю. Теория и практика синтеза координационных соединений. / В. Ю. Кукушкин, Ю. Н. Кукушкин. - Л. : Наука, 1990. - 264 с.
3. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений / Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик. - М. : Высш.шк., 1990. – 432 с.
4. Вировец А.В. Структурные типы гекса(изотиоцианато)-хроматов(III) окта(ε-капролактама) лантаноидов(III). Фазовый переход с обратимым двойникованием// А.В., Вировец , Е.В.Черкасова, Е.В.Пересыпкина, Т.Г. Черкасова, Н.В. Подберезская // Журнал структурной химии.- 2009. – Т. 50. - № 1. – С. 144-155.
5. Cherkasova E.V. Octakis(ε-caprolactam-kO) erbium(III) hexaisothiocyanatochromate(III)// E.V. Cherkasova, A.V. Virovets, E.V. Pere-sypkina, N.V. Podberezskaya, T.G. Cherkasova //Acta Crystallogr. Sect. C.: Cryst. Struct. Comm. -2007. V. 63. -P.m195-m198.

Tran Dinh Phien, Postgraduate,  
S.A. Shlykov, Prof., Doctor of Science

Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute for Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes, Sheremetievskiy Ave, 7, 153000, Ivanovo, Russian Federation

### N-TRIFLUOROACETYLPIPERIDINE – A FIRST EXPERIMENTALLY STUDIED GAS-PHASE ‘NON-CONFORMERIC’ STRUCTURE WITH 9-ATOMS PLANAR CONFIGURATION AT NITROGEN ATOM

The conformational preference of a N-alkyl piperidines is equatorial due to 1,3-diaxial repulsion effects which destabilize the axial conformer. However, in N-alkenyl, alkynyl or phenyl-piperidines, the hyperconjugation between the electron lone pair on nitrogen atom and the  $\pi$ -system of substituents raises stability of the axial form [1,2]. As follows from the quantum chemical (QC) calculations, all N-substituted piperidines may be divided by three groups depending on the equatorial : axial forms ratio [1].

In this study, the molecular structure of N-trifluoroacetylpiperidine **1** was studied by gas electron diffraction (GED), IR spectroscopy and QC calculations. Geometry optimization and vibrational calculations were performed at the DFT (with B3LYP, B3LYP-GD3 and M06-2X functionals) and MP2 levels with 6-311G\*\* and cc-pVTZ basic sets.

Four transition states and one minimum were located in the potential energy surface (PES) profile, obtained by rotating the substituent around the N–C<sub>0</sub> bond, see Fig. 1. Electron energies of these states are by *ca.* 20 kcal/mol above than optimal structure.

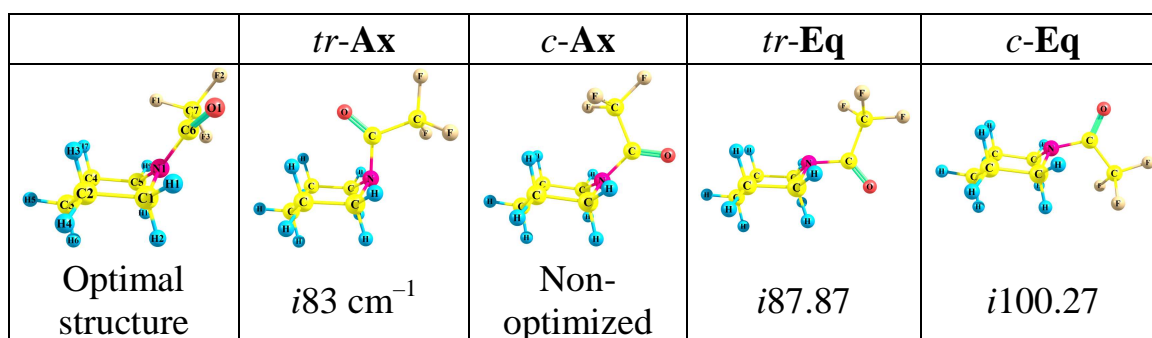


Fig. 1. Molecular structure of **1** and its transition states

It was found that in the optimal structure the nitrogen bond configuration is nearly planar, with  $\sum\angle\text{CNC}=357\text{--}360^\circ$  (QC) and  $360\pm 3^\circ$  (GED), i.e. the compound **1** may exist in a form of the only conformer, in which the trifluoroacetyl group substitutes occupies intermediate, between equatorial and axial positions. Nine atoms (two equatorial H atoms in C <sub>$\alpha$</sub> -

positions, two C<sub>α</sub> atoms, the nitrogen atom, the carbonyl group and one CF fragment of trifluoromethyl group) lie in one plane. The φ angle between the plane containing the carbonyl group and the plane of piperidine ring frame is 51–52° (B3LYP), 60–61° (B3LYP-GD3), 62–64° (M062X), 63–69° (MP2) and 53(2)° (GED). Substitution of the hydrogen atoms in the acetyl group by fluorine atoms in N-acetylpiperidine slightly decreases the φ angle due to increase of steric repulsion.

Comparison of experimental and theoretical IR spectra shows that the DFT method with B3LYP and B3LYP-GD3 functionals very well predicts bands in the regions 1100–1320 and 1400–1520 cm<sup>-1</sup>. From the other calculations, these bands slightly shifted to violet region as compared with the experimental one. According to the QC calculations, the vibrational wavenumber of carbonyl group is 1753–1769 (B3LYP and B3LYP-GD3), 1777 cm<sup>-1</sup> (MP2). These values are by *ca.* 67 cm<sup>-1</sup> (B3LYP and B3LYP-GD3) and *ca.* 84 cm<sup>-1</sup> (MP2) shifted to violet region compared to the experimental bands. At the same time, the M062X calculations predict this band to be 1814–1830 cm<sup>-1</sup>, which is by 127 cm<sup>-1</sup> away from the experimental data.

The orbital interaction energy between the Lp on the nitrogen atom and the carbonyl group Lp(N)→BD\*(C6,O) of **1**, is very high, 70–74 (B3LYP) to 96–110 (MP2) kcal/mol, that leads to planar nitrogen bond configuration. Because of this, the MP2 method predicts that φ angle to be larger than one from B3LYP calculations. Due to high orbital interaction energy, the nitrogen bond configuration is nearly planar, making impossible to assign this molecule to neither axial, nor equatorial conformation, but to ‘intermediate’ one.

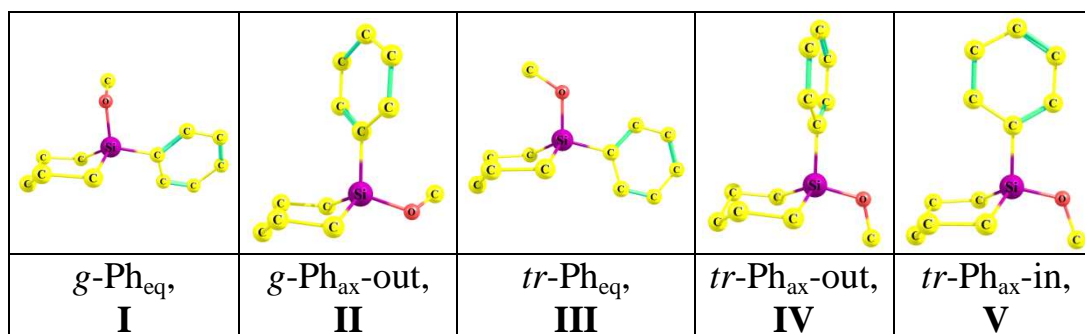
## REFERENCES

1. Tran D. Phien, Shlykov S.A. *Comput. Theor. Chem.* **2016**, 1087, 26-35.
2. Shlykov S.A., Phien T.D., Gao Y., Weber P.M., *J. Mol. Struct.* **2017**, 1132, 3-10.

Tran Dinh Phien, Postgraduate<sup>1</sup>;S.A. Shlykov, Prof., Doctor of Science<sup>1</sup>;B.A. Shainyan, Prof., Doctor of Science<sup>2</sup><sup>1</sup>Department of Physical and Colloidal Chemistry, Ivanovo State University of Chemistry and Technology, Research Institute for Thermodynamics and Kinetics of Chemical Processes, Sheremetievskiy Ave, 7, 153000, Ivanovo, Russian Federation.<sup>2</sup>A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Division of Russian Academy of Science, Favorsky Street, 1, 664033, Irkutsk, Russian Federation.**CONFORMATIONAL PROPERTIES AND MOLECULAR STRUCTURE OF 1-PHENYL-1-METHOXY-SILACYCLOHEXANE**

The molecular structure and conformational behavior of a large number of 1-monosubstituted-silacyclohexanes has been investigated by various methods including NMR, electron diffraction, microwave, infrared, Raman spectroscopy and theoretical calculations. The conformational equilibrium of 1-phenylsilacyclohexane was found to be  $\text{Ph}_{\text{eq}}:\text{Ph}_{\text{ax}} = 78:22\%$  by <sup>13</sup>C NMR at 103K [1] and 62(10):38(10)% from gas-phase electron diffraction (GED) at 293K [2]. For 1-methoxysilacyclohexane the low temperature Raman analysis gives  $\Delta H_{\text{e} \rightarrow \text{a}} = -0.11$  kcal/mol [3], the quantum chemical (QC) calculations show that the axial conformer is energetically more stable by  $\Delta E = 0.15$  kcal/mol [4] and, from GED data,  $\text{Ax}:\text{Eq} = 59(12):41(12)\%$  [5]. In this work, the conformational behavior of 1-phenyl-1-methoxy-silacyclohexane **1** was studied by QC calculations.

The geometry and vibrational calculations were performed using DFT (with B3LYP-GD3 and M062X functionals) and MP2 methods with 6-311G\*\* and cc-pVTZ basic sets. According to the QC calculations, compound **1** may exist in five forms: *g*-Ph<sub>eq</sub> **I**, *g*-Ph<sub>ax</sub>-out **II**, *tr*-Ph<sub>eq</sub> **III**, *tr*-Ph<sub>ax</sub>-out **IV** and *tr*-Ph<sub>ax</sub>-in **V**, see Fig. 1. The relative total electron energies and free Gibbs energies are given in Table 1.

**Fig. 1. Conformers of compound 1 (hydrogen atoms not indicated)**

**Table 1: Relative total electron energy and free Gibbs energy (kcal/mol) of conformers of 1**

Method/basis set	$\Delta E$					$\Delta G^\circ(298K)$				
	I	II	III	IV	V	I	II	III	IV	V
B3LYP-GD3/6-311G**	0	-0.06	0.86	1.02	0.83	0	-0.06	-0.01	0.82	0.97
B3LYP-GD3/cc-pVTZ	0	0.13	0.90	1.15	0.96	0	0.21	0.16	0.81	1.00
M062X/6-311G**	0	-0.04	1.21	1.20	1.36	0	0.06	1.26	1.14	1.19
M062X/cc-pVTZ	0	0.15	1.29	1.31	1.54	0	0.33	1.38	1.20	1.42
MP2(FC)/6-311G**	0	-0.50	1.52	0.68	1.33	0	0.04	1.72	0.64	1.00

The B3LYP-GD3 calculations predict the conformer **III** as the most stable with  $\Delta G^\circ$  value of  $-0.01$  to  $0.16$  kcal/mol relative to **I**, though the lowest vibrational frequency of this conformer is  $10\text{--}12\text{ cm}^{-1}$  for the methoxy group rotation around the Si–O bond which may predict incorrect  $\Delta G^\circ$  values in harmonic approximation. From the M06-2X calculations, the conformers **I** and **II** are most stable, and electron energies and Gibbs energies of other conformers (**III**, **IV** and **V**) are by  $1.20\text{--}1.54$  and  $1.14\text{--}1.42$  kcal/mol, respectively. In the case of MP2 level, the conformers **I**, **II** and **III** are most stable. It should be noted that sophistication of the basis set increases the  $\Delta E$  and  $\Delta G^\circ$  values.

It has to be pointed out, that when starting from the conformer **V**, the rotation of the methoxy group by more than  $90^\circ$  leads to immediate structure conversion to the Ph<sub>ax</sub>-out, whereas starting from the latter keeps the twist orientation of the phenyl group. The energy barrier for **II**→**IV** conversion was found to be *ca.*  $2.33$  kcal/mol (M062X/6-311G\*\*).

In the case of the equatorial conformers, the methoxy group rotation influences on rotation of the phenyl group. The energy barriers for the conversions **I**→**III** and between the **I'**→**I''** enantiomers are  $1.50$  and  $1.66$  kcal/mol, respectively (M062X/6-311G\*\*). On the other hand, the phenyl group rotation does not noticeably affect the methoxy group orientation.

## REFERENCES

1. Shainyan B.A., Kleinpeter E. *Tetrahedron*, **2012**, *68*, 114.
2. Shainyan B.A., Kirpichenko S.V., Osadchiy D.Y., Shlykov S.A. *Structural Chemistry*, **2014**, *25*, 1677.
3. Wallevik S.Ó. *Conformational behavior of substituted silacyclohexanes* (Doctoral diss., M. Sc. thesis, University of Iceland). **2008**.
4. Weldon A.J., Tschumper G.S. *Int. J. Quant. Chem.* **2007**, *107*, 2261.
5. Пучков Б.В., Жабанов Ю.А., Шлыков С.А., *Евраз. Союз Ученых (ЕСУ), Сборник статей VII международн. конф.: VII международн. научно-практ. конфер.*, Москва, 27-30 декабря 2014, 88.



Д.А. Кондратьев, канд. хим. наук;  
О.В. Чернова, канд. хим. наук;  
С.В. Жуковин, канд. техн. наук  
(ВятГУ, г. Киров)

### **ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕЖИМОВ СИНТЕЗА ПОРОШКОВОГО СПЛАВА СИСТЕМЫ Co-Dy В РАСПЛАВЛЕННОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ**

Порошковые сплавы, представляющие по своей структуре интерметаллические соединения (ИМС), содержащие редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются в качестве основы спеченных постоянных магнитов [1]. Высокоэнергетические редкоземельные постоянные магниты на основе сплавов Co-Ln (где Ln – La, Ce, Pr, Nd, Dy) обладают максимальными магнитными характеристиками среди всех известных на сегодняшний день магнитотвёрдых материалов [2].

В настоящее время, в литературе мало сведений о синтезе порошков интерметаллических соединений РЗМ с кобальтом, получаемых путем диффузионного насыщения в солевых расплавах [3]. Поэтому в основу настоящей работы была положена цель: решение этой практически значимой задачи. В процессе, были выполнены исследования по определению режимов синтеза порошковых сплавов ИМС состава Co-Dy, изучено влияние соотношения компонентов металлической фазы реакционной смеси на состав получаемого в ходе синтеза порошкового продукта.

Эксперимент проводили в герметичной ячейке из нержавеющей стали, в среде очищенного аргона. В тигель помещали расчетное количество порошка кобальта марки ПК-1у и навеску солевой смеси LiCl-KCl-5 масс% DyCl<sub>3</sub>. Нагрев осуществляли в печи СШОЛ в автоматическом режиме. При температуре 850 К в токе аргона в расплав вводили образец в виде пластины из диспрозия марки ДиМ-1, закрепленный на молибденовой подвеске. Время выдержки образца в расплаве, необходимое для перехода в реакционную среду требуемого для образования соединения DyCo<sub>2</sub> количества диспрозия, определяли на основании данных о коррозии РЗМ в расплаве LiCl-KCl [4].

В процессе эксперимента, мы постепенно увеличивали долю редкоземельного металла в реакционной системе, при этом определяли соотношение компонентов металлической фазы (Co+Dy), при котором, в условиях эксперимента, будет образовываться ИМС заданного состава, без примесей в виде фазы ИМС, отличной от целевой, а также не прореагировавшего кобальта. За точку отсчета, т.е. минимальную вводимую в реакционную систему порцию лантаноида, нами

было принято его количество, рассчитанное исходя из стехиометрии соединения, которое требовалось получить. Затем, в каждом последующем опыте, проводили увеличение содержания РЗМ в системе на 1 масс.%. Полученный ряд образцов порошковых ИМС был подвергнут комплексному анализу.

**Таблица – Результаты опытов по синтезу порошковых сплавов системы Co-Dy**

Состав реакционной смеси, масс.%		Содержание Dy в продукте, масс.% (рентгено-флуоресцентный анализ)	Фазовый состав продукта по данным РФА	
Солевая фаза	Металлическая фаза			
	Co			Dy
41	23	36	34,6	DyCo <sub>2</sub> + DyCo <sub>3</sub>
40	23	37	35,3	DyCo <sub>2</sub> + DyCo <sub>3</sub>
39	23	38	58,5	DyCo <sub>2</sub>
38	23	39	58,7	DyCo <sub>2</sub>
37	23	40	58,9	DyCo <sub>2</sub>
35	23	42	58,8	DyCo <sub>2</sub>

Было установлено, что при синтезе порошка интерметаллида DyCo<sub>2</sub> с избытком по диспрозию до 4 масс.% (над рассчитанным по стехиометрии) в продукте, наряду с целевым соединением наблюдается присутствие фазы DyCo<sub>3</sub>. При большем содержании указанного лантаноида в реакционной смеси, в исследованном интервале, был получен исключительно ИМС состава DyCo<sub>2</sub>.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Белов, К.П. Редкоземельные магнетики и их применение / К.П.Белов. – М.: Наука, 1980.
- 2 Торинова, Р.С. Магниты из сплавов редкоземельных металлов с кобальтом / Р.С.Торинова, С.М. Лазарев. – М.: Москва, 1995.
- 3 Ковалевский, А.В. Состав для диффузионного насыщения из расплава / А.В. Ковалевский, В.Н. Варакин, В.В. Сорока // Решение ВНИИГПЭ от 29.06.1987 о выдаче авт. свид. по заявке № 4155274/31 от 04.12.1986.
- 4 Ковалевский, А.В. Коррозия РЗМ при их бестоковом переносе на никель в перемешиваемом солевом расплаве / А.В.Ковалевский, В.В. Сорока // V Уральская конференция по высокотемпературной физической химии и электрохимии: Тез.докл. – Свердловск. – 1989. – Т. 1. – С. 228–229.

Д.А. Кондратьев, канд. хим. наук;  
А.Н. Бушуев, ст. преп.; И.В. Толстобров, ассист.  
(ВятГУ, г. Киров)

## **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СПЛАВООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ НАСЫЩЕНИИ НИКЕЛЯ ДИСПРОЗИЕМ В ЭВТЕКТИЧЕСКОЙ СМЕСИ ХЛОРИДОВ ЛИТИЯ И КАЛИЯ**

Редкоземельные металлы (РЗМ) находят широкое применение в металлургии как легирующие добавки. Объемное легирование металлов требует большого расхода дорогостоящих компонентов, при этом не всегда удается достичь оптимального соотношения свойств. А вот поверхностное легирование, позволяет получать требуемые свойства поверхности при минимальном расходе легирующих компонентов за счет термодиффузионного насыщения поверхности защищаемого металла заданным компонентом.

Сформировать на поверхности защищаемого металла сплав-покрытиеможно методом жидкостного бестокового насыщения в расплавленных солях. Этот метод обладает относительной простотой технологического оформления и хорошей воспроизводимостью результатов, а получаемые покрытия характеризуются высокой равномерностью [1].

В представленной работе был исследован процесс диффузионного насыщения никеля диспрозием в расплавленной эвтектике хлоридов лития и калия с добавлением 5 масс. % трихлорида диспрозия при температурах 773, 823, 873, 923 и 973 К.

Процесс диффузионного насыщения был осуществлён в ячейке закрытого типа, в среде аргона. Подготовленную навеску солевой смеси массой  $30,0 \pm 2$  г помещали в тигель, закреплённый на молибденовом подвесе в ячейке, которая обогревалась печью с автоматической регулировкой температуры. Собранную ячейку вакуумировали и заполняли аргоном. После достижения требуемой температуры в расплавленную соль молибденовых подвесках погружали никелевый образец площадью  $1 \pm 0,4$  см<sup>2</sup> и диспрозиевую пластину. После выдержки образца из никеля в расплаве заданное время, его извлекали, охлаждали в среде аргона и промывали в дистиллированной воде. За количественную характеристику процесса диффузионного насыщения мы принимали изменение массы никелевых образцов на единицу площади поверхности (Р) в течение заданного времени насыщения. Расчет проводили по формуле:

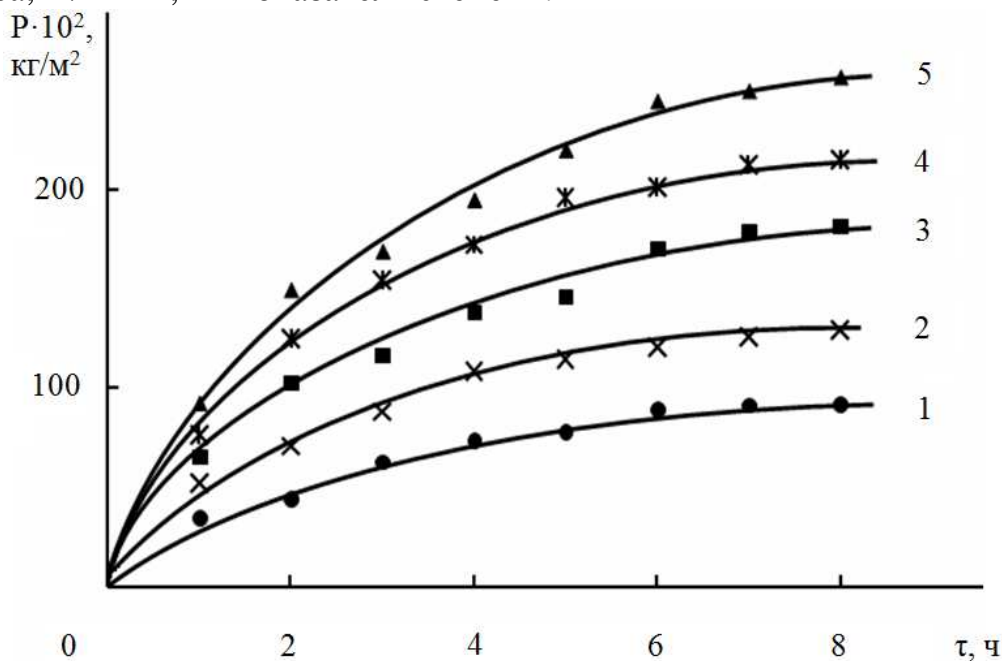
$$P = \Delta m / S, \quad (1)$$

где  $P$  – удельное изменение массы насыщаемого образца,  $\text{кг}/\text{м}^2$ ;  $\Delta m$  – изменение массы насыщаемого образца,  $\text{кг}$ ;  $S$  – площадь поверхности насыщаемого образца,  $\text{м}^2$ .

Результаты экспериментов аппроксимировали уравнениями вида:

$$P = k \cdot \tau^n, \quad (2)$$

где  $\tau$  – продолжительность процесса,  $\text{ч}$ ;  $k$  – константа скорости процесса,  $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{ч}^n$ ;  $n$  – показатель степени.



**Рисунок – Зависимость удельного привеса никелевого образца от продолжительности насыщения диспрозием в расплаве при температурах: 1 – 773; 2 – 823; 3 – 873; 4 – 923; 5 – 973К.**

Значения показателя степени  $n$ , которые были рассчитаны из полученных в ходе эксперимента зависимостей удельного изменения образцов из никеля от продолжительности диффузионного насыщения их диспрозием, при всех исследованных температурах, близки к величине 0,5, что характерно для тех процессов химико-термической обработки, когда лимитирующей стадией является диффузия в металлической фазе покрываемого образца [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Ворошнин, Л.Г. Защитные покрытия на металлах / Л.Г. Ворошнин, Б.М. Хусид, Г.М. Левченко // Сб. статей. – Киев: Наукова думка. – 1984. – №18. – С. 54.
- 2 Илющенко, Н.Г. Взаимодействие металлов в ионных расплавах / Н.Г. Илющенко, А.И.Анфиногенов, Н.И.Шуров. – М.: Наука, 1991.

С.В. Жуковин, доц., канд. техн. наук;  
Д.А. Кондратьев, доц., канд. хим. наук;  
О.В. Чернова, доц., канд. хим. наук  
(ВятГУ, г. Киров)

## ЭЛЕКТРОЛИЗ РАСПЛАВА ТРИХЛОРИДА НЕОДИМА

Химикотермическая обработка, в частности диффузионное насыщение, является перспективным для повышения физических и механических свойств металлов и сплавов [1-3]. В качестве легирующей добавки можно использовать редкоземельные металлы, в частности – неодим.

В данной работе рассмотрен способ получения диффузионного покрытия на никеле из эквимольного расплава  $KCl-NaCl$  с добавками  $NdCl_3$ . В работе использовалась стандартная трехэлектродная ячейка из оптического кварца с инертной атмосферой, высокотемпературная печь, потенциостат IPC-PRO. Режим электролиза - гальваностатический. Исследования проводились в температурном интервале 1073-1158K, концентрации  $NdCl_3$  от 1 до 7 масс.%, катодной плотности тока 20-70  $mA/cm^2$  и времени электролиза 5-35 мин. Электрод сравнения – свинцовый.

Выяснено, что с увеличением концентрации трихлорида свинца от 1 до 7 масс.% выход по току (ВТ) увеличивается от 15 до 40% ( $i=50 mA/cm^2$ ,  $T=1123 K$ ). Низкие величины ВТ объясняются близкими потенциалами восстановления неодима и щелочного металла. С увеличением температуры ВТ увеличивается примерно в 3-4 раза, что связано с снижением вязкости расплава и, как следствие, увеличение коэффициента диффузии. При увеличении времени электролиза наблюдается снижение ВТ, что объясняется разрастанием поверхности электрода в процессе электролиза и увеличением его площади. По зависимости ВТ от плотности тока определена оптимальная плотность тока ( $i=50 mA/cm^2$ ).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. / Под ред. С.С. Коровина. М.: МИСИС, 1996. 376 с.
2. Михайличенко А.И., Михлин Е.Б., Патринеев Ю.Б. Редкоземельные металлы. – М.: Металлургия, 1987. 232 с.
3. Баянов А.П., Внучкова Л.А., Серебренников В.В. Состояние  $NdCl_3$  в равновесии с металлом в эквимольной смеси хлоридов калия и лития. // Изв. высш. учеб. заведений. Цвет. металлургия. – 1972. - № 4. – С. 77-84.

О.В. Чернова, доц., канд. хим. наук;  
 Д.А. Кондратьев, доц., канд. хим. наук;  
 С.В. Жуковин, доц., канд. техн. наук  
 (ВятГУ, г. Киров)

## ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ХЛОРИДА ГОЛЬМИЯ В ЭКВИМОЛЬНОМ РАСПЛАВЕ NaCl-KCl

Практическое использование редкоземельных металлов (РЗМ) в настоящее время становится все более широким. Это объясняется их уникальными свойствами и способностью при введении даже в небольших количествах в другие металлы и сплавы придавать последним необходимые в современной технике и технологии свойства – жаропрочность, жаростойкость, коррозионную стойкость, высокую каталитическую активность. Для использования РЗМ в электрохимических технологиях необходимо всесторонне изучить процессы катодного восстановления ионов РЗМ в расплавленных солевых электролитах. В то же время эти вопросы для редкоземельных металлов в высокотемпературных условиях недостаточно изучены.

В настоящей работе для определения кинетических параметров катодного восстановления гольмия в эквимольном расплаве NaCl-KCl использовались методы хронопотенциометрии (ХП) и хроновольтамперометрии (ХВА). Схема установки, ячейка, подготовка солей описаны в работе [1]. В работе определены коэффициенты переноса, ток обмена в температурном интервале 1073-1173 К, концентрацию хлорида гольмия изменяли от 1 до 10 % масс.

В хронопотенциометрическом методе ток обмена,  $\alpha z$  определяли по уравнению (1). В хроновольтамперометрическом методе  $\alpha z$  рассчитывали по уравнениям (2).

$$\Delta E = -\frac{RT}{\alpha z F} \ln \frac{i}{i_0} + \frac{RT}{\alpha z F} \ln \left( 1 - \left( \frac{\tau}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad (1)$$

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha F} \left( 0,78 - \ln k_s + \ln \sqrt{D_{ox} \frac{\alpha z F V}{RT}} \right) \quad (2)$$

Значения токов обмена ( $i_0$ ) представлены в таблице 2.

Известно [2], что гольмий в расплавленных галогенидах щелочных металлов образует комплекс  $\text{HoCl}_6^{3-}$ .

**Таблица 1 – Значения  $i_0$ , А/см<sup>2</sup> (метод ХП)**

Т, К	Концентрация $\text{HoCl}_3$ , % масс.				
	1	3	5	7	10
1073	0,06	0,08	0,09	0,10	0,11
1098	0,07	0,10	0,11	0,14	0,16
1123	0,09	0,14	0,16	0,17	0,19
1148	0,14	0,17	0,19	0,21	0,23
1173	0,15	0,20	0,21	0,22	0,25

Увеличение тока обмена с ростом температуры и концентрации хлорида гольмия можно объяснить тем, что с увеличением температуры и концентрации  $\text{LnCl}_6^{3-}$  становится более прочным.

Значения  $\alpha z$  представлены в таблице 2.

**Таблица 2 - Значения  $\alpha z$**

Т, К	Концентрация $\text{HoCl}_3$ , % масс.									
	1		3		5		7		10	
	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА	ХП	ХВА
1073	0,590,58		0,55	0,54	0,500,48		0,53	0,54	0,51	0,54
1098	0,650,63		0,610,61		0,600,61		0,56	0,54	0,56	0,57
1123	0,670,64		0,62	0,61	0,600,61		0,57	0,55	0,56	0,57
1148	0,680,65		0,640,62		0,630,62		0,60	0,60	0,58	0,59
1173	0,710,68		0,65	0,63	0,640,63		0,61	0,63	0,60	0,60

Значения  $\alpha z$ , полученные ХП и ХВА методами хорошо согласуются между собой.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Хранилов Ю.П., Самоделкина О.В., Жуковин С.В. Определенные коэффициенты диффузии на основе редкоземельных металлов в эквимольном расплаве  $\text{NaCl-KCl}$  хроновольтамперометрическим и хронопотенциометрическим методами. Деп. в ВИНТИ № 475-В2004, 24.03.04. – 52с.

2. Смирнов М.В., Чеботин В.Н. Активность ионов в расплавленных солях. // Труды института электрохимии УФАН СССР, 1970. Вып. 16. С. 3-16.

Т.Г. Черкасова, проф., д-р хим. наук;  
Е.В. Черкасова, доц., канд. хим. наук;  
А.В. Тихомирова, канд. хим. наук;  
А.А. Бобровникова, канд. хим. наук  
(КузГТУ, г. Кемерово)

## **ВОЗМОЖНОСТЬ ИЗВЛЕЧЕНИЯ РЕДКИХ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ УГОЛЬНЫХ ОТХОДОВ**

Традиционное использование угля, отходы от сжигания которого ежегодно образуются десятками миллионов тонн, угрожает экологии Кемеровской области., в последних накапливаются, иногда в значительных количествах, как промышленно ценные, так и экологически опасные элементы, что обуславливает необходимость изучения металлоносности углей [1-3]. Значительное количество потенциально опасных элементов накапливается в золошлаковых отходах. Возросшие требования к экологической безопасности топливной энергетики, коксохимии и других отраслей, работающих на угольном сырье, вызывают необходимость его всесторонней и углубленной оценки. Особенно это касается вредных примесей. Отвалы постоянно пылят, подвижные формы элементов активно вымываются атмосферными осадками, загрязняя воды, воздух, почву и растительность [4].

Разработка высокоселективных технологий для выделения редких, рассеянных и редкоземельных элементов (РЗЭ) из всех возможных источников и создание на их основе новых функциональных материалов являются актуальными задачами как с экономической, так и с экологической точек зрения [5].

Объектами исследований являлись шлак и зола уноса Кемеровской ГРЭС.

Партии шлаков измельчались до крупности 0,2 мм. Анализы на содержание химических компонентов проводились методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре iCAP6500ДИО и состояли из следующих этапов:

- 1) подготовка для твердогипробоотбора;
- 2) экстракция царской водкой;
- 3) анализ компактов;
- 4) анализ экстракта.

Для выделения и разделения компонентов использован метод ионной флотации.

В золах содержится большое количество железа, поэтому проведена магнитная сепарация, установлено, что на магнитную фракцию приходится порядка 20 % от массы отходов. Из немагнитных компо-



нентов (порядка 80 %) основной коммерческий интерес представляют алюмосиликатные микросферы, кремнезём ( $\text{SiO}_2$ ), глинозём ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), оксиды щелочноземельных металлов ( $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ).

Основным методом первичной переработки углей и золошлаковых отходов является вскрытие их химическими кислотными реагентами, в качестве которых используются минеральные кислоты или органические катионы в  $\text{H}^+$ -форме и последующей переработке растворов выщелачиванием.

В ходе анализа выяснено, что содержание редких и рассеянных металлов в объектах исследований на 1-2 порядка ниже, чем в минералах, в частности, в минералах редкоземельных элементов (монацит: 264-280 г/т, лопарит: 112-180 г/т). Поэтому проведено обогащение зол и шлаков методом ионной флотации с целью дальнейшего извлечения соединений редких и редкоземельных элементов.

Полученные методом экстракции РЗЭ концентраты пригодны для дальнейшей переработки - разделения элементов. Извлекаемая ценность металлов из угля и золошлаковых масс такова, что они во сто крат ценнее угля как топлива, так как без редких и редкоземельных металлов невозможны современные высокотехнологичные производства.

Важным аспектом является также улучшение экологической обстановки в регионе. Таким образом, комплексная переработка углей связывает экономику и экологию.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Nifantov, B.F., Potapov, V.P. Mitina, N.V. Geochemistry and resources assessment of rare earth elements and radioactive elements in Kuznetsk coals/ Prospect for processing, 2003, pp: 104.

2 Крапивенцева, В.В. Металлоносность углей Приамурья / Тихоокеанская геология.. 2005, Т.24, №1, с. 73-84.

3 Skurskiy, M.D. Estimation of rare earth - rare metal - petro gas coal deposits in Kuzbass/ Fuel & Energy Complex and resources of Kuzbass., 2004, 12/15, pp: 24-30.

4 Черепанов, А.А., Кардаш, В.Т. Комплексная переработка золошлаковых отходов ТЭЦ / Геология и полезные ископаемые Мирового океана, 2009, № 2, pp: 98-115.

5 Salihov, V.A. Scientific bases and improving of geological and economic assessment of useful components of coal deposits (on example of Kuzbass) / Kemerovo. Kuzbassvuzizciat, 2008. pp: 249.

И.А. Алексеенко, асп.;

Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук (БГТУ, г. Минск)

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ ИНДАТА ЛАНТАНА  
LaInO<sub>3</sub>, ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ Eu<sup>3+</sup>,  
ОДНОВРЕМЕННО ИОНАМИ Eu<sup>3+</sup>–Sm<sup>3+</sup>**

В последние десятилетия значительно увеличился интерес к исследованию оптических свойств фотолюминофоров на основе индата лантана LaInO<sub>3</sub> со структурой перовскита, легированного ионами редкоземельных элементов, излучающих красный, зеленый, синий свет, и показана их перспективность применения для изготовления светодиодов белого света и других устройств электронной техники.

Твердофазным методом из оксидов La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проведен синтез твердых растворов La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> (x = 0,01; 0,10) и La<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,01</sub>Sm<sub>0,02</sub>InO<sub>3</sub>, а также образцов, содержащих кроме этих ионов редкоземельных элементов ионы Sb<sup>3+</sup>. Исследованы их ИК-спектры поглощения, тепловое расширение.

На ИК-спектрах полученных твердых растворов диапазон частот 650–450 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям связей In(Sb)–O, а диапазон 450–300 см<sup>-1</sup> – к валентным колебаниям связей La(Eu, Sm)–O. Установлено, что при изменении содержания ионов Eu<sup>3+</sup> от x = 0,01 до 0,10, а также введении 2 мол.% ионов Sm<sup>3+</sup> вместо ионов La<sup>3+</sup> частоты и интенсивности полос поглощения изменяются незначительно и не очень сильно отличаются от точности их определения (± 2 см<sup>-1</sup>). Введение 2 мол.% ионов Sb<sup>3+</sup> в твердые растворы La<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>InO<sub>3</sub> (x = 0,01; 0,10), La<sub>0,97</sub>Eu<sub>0,01</sub>Sm<sub>0,02</sub>InO<sub>3</sub> приводит к незначительному увеличению частот полос поглощения валентных колебаний связей In(Sb)–O от 542–544 см<sup>-1</sup> до 548–551 см<sup>-1</sup>, а также к уменьшению частот валентных колебаний связей La(Eu, Sm)–O от 396–398 см<sup>-1</sup> до 388–389 см<sup>-1</sup> и увеличению частот валентных колебаний связей La(Eu, Sm)–O от 341–343 см<sup>-1</sup> до 357 см<sup>-1</sup>.

Относительное удлинение образцов твердых растворов на основе индата лантана LaInO<sub>3</sub> при повышении температуры увеличивается практически линейно, что свидетельствует об отсутствии протекания в исследуемых образцах каких-либо фазовых переходов и возможности их применения в качестве люминофоров в широком интервале рабочих температур.

УДК 541.1 + 621.785.36 + 621.78.011

Е.К. Южно, асп.; Л.А. Башкиров, проф., д-р хим. наук;  
И.Н. Кандидатова, ассист., канд. хим. наук (БГТУ, г. Минск);  
М.В. Бушинский, науч. сотр., канд. физ.-мат. наук  
(ГО «НПЦ НАН Беларуси по материаловедению», г. Минск)

## МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА ФОТОЛЮМИНОФОРОВ НА ОСНОВЕ $\text{LaInO}_3$ , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ $\text{Dy}^{3+}$ , $\text{Ho}^{3+}$ , $\text{Sb}^{3+}$

Фотолюминофоры на основе  $\text{LaInO}_3$ , содержащие незначительные количества парамагнитных ионов, являются в магнитном отношении сильноразбавленными твердыми растворами, однако их магнитные свойства практически не исследованы. Такие парамагнитные твердые растворы с температурой Нееля ниже 1 К являются перспективными материалами для получения сверхнизких температур путем их адиабатического размагничивания.

Твердофазным методом проведен синтез индатов  $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,95}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$ , исследована их кристаллическая структура. Удельная намагниченность при температурах 6 К и 300 К в магнитных полях до 10 Тл и магнитная восприимчивость в интервале температур 5–300 К в магнитном поле 0,80 Тл были измерены в ГО «Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению».

Установлено, что полученные образцы индатов имеют кристаллическую структуру орторомбически искаженного перовскита. Образцы индатов, легированные ионами  $\text{Ho}^{3+}$ , парами ионов  $\text{Dy}^{3+}-\text{Ho}^{3+}$ , были однофазными, а образцы, легированные ионами  $\text{Ho}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}-\text{Ho}^{3+}-\text{Sb}^{3+}$ , содержали примесную фазу  $\text{LaSbO}_3$ . Установлено, что во всем исследованном интервале температур 5–300 К индаты  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{InO}_3$ ,  $\text{La}_{0,90}\text{Dy}_{0,05}\text{Ho}_{0,05}\text{In}_{0,98}\text{Sb}_{0,02}\text{O}_3$  являются парамагнетиками, а эффективные магнитные моменты парамагнитных ионов  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$  отличаются незначительно от теоретических значений спин-орбитальных магнитных моментов этих ионов. При 300 К увеличение напряженности магнитного поля до 10 Тл приводит к линейному увеличению парамагнитной удельной намагниченности всех исследованных образцов. При 6 К намагниченность всех индатов при увеличении напряженности магнитного поля до 10 Тл увеличивается нелинейно с постепенным подходом к магнитному насыщению, которое, однако, в поле 10 Тл не достигается.

УДК 621.318.1

А. А. Глинская, ст. преп., канд. хим. наук;  
Г. П. Дудчик, доц., канд. хим. наук, зав. кафедрой ФикХ;  
Л. А. Башкиров, проф., д-р хим. наук (БГТУ, Минск)

## **СИНТЕЗ НОВЫХ МУЛЬТИФЕРРОИКОВ НА ОСНОВЕ ФЕРРИТА ВИСМУТА $\text{BiFeO}_3$ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ В КАЧЕСТВЕ ПРЕКУРСОРА ФЕРРИТОВ ВИСМУТА ДРУГИХ СТРУКТУР**

Мультиферроики, или сегнетомагнетики могут найти широкое применение в сенсорной технике, СВЧ устройствах, спинтронике, в устройствах хранения и передачи информации и др. Одним из наиболее перспективных соединений для разработки новых сегнетомагнитных материалов является  $\text{BiFeO}_3$  со структурой перовскита. Многочисленные исследования феррита  $\text{BiFeO}_3$  показали, что перспективным путем улучшения его сегнетомагнитных свойств является направленный синтез твердых растворов на его основе.

В связи с этим в настоящей работе предлагается разработанный твердофазный двухстадийный метод синтеза твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ : первая стадия – синтез прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  из оксидов висмута, празеодима и железа, вторая – синтез  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  путем последующего взаимодействия полученного прекурсора и оксида висмута при различных условиях. По данным рентгенофазового анализа установлено, что полученный прекурсор  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  имеет кристаллическую структуру муллита, а все образцы ферритов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$ , синтезированных далее из прекурсора  $\text{Bi}_{1,8}\text{Pr}_{0,2}\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  при различных температурно-временных режимах (I –  $T = 900^\circ\text{C}$ , 4 ч; II –  $T = 830^\circ\text{C}$ ; 4 ч, III –  $T = 830^\circ\text{C}$ , 30 мин), являются однофазными и имеют кристаллическую структуру ромбоэдрически искаженного перовскита. Однако интенсивность рентгеновских линий на дифрактограммах ферритов, полученных при 830 и  $900^\circ\text{C}$  в течение 4 ч, оказалась несколько ниже, что обусловлено близостью температуры обжига  $900^\circ\text{C}$  к температурам инконгруэнтного плавления  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $960^\circ\text{C}$ ) и  $\text{BiFeO}_3$  ( $930^\circ\text{C}$ ) и относительно большой продолжительностью выдержки обжигаемых смесей при указанных температурах.

Таким образом, предложенная схема получения твердых растворов  $\text{Bi}_{0,95}\text{Pr}_{0,05}\text{FeO}_3$  позволила существенно снизить температуру (до  $830^\circ\text{C}$ ) и время обжига (до 30 мин) по сравнению с твердофазным методом синтеза твердых растворов феррита висмута непосредственно из соответствующих оксидов и получить при этом конечный продукт, не содержащий примесей  $\text{Bi}_2\text{Fe}_4\text{O}_9$  и  $\text{Bi}_{25}\text{FeO}_{39}$ .

УДК 621.318.1

А. А. Глинская, ст. преп., канд. хим. наук;  
Л. А. Башкиров, проф., д-р хим. наук;  
Г. С. Петров, доц., канд. хим. наук (БГТУ, Минск)

## СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНАТА ВИСМУТА $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , ЛЕГИРОВАННОГО ИОНАМИ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ И $3d$ -ЭЛЕМЕНТОВ

Сложные оксиды на основе титаната висмута  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  обладают комплексом интересных электрофизических и магнитных свойств, что приводит к их активному исследованию с целью получения новых практически востребованных материалов. При этом одним из наиболее возможных способов улучшения сегнетомагнитных и ряда других электрофизических свойств материалов на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  является легирование этого соединения парамагнитными и сегнетоактивными ионами  $3d$ -элементов. В связи с этим в настоящей работе впервые синтезированы и исследованы твердые растворы на основе сегнетоэлектрического  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ , в котором ионы  $\text{Bi}^{3+}$  частично замещены ионами  $\text{La}^{3+}$ , а ионы  $\text{Ti}^{4+}$  – парой ионов  $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ .

Показано, что замещение от 5 до 15 мол.% ионов  $\text{Bi}^{3+}$  в  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ионами  $\text{La}^{3+}$ , а также ионов  $\text{Ti}^{4+}$  парой ионов  $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$  приводит к образованию однофазных твердых растворов замещения  $\text{Bi}_{4-x}\text{La}_x\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{Bi}_4\text{Ti}_{3-2x}\text{Nb}_x\text{Co}_x\text{O}_{12}$  соответственно в указанном концентрационном диапазоне. Установлено, что при замещении ионов  $\text{Bi}^{3+}$  ионами  $\text{La}^{3+}$  значительно меньшего размера, чем ионы  $\text{Bi}^{3+}$ , происходят изменения в кристаллической решетке, от симметрии которой во многом зависят косвенные обменные взаимодействия, приводящие к магнитному упорядочению. Кроме того, происходит смещение полос поглощения в высокочастотную область, что является следствием уменьшения длин связей  $\text{Ti}-\text{O}$  в октаэдрах  $\text{TiO}_6$ , и уменьшением углов  $\text{O}-\text{Ti}-\text{O}$ . При этом характер изменения частот поглощения, обусловленных валентными и деформационными колебаниями, подтверждает образование твердых растворов на основе  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ . Температуры максимумов диэлектрической постоянной на зависимостях в области 950 – 1000 К коррелируют с температурами фазового превращения. Среднее значение коэффициента линейного термического расширения для всех полученных образцов составляет  $(10,5 \pm 1,0) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . При замещении ионов титана  $\text{Ti}^{4+}$  парой ионов  $\text{Nb}^{5+} - \text{Co}^{3+}$ , из которых ионы  $\text{Nb}^{5+}$  являются сегнетоактивными, а ионы  $\text{Co}^{3+}$  – магнитоактивными, происходит улучшение сегнетомагнитных и электрофизических свойств.

Н.С. Красуцкая, мл. науч. сотр.;  
Е. С. Пугачев, оператор (ОАО «Мозырский НПЗ»);  
А.А. Хорт, науч. сотр., канд. техн. наук  
(ИТМО им. А.В. Лыкова НАН Беларуси);  
А.И. Клындюк, доц., канд. хим. наук

## СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТОГО КОБАЛЬТИТА ВИСМУТА–КАЛЬЦИЯ

Слоистый кобальтит висмута-кальция представляет интерес как материал для *p*-ветвей высокотемпературных термоэлектрогенераторов. В литературе этому соединению приписывают различный состав, в связи с чем в настоящей работе уточнен катионный состав данного слоистого оксида, а также изучено влияние содержания оксида кобальта на физико-химические и функциональные характеристики керамики на его основе.

Керамические образцы состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5; 1,0; 1,7; 2,0; 2,8$ ) получали твердофазным методом в интервале температур 1073–1133 К. Согласно результатам РФА, керамика состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  была однофазной. На дифрактограммах порошков номинального состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5; 1,0$ ) присутствовали рефлексы трех фаз –  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , слоистого кобальтита висмута-кальция  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ , а также неизвестной фазы; с ростом  $x$  содержание  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  в образцах уменьшалось, а  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  – увеличивалось; в керамике номинального состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 2,0; 2,8$ ) основной фазой выступал  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ .

Кажущаяся плотность керамики состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  изменялась в пределах 5,82 – 4,82 г/см<sup>3</sup>, уменьшаясь с ростом  $x$ , и была значительно выше, чем для фазы слоистого кобальтита  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  (2,71 г/см<sup>3</sup>). Зерна керамики  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  были анизометрическими, представляя собой пластины толщиной 1–3 мкм и шириной 5 – 100 мкм, при этом максимальные размеры зерен имела однофазная керамика состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ .

Температурные зависимости относительного удлинения  $\Delta l/l_0 = f(T)$  изученных образцов в интервале температур 300–1100 К были линейными, а величина ТКЛР керамики немонотонно изменялась с ростом  $x$  и была наименьшей –  $9,70 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  – для керамики состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$ .

Электропроводность образцов незначительно изменялась при увеличении температуры, при этом зависимости  $\sigma = f(T)$  для материалов с высоким содержанием оксида кобальта ( $x = 2,0; 2,8$ ) носили полупроводниковый характер ( $\partial\sigma/\partial T > 0$ ), для состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  –

металлический ( $\partial\sigma/\partial T < 0$ ), а для керамики с низким содержанием оксида кобальта ( $x = 0,5; 1,0$ ) вблизи 700 К характер проводимости изменялся от полупроводникового к металлическому; величина электропроводности изученных материалов, в целом, возрастала с ростом  $x$  и была наибольшей для  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$  – 14,7 См/см при 1000 К.

Величина электрической проводимости керамики  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$ , измеренная в направлении перпендикулярно оси прессования ( $\sigma_{\perp}$ ), была на 20–70% выше, чем в направлении оси прессования ( $\sigma_{\parallel}$ ), что указывает на частичное текстурирование образцов.

Положительный знак коэффициента термо-ЭДС ( $S > 0$ ) кобальтитов  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  указывает на то, что эти материалы являются проводниками  $p$ -типа, и основными носителями заряда в них являются «дырки». Величина коэффициента термо-ЭДС образца  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  немонотонно изменялась с ростом температуры, проходя через максимум вблизи 700 К, а для остальных материалов зависимости  $S = f(T)$  были убывающими, причем наименее сильно величина  $S$  уменьшалась для керамики состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_2\text{O}_y$ .

Значения фактора мощности керамики  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{CoO}_y$  во всем исследованном интервале температур были очень невелики и не превышали 4 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), что не позволяет рассматривать этот образец как потенциальный термоэлектрический материал. Для остальных кобальтитов величина  $P$  в интервале температур 300–1000 К изменялась в пределах 15–25 мкВт/(м·К<sup>2</sup>), причем наибольшее значение фактора мощности демонстрировал состав  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  при комнатной температуре.

Температуропроводность ( $\eta$ ) и теплопроводность ( $\lambda$ ) керамики  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_x\text{O}_y$  ( $x = 0,5; 1,7; 2,8$ ) увеличивались с ростом  $x$  и монотонно уменьшались с ростом температуры. Электронная составляющая теплопроводности  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0,5}\text{O}_y$  была невелика ( $\lambda_{эл} = (0,001–0,005)\lambda$ ), а для  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$  значительно больше ( $\lambda_{эл} = (0,006–0,04)\lambda$ ). За счет колебаний решетки (фононов) переносится подавляющая часть тепла в кобальтите номинального состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{0,5}\text{O}_y$  и его значительная часть – в фазах  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{2,8}\text{O}_y$ .

Величина безразмерного показателя добротности керамики увеличивалась с ростом температуры, достигая наибольшего значения для керамики состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1,7}\text{O}_y$  – 0,02 при 1100 К.

*Работа выполнена в рамках*

*ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии»,  
подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.*

А. И. Клындюк, доц., канд. хим. н.,  
 Н. С. Красуцкая, мл. науч. сотр., Е. А. Чижова, доц., канд. хим. н.,  
 Е. А. Тугова, доц., канд. хим. н. (СПбГТИ (ТУ)),  
 И. В. Мацукевич, ст. науч. сотр., канд. хим. н. (ГНУ ИОНХ НАНБ)

### ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Co}_3\text{O}_4$

При помощи рентгенофазового анализа с привлечением электронной микроскопии изучены фазовые равновесия в субсолидусной области квазитройной системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Co}_3\text{O}_4$  на воздухе. Установлено, что в данной системе образуется единственный тройной оксид состава  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ , а также ограниченный ряд твердых растворов на основе слоистого кобальтита  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x \leq 0.3$ ). На основании результатов собственных исследований с учетом литературных данных о фазовых равновесиях в граничных квазибинарных системах  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--CaO}$ ,  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{CaO--Co}_3\text{O}_4$  проведена триангуляция системы  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Co}_3\text{O}_4$  на воздухе при температуре 973 К.

Найдено, что соединение  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  может находиться в равновесии с одной из фаз  $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$ ,  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Vi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$  ( $0.9 \leq x \leq 2.0$ ),  $\delta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $0.08 < x < 0.12$ ),  $\beta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $0.24 < x < 0.40$ ),  $\text{Vi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ,  $\text{Vi}_2\text{CaO}_4$ ,  $\text{Vi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , а твердые растворы  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 < x \leq 0.3$ ) с одной из фаз  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Установлено, что на воздухе при температуре 973 К треугольник  $\text{Vi}_2\text{O}_3\text{--CaO--Co}_3\text{O}_4$  состоит из 17 областей, в 12 из которых в равновесии находится три фазы ( $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$  с  $\text{CaO}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{CaO}$  с  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{Ca}_3\text{Co}_2\text{O}_6$  с  $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{Ca}_{2.7}\text{Vi}_{0.3}\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  с  $\text{Co}_3\text{O}_4$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  с  $\text{Vi}_{24}\text{Co}_2\text{O}_{39}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\text{Vi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$  и  $\delta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $x \approx 0.08$ ),  $\alpha\text{--Vi}_2\text{O}_3$  с  $\text{Vi}_{25.1}\text{Co}_{0.9}\text{O}_{39}$  и  $\delta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $x \approx 0.08$ ),  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\delta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $x \approx 0.12$ ) и  $\beta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $x \approx 0.24$ ),  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\beta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $x \approx 0.40$ ) и  $\text{Vi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\text{Vi}_{14}\text{Ca}_5\text{O}_{26}$  и  $\text{Vi}_2\text{CaO}_4$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\text{Vi}_2\text{CaO}_4$  и  $\text{Vi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  с  $\text{Vi}_6\text{Ca}_4\text{O}_{13}$  и  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{O}_5$ , а в 5 – 2 фазы ( $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ),  $\text{Ca}_{3-x}\text{Vi}_x\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.3$ ) и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\text{Vi}_{26-x}\text{Co}_x\text{O}_{39}$  ( $0.9 \leq x \leq 2.0$ ),  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\delta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $0.08 < x < 0.12$ ),  $\text{Vi}_2\text{Ca}_2\text{Co}_{1.7}\text{O}_y$  и  $\beta\text{--Vi}_{2-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\gamma}$  ( $0.24 < x < 0.40$ ).

*Работа выполнена в рамках ГПНИ «Физическое материаловедение, новые материалы и технологии», подпрограмма «Материаловедение и технологии материалов», задание 1.26.*