

**Секция
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ
И ТЕХНИКИ**

ВЛИЯНИЕ ЦИФРОВОГО АЛГОРИТМА РЕШЕНИЯ НА ОЦЕНКУ СИСТЕМ С ОБРАТНОЙ СВЯЗЬЮ

MatLAB стал неотъемлемым инструментом для обучения, исследований и прикладного применения. Одним из старейших Toolboxes является Simulink. Основной из задач данного приложения является исследование систем, которые описываются дифференциальными уравнениями. Особенно это касается задач теории автоматического управления. Решение дифференциальных уравнений происходит с помощью специальных численных схем.

В доступной версии программы присутствуют следующие алгоритмы: ode45, ode23, ode113, ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb. Разработчики рекомендуют разные анализировать результат и выбирать метод под задачу. Для минимизации погрешностей рекомендуется использовать только специальные решатели ode15s, ode23s, ode23t, ode23tb. ode45 – это явные классические методы Рунге-Кутты 4-го и 5-го порядка, который обычно стоит по умолчанию и рекомендуется для начальной пробы решения. Для обеспечения скорости решения рекомендуется ode23 (одношаговые явные методы Рунге-Кутты 2-го и 4-го порядка).

Адаптивный многошаговый метод Адамса-Башворта-Мултона ode113 переменного порядка предполагает обеспечение высокой точности решения. ode15s это адаптивный многошаговый метод переменного порядка, который использует численное дифференцирование. Это адаптивный метод, его стоит применять, если решатель ode45 не обеспечивает решения.

ode23tb — неявный метод Рунге-Кутты в начале решения и метод, использующий формулы обратного дифференцирования 2-го порядка в последующем. Использование модифицированной формулы Розенброка 2-го порядка лежит в основе ode23s. Для него характерна высокая скорость вычислений при низкой точности. Использование метода трапеций с интерполяцией, что лежит в основе ode23t, показывает хорошие результаты при решении задач, описывающих колебательные системы.

Одним из критерием оценки качества и способов настройки систем управления выступают интегральные критерии [1-2]. Mat LAB с Simulink представляет хороший механизм использования таких подходов. С целью оценки влияния выбора метода решателя на результа-

ты была смоделирована ситуация системы с обратной связью. Для этого было использован объект второго порядка (постоянные времени 10 и 50 сек, коэффициентом усиления 0,4) и ПИ-регулятором. Был найден вариант настроек с колебательным переходным процессом. При этом настройка подбиралось таким образом, чтобы корни характеристического уравнения были конечными числами. Порядок характеристического уравнения получился третьим.

С использованием известной методики были получены коэффициенты разложения на элементарные дроби для нахождения функции во временной области.

$$W(p) = \frac{kp + g}{p(p^3 + a_2p^2 + a_1p + a_0)} = \frac{A}{p} + \frac{B}{p+a} + \frac{Cp + D}{p^2 + tp + n},$$

где k, g, a_2, a_1, a_0 – коэффициенты общей передаточной функции системы; a, t, n – результат разложения

Наличие комплексных корней не позволило воспользоваться решениями от Mat LAB. После нахождения общего вида временной функции, стал возможен вариант анализа влияния факторов на величину интегральных критериев. Производилось моделирование системы в Simulink, а затем производилось сравнение с точным решением. При исследовании использовались два варианта представления структуры: структура с общей передаточной функцией (ЭС) и структура с использованием отдельных элементов и сумматора обратной связи (ОС). Некоторые результаты моделирования представлены в таблице. Время переходного процесса выбранной системы примерно равно 110 с. Поэтому в таблице представлена погрешность для времени моделирования 110, 220, 500 и 1000 с.

Таблица – Относительная погрешность определения интегральных критериев качества алгоритмами MatLAB

Время моделирования	Решатель						
	ode45	ode23	ode113	ode15s	ode23s	ode23t	ode23tb
	Множитель						
	10^{-12}	10^{-5}	10^{-5}	10^{-1}	1	1	1
	Для структуры с отдельным представлением						
110 с	0.3721	0.1351	0.3543	0.1202	0.1231	0.1208	0.0940
220 с	0.3701	0.1352	0.3541	0.4116	0.1701	0.1396	0.1114
500 с	0.3663	0.1352	0.3541	0.4149	0.1734	0.1400	0.1137
1000 с	0.3663	0.1352	0.3541	0.4148	0.1735	0.1400	0.1138
	Для структуры с эквивалентной передаточной функцией						
110 с	0.3759	0.1351	0.3543	0.1465	0.1231	0.1275	0.0950
220 с	0.3740	0.1352	0.3541	0.4958	0.1701	0.1456	0.1131
500 с	0.3721	0.1352	0.3541	0.5001	0.1734	0.1459	0.1156
1000 с	0.3721	0.1352	0.3541	0.5001	0.1735	0.1459	0.1156

Из таблицы следует, что влияние решателя может существенно

влиять на результаты анализа работы системы. В этом плане с наилучшей стороны показал метод классические методы Рунге-Кутты 4-го и 5-го порядка. Он продемонстрировал минимальную погрешность и значительно опередил других решателей. ode45 проявил существенную чувствительность к структурным особенностям представления системы. На рисунке 1 представлена зависимость интеграла модуля разности (ИМР) между аналитическим решением и численным моделированием. Такая зависимость ИМР от времени моделирования наблюдалась только для ode45. Остальные решатели демонстрировали или полное совпадение или почти совпадение.

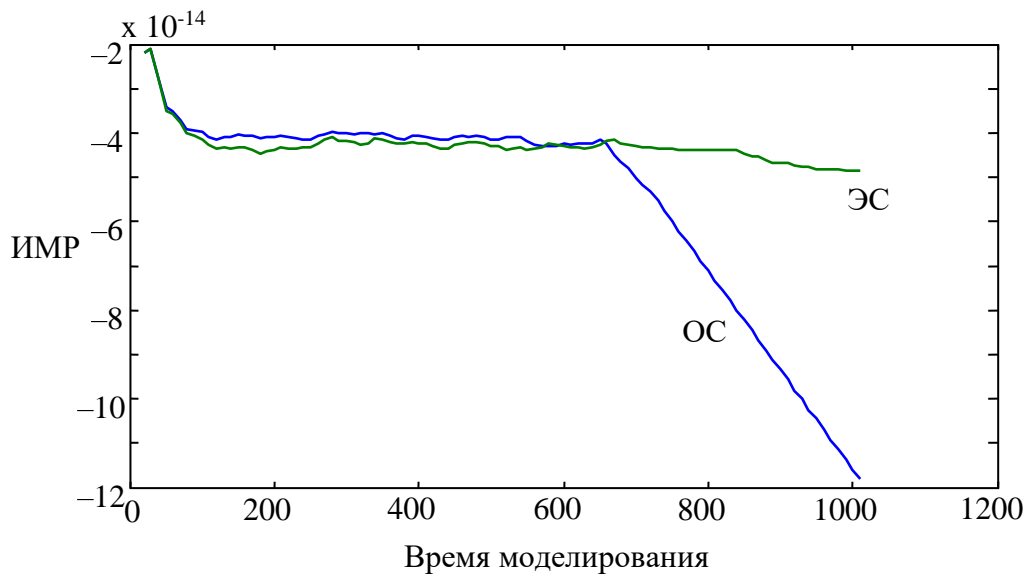


Рисунок 1 – Изменение интегрального значения среднеквадратического отклонения при увеличении времени моделирования

В некоторой степени решатели ode23, ode113 могут выступать в качестве некоторой альтернативы ode45. Их достоинством является отсутствие зависимости от структурных особенностей моделируемой системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринюк, Д. А. Метод настройки ПИД-регулятора через deadbeat-регулятор на различные интегральные критерии / Д. А. Гринюк, Н. М. Олиферович, И. Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-матем. науки и информ. - Минск : БГТУ, 2019. - № 2 (224). - С. 66-73.
2. Гринюк Д.А. Оптимизация каскадной системы регулирования для распределенных объектов на основе интегральных критериев. / Д.А. Гринюк И.О. Оробей, И.Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. — 2007. — Вып. XV. — С.97-100 .

МОДЕРНИЗАЦИЯ МЕТОДА НАХОЖДЕНИЯ ПАРАМЕТРОВ АНАЛОГОВОГО ПИД-РЕГУЛЯТОРА ЧЕРЕЗ АПЕРИОДИЧЕСКИЙ ЦИФРОВОЙ РЕГУЛЯТОР

Существует большое разнообразие методов настройки регуляторов. Они характеризуются различной эффективностью, сложностью и применимостью на практике [1]. Одним из методов синтеза ПИД-регулятора может выступать цифровой deadbeat регулятор [2-4]. Особенность метода является следующее. Для реализации метода необходимо знать передаточную функцию настраиваемого контура управления. Как вариант, который сейчас широко используется, экспериментальное определение требуемых коэффициентов. Следующим этапом является определение коэффициентов передаточной функции объекта в z – области, используя преобразования Лорана. Данная процедура хорошо решается встроенными функциями в Matlab. Для расчета цифрового регулятора можно воспользоваться алгоритмами представлены в [3-4]

$$W_{DB} = \frac{q_0 + q_1 z^{-1} + \dots + q_m z^{-m}}{1 - p_1 z^{-1} - p_2 z^{-2} - \dots - p_m z^{-m}}, \quad (1)$$

где z – переменная z -преобразования, $z = \exp(T0s)$; $T0$ – время квантования; m – порядок полинома.

Следующей операцией является процедура перерасчета коэффициентов уравнения (1) в передаточную функцию ПИД-регулятора

$$G_R(z) = \frac{u(z)}{e(z)} = \frac{q_{R0} + q_{R1} z^{-1} + q_{R2} z^{-2}}{1 - z^{-1}}, \quad (2)$$

где $u(z)$ – сигнал управления на выходе регулятора; $e(z)$ – сигнал ошибки на входе регулятора.

Расчет интегральной составляющей составляет наибольшую проблему из всех коэффициентов. Для ее определения необходимо найти угол наклона переходная характеристика deadbeat регулятора в области, где характеристика превращается в прямую линию с некоторым градиентом (рис. 1).

Поскольку характеристика для передаточных функция строится достаточно просто, то можно просто сделать последовательный расчет двух соседних значений после некоторого гарантированного количества шагов [2]:

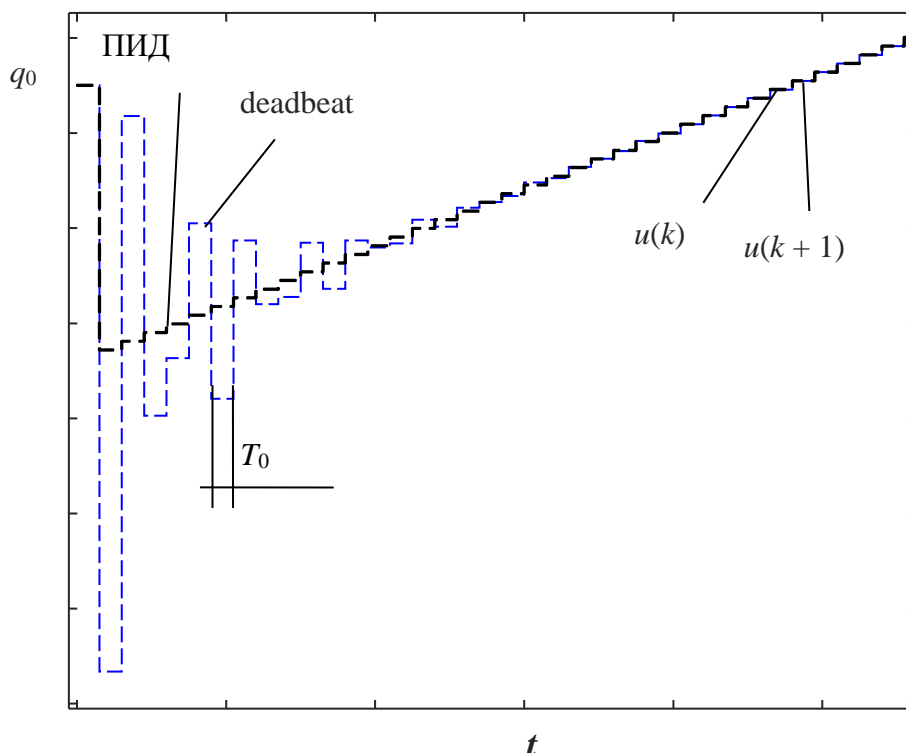


Рисунок 1 – Переходная характеристика deadbeat и ПИД

$$I = \frac{u(k+1) - u(k)}{T_0}, \quad (3)$$

где k – дискретные отсчеты ($k = t / T_0 = 0, 1, 2, \dots$; t – время).

При растягивании переходного процессов с целью обеспечения некоторых требований [4], потребуется проводить длительную процедуру, что не является, если такая процедура производится, например в MatLAB, трудоемкой. Использование данного предложения в микроконтроллерах или в полевых условиях потребует временных задержек и вычислительных ресурсов.

Расчет оставшихся параметров при известном времени интегрирования производится путем простейших алгебраических расчетов. Значение коэффициента усиления может быть получена из значения выхода регулятора на k -шаге:

$$K = u(k) - IkT_0. \quad (4)$$

Значение времени дифференцирования является последним коэффициентом настройки. При известном значении коэффициента усиления может быть рассчитан через нулевой коэффициент числителя передаточной функции deadbeat-регулятора:

$$D = q_0 - K. \quad (5)$$

Если реализация ПИД-регулятора предполагает использование реального дифференцирование:

$$W_R(s) = K + \frac{1}{Is} + \frac{Ds}{Fs + 1}, \quad (6)$$

то расчет может быть произведен по формуле:

$$D = \frac{q_0 - K}{F}, \quad (7)$$

Описанный выше подход получения значения времени интегрирования не является единственным. Значение можно получить с использованием перехода из z-области обратно в область преобразований Лапласа. Приведение передаточной функции в области Лапласа стандартному виду позволяет получить коэффициент усиления. После этого не составляет труда определения оставшихся коэффициентов.

Преобразований функции (1) из z-области в область Лапласа будет представлять собой выражение вида

$$W(s) = \frac{c_1 s^m + c_2 s^{m-1} + \dots + c_m}{s(d_1 s^{m-1} + d_2 s^{m-2} + \dots + d_{m-1})}. \quad (8)$$

Преобразование (8) к виду

$$W(s) = \frac{A}{s} + \frac{B_1 s^{m-1} + B_2 s^{m-2} + \dots + B_{m-1}}{d_1 s^{m-1} + d_2 s^{m-2} + \dots + d_{m-1}}. \quad (9)$$

позволит определить интегральную составляющую алгебраическим способом не прибегая к прогнозированию момента превращения переходной характеристики WDB в монотонно нарастающий процесс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Востриков, А. С. Теория автоматического регулирования : учебник и практикум для вузов / А. С. Востриков, Г. А. Французова. — Москва : Издательство Юрайт, 2020. — 279 с.
2. Гринюк, Д. А. Метод настройки ПИД-регулятора через deadbeat-регулятор на различные интегральные критерии / Д. А. Гринюк, Н. М. Олиферович, И. Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2019. - № 2 (224). - С. 66-73.
3. Гринюк, Д. А. Общее решение для синтеза deadbeat-регулятора на произвольное количество шагов / Д. А. Гринюк, Н. М. Олиферович, И. Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2020. - № 2 (236). - С. 69-75.
4. Deadbeat регулятор с прогнозируемым уровнем сигнала управления / Н. М. Олиферович [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2018. - № 2 (212). - С. 89-95.

Студ. М.А. Сафронов; Б.В. Сенкевич
Науч. рук. доц. О.Г. Барашко; доц. Д.А. Гринюк
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

АНАЛИЗ СИСТЕМЫ ВЕНТИЛЯЦИИ КАК ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ

Приточная механическая система вентиляции – это самая эффективная и, как правило, самая дорогостоящая инженерная система. Стоимость оборудования устройства притока и вытяжки воздуха обычно составляет несколько сотен тысяч рублей и состоит из приточной и вытяжной установки. В частном доме установка приточно-вытяжной вентиляции необходима. Система механической приточно-вытяжной вентиляции оборудуется в запотолочном пространстве коридоров, кладовых или в отдельном помещении вентиляционной камеры. Эта установка фильтрует воздух от пыли, нагревает в холодный период года и подает в помещение по сети воздухопроводов. При проектировании используют следующие варианты размещения установок: на улице с возможностью монтажа на наружном фасаде; с возможностью напольного или потолочного секционного монтажа «прямоугольной формы».

Приточно-вытяжная установка. Вытяжная установка удаляет загрязненный воздух из помещения на улицу по сети воздухопроводов. Оборудование состоит из вентилятора и заслонки. Приточная и вытяжная установки комплектуются шумоглушителями, для обеспечения бесшумности работы. Главная проблема механической вентиляции – нагрев воздуха зимой. Для работы в холодный период года приточная установка комплектуется нагревателем. Для нагрева воздуха зимой требуется подвод технологической воды или электричества. Следует учитывать, что нагрев воздуха электричеством существенно увеличивает стоимость обслуживания системы. Для экономии тепловой энергии часто используются рекуператоры пластинчатого и роторного (с вращающимся диском) типа, но размер такой вентиляционной установки крайне редко позволяет смонтировать её в подвесном потолке. Важно помнить, что расход воздуха, указанный в марке приточной установки – это расход воздуха при давлении 0 Па, т.е. если воздух не будет разводиться по воздуховодам, а сразу после установки будет подаваться в помещение.

К основным преимуществам приточной механической установки относится то, это эффективная и полностью регулируемая вентиляция, система осуществляет подачу воздуха во все необходимые по-

мещения, а так же система имеет много дополнительных функций и вариантов комплектаций.

Основным недостатком приточной механической вентиляции является ее высокая стоимость. Кроме того к недостаткам приточной механической установки можно отнести то, что ее установка требует достаточно места для ее размещения и возможности опустить потолок для разводки воздуховодов. Так же недостатком является необходимость нагревать воздух зимой и проводить сервисное обслуживание два раза в год. Однако, приточная механическая вентиляция предоставляет следующие дополнительные возможности: секция охлаждения воздуха в летний период, секция рекуператора (экономия тепла на нагрев воздуха зимой), секция увлажнения воздуха, секция осушения воздуха для бассейнов, бактерицидный фильтр, фильтр тонкой очистки или HEPA-фильтр (от пыли), функция VAV, которая позволяет плавно регулировать подачу воздуха в каждом помещении.

Целью процесса приточно-вытяжной вентиляции является поддержание температуры в обслуживаемом помещении T_p . Наружный воздух поступает в трубопровод через заслонку, далее воздух идет через фильтр, где устанавливается датчик перепада давления P_t , после чего поступает в рекуператор с наружной температурой, которая зависит от периода года T_v . После чего наружный воздух поступает в водный калорифер.

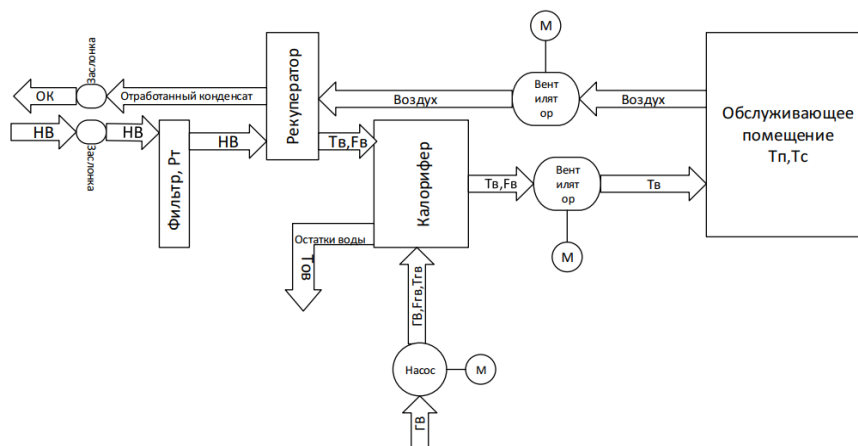


Рисунок 1 – Анализ объекта управления

Вода нагревает воздух до комнатной температуры $T_{гв} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ и при помощи вентилятора идет в обслуживаемое помещение при температуре $T_{зг} = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, после чего с помощью второго вентилятора провентилировавший воздух идет в рекуператор.

Сущность рекуператора это обратное получение или возвращение, касательно воздуха подразумевается возврат тепловой энергии, которая уносится с воздухом через систему вентиляции.

Такое устройство, как рекуператор воздуха справляется с задачей вентиляции, уравнивания двух воздушных потоков. В рекуператоре есть теплообменник с двумя камерами, они пропускают через себя вытяжной и приточный потоки воздуха. Накопленный конденсат, который образуется из-за разности температуры, автоматически удаляется из рекуператора. Система рекуперации позволяет не только вентилировать воздух в помещении, она значительно экономит расходы на отопление, поскольку эффективно сокращает потери тепла. Рекуператор способен сохранить более 2/3 уходящего из помещения тепла, а это значит, что устройство вторично использует тепловую энергию в одном технологическом цикле. Накопленный конденсат удаляется через заслонку и выходит на улицу.

В связи с этим в заданной системе управления выделим один локальный контур «температура воздуха на выходе из калорифера – расход воздуха на выходе калорифера». На основании критического анализа существующей системы управления технологическим процессом было определено, что система управления должна поддерживать регулируемый параметр на заданном уровне с высокой точностью и обеспечивать минимальный расход энергоносителя [1].

Существующие системы обычно ограничиваются локальной системой стабилизации температуры выходящей из калорифера. В тоже время основной задачей является поддержания температуры в помещении. С этой целью, целесообразным является построения каскадной системы регулирования по температуре в помещении. При этом рациональным является установка нескольких датчиков для повышения качества. Применение каскадной системы позволит улучшить динамику регулирования, тем самым сократив переходные процессы и производить экономию энергоресурсов. Система будет подвергаться серьезным возмущениям со стороны колебаний температуры наружного воздуха. Изменение температуры является как непосредственным возмущением, так и будет менять параметры передаточных функций в каскадной системе стабилизации воздуха. Поэтому рационально ввести в систему в компенсатор по наружному воздуху и иметь набор настроек регуляторов каскадной системы регулирования, для разных диапазонов температуры наружного воздуха.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринюк Д.А. Оптимизация каскадной системы регулирования для распределенных объектов на основе интегральных критериев Д.А. Гринюк, И.О. Оробей, И.Г. Сухорукова // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. — 2007. — Вып. XV. — С.97-100.

Студ. Р.С. Жук; А.В. Фоменко; А.М. Шилин
Науч. рук. асс. Н.М. Олиферович; доц. Д.А. Гринюк
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТАБЛИЧНОГО УПРАВЛЕНИЯ ДЛЯ ОБЪЕКТА С ПЕРЕМЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ

Производство пива, в общем случае, состоит из нескольких этапов, таких как соложение; приготовление сусле; брожение; фильтрация и пастеризация и т.д. Как объект автоматизации они представляют собой непрерывно-дискретный процесс. По этой причине часто динамика основных каналов управления является величиной непостоянной.

Таковыми особенностями характеризуется этап процесса смешения пива со специально подготовленной водой (ДАВ). Смешение ДАВ и высокоплотного пива происходит непосредственно в трубопроводе. Высокоплотное пиво подаётся из буферного танка при помощи центробежного насоса, а подача ДАВ регулируется пневматическим клапаном. По мере освобождения танка уровень уменьшается, что влияет на давление в линии всасывания центробежного насоса. Обратный эффект происходит и на линии нагнетания. По мере выполнения процесса смешения происходит заполнения принимающего танка, как следствие, происходит увеличение уровня и возникает противодействие в линии нагнетания.

Следствием этих процессов является непостоянство расхода высокоплотного пива, который изменяется по мере заполнения буферного танка. При этом ДАВ подаётся в зависимости от расхода высокоплотного пива, в жестком соотношении. Непостоянство расхода пива и возникающее противодействие способствуют также изменению авторитета клапана, регулирующего подачу ДАВ на смешение.

Регулирование происходит на основе данных с расходомера высокоплотного пива, расходомера ДАВ и датчика плотности готового пива. Сигналом задания является соотношение расходов между высокоплотным пивом и ДАВ.

Для качественного поддержания требуемого соотношения расхода, а, следовательно, и плотности пива, необходима качественная настройка контура регулирования. Ввиду непостоянства динамики контура регулирования и высоких требований по конечной плотности невозможно построить систему управления с постоянными настройками регулятора для поддержания соотношения расходов. В случае поиска настроек регулятора, ориентированных на большие расходы,

наблюдается неустойчивая работа контура в некоторых диапазонах расхода. При поиске настроек по параметрам динамики малых расходов, наблюдается сильно затянутый переходной процесс.

В общем случае, возможен вариант построения адаптивной системы подстройки коэффициентов регулятора. Однако в таком случае, с одной стороны, имеет место практически детерминированный характер изменения динамики в контуре стабилизации, с другой стороны, для непрерывных адаптивных систем регулирования всегда характерна временная задержка по актуальной динамике. С учетом вышесказанного, оптимальным решением данной проблемы будет использование адаптивного табличного управления [1]. Для этого потребуются весь диапазон изменения динамических характеристик объекта управления разбить на отдельные участки, найти для каждого участка актуальные настройки регулятора и выбрать параметр перехода с одних настроек на другие. В качестве такого параметра могут выступать показания датчика уровня в танке и датчиков давления и расхода в трубопроводе. Один из возможных вариантов структурной схемы управления приведен на рис. 1, где W_A – передаточная функция исполнительного механизма, который формирует расход F_A ; W_{O1} – передаточная функция контура стабилизации расхода F_D ДАВ; W_{O2} – передаточная функция связывающая расход F_D и плотность пива ρ ; γ – коэффициент результата линеаризации отношения расходов ДАВ F_D и пива F_B .

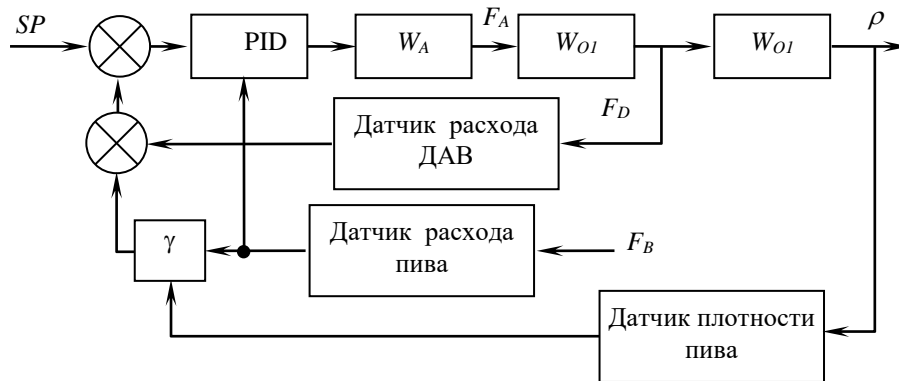


Рисунок 1 – Структурная схема системы стабилизации расхода ДАВ

Динамика исполнительного механизма W_A достаточно хорошо описывается апериодическим звеном первого порядка с постоянным значением постоянной времени, однако, из-за изменения авторитета клапана коэффициент k_A у него переменный. Передаточная функция W_{O1} – представляет собой апериодическое звено (T_{O1}) с запаздыванием τ_{O1} , которое зависит от значений расхода. Расход пива в процессе

смешивания изменяется от 10 до 50 м³/ч. Первоначально данный диапазон был разбит на три диапазона. Для каждого из них были найдены настройки регулятора, однако в точках перехода между диапазонами наблюдалось достаточно низкое качество переходных процессов. Количество диапазонов было увеличено до 4. Результат моделирования можно видеть на рис. 2. Настройки регулятора находились путем минимизации интегральных критериев [1-2].

Таблица – Динамические параметры модели

Расход, м ³ /ч	10-20	20-30	30-40	40-50
k_A	1,52	1,07	0,73	0,56
T_{O1}	5,25	3,21	2,32	1,82
τ_{O1}	8,43	5,06	3,61	2,81

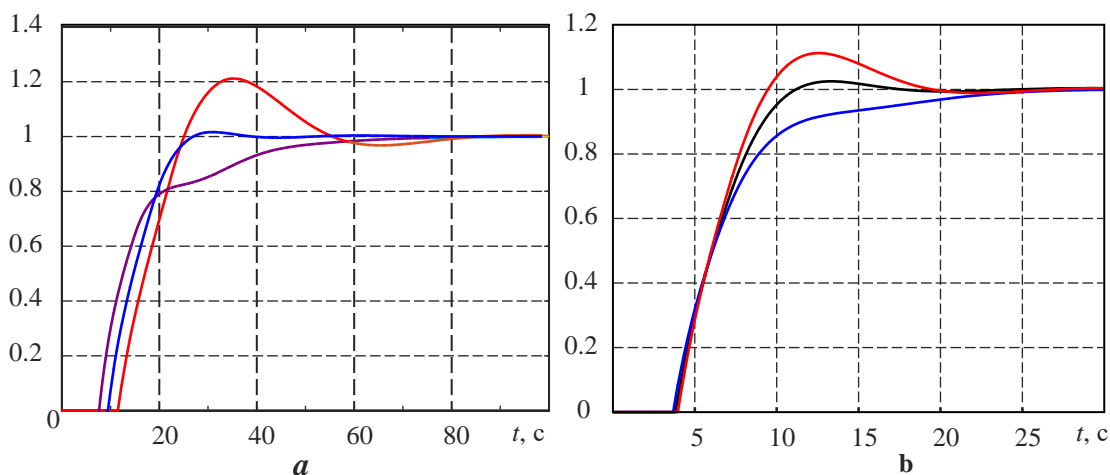


Рисунок 2 – Результат моделирование при параметрах настройки ПИД регулятора, найденных для среднего значения k_A , T_{O1} , τ_{O1} диапазонов 10-20 (а) и 40-50 (б) м³/ч и при значениях на границе диапазонов адаптации

Выбранный метод решения прикладной задачи показывает хорошие результаты и может быть рекомендован для внедрения.

Параметры моделей получены исходя из анализа теоретических моделей объекта управления. При апробации они подлежат уточнению.

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ эффективности ПИД-регуляторов с двумя степенями свободы с помощью интегральных критериев / Д. А. Гринюк [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. - Минск : БГТУ, 2018. – № 2 (212). – С. 82-88.

2. D. Hryniuk, I. Suhorukova, N. Oliferovich and I. Orobei, Complex tuning of the PID controller according to integral criteria, 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2018, pp. 1-4.

Маг. В.Л. Алексеев; студ. Д.И Роленок
Науч. рук. доц. Д.С. Карпович; доц. Д.А. Гринюк
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЛЕБАНИЙ ЛЫЖИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ПНЕВМОЦИЛИНДРА

При разработке и производстве сложных композиционных изделий встает вопрос о механических испытаниях, которые являются неотъемлемой частью разработки технологии производства многих деталей в различных отраслях промышленности. Необходимость тестирования в одних случаях обусловлена требованиями законодательства и сертификации, в других – элементами разработки и оптимизации. Испытания могут проводиться на универсальных стендах, которые широко выпускаются для научных и промышленных лабораторий производителями тензометрического оборудования. Однако универсальность промышленных стендов редко обеспечивает нужную чувствительность, которая необходима для оптимизации и полного соответствия нормативным документам. Проверка механических характеристик лыж выполняется согласно ГОСТ 30045-93, ISO 7138:2017, ISO 7798:2017 и других подходов [1].

Одним из тестов для проверки композиционных спортивных лыж является испытание на циклические нагрузки. Первоначальным способом создания циклических нагрузок было применение двигателя с использованием механической передачи с эксцентриком. Данный вариант характеризуется определенными сложностями механики.

В качестве альтернативы был выбран подход, который предполагает использование пневмоцилиндра с переключением посредством управляемого золотника. Данный вариант характеризуется более низкой стоимостью оборудования, отсутствием тангенциальное взаимодействия между оборудованием и исследуемым объектом.

Динамическое взаимодействие между пневмоцилиндром и упругой исследуемой структурой представляет собой сложный процесс. Это обусловлено не только анизотропией сил сопротивления композиционной конструкции в зависимости от направления воздействия, но и нелинейностью самой силы сопротивления лыжи. Своей динамикой обладает и сам пневмоцилиндр. При работе на частотах 1-3 Гц перераспределение воздушных потоков не проходят мгновенно, что приводит к нелинейному характеру воздействия силы на лыжу.

С целью оптимизации работы испытательного стенда, а также возможности получения дополнительной информации при проведе-

нии конструкторских разработок, была проведена серия испытаний с контролем геометрических перемещений одной из точек конструкции при периодическом воздействии.

Технические средства, которые были предусмотрены в комплекте испытательного стенда, не позволили получить требуемую динамику фиксации результатов измерения геометрических параметров. По этой причине было решено проводить прямое измерение выхода датчика с помощью цифрового осциллографа. При сложной динамике изменения геометрии движения данный подход показал высокую зашумленность (рис. 1). По этой причине появилась необходимость выполнения сглаживания, которое основывалось на подходе, разработанном в [2-3]. Подход предполагает использование покадровой аппроксимации методом наименьших квадратов и спектральный анализ (рис. 2).

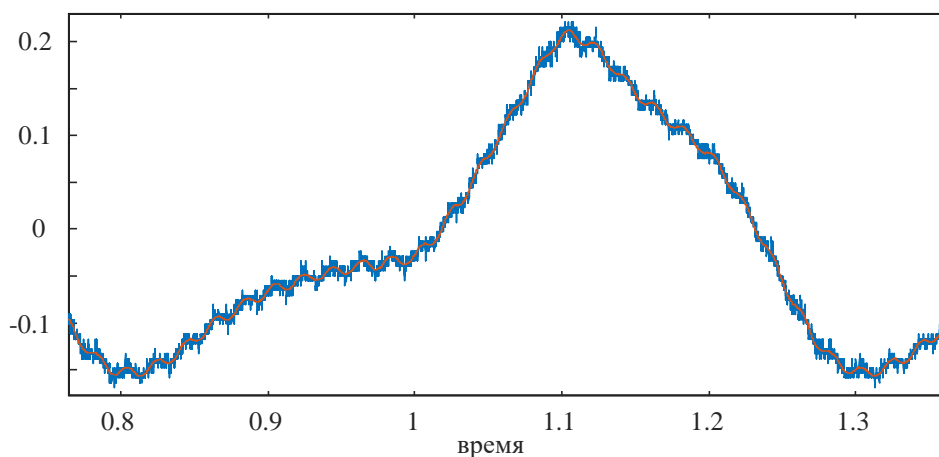


Рисунок 1 – Один такт исходного сигнала

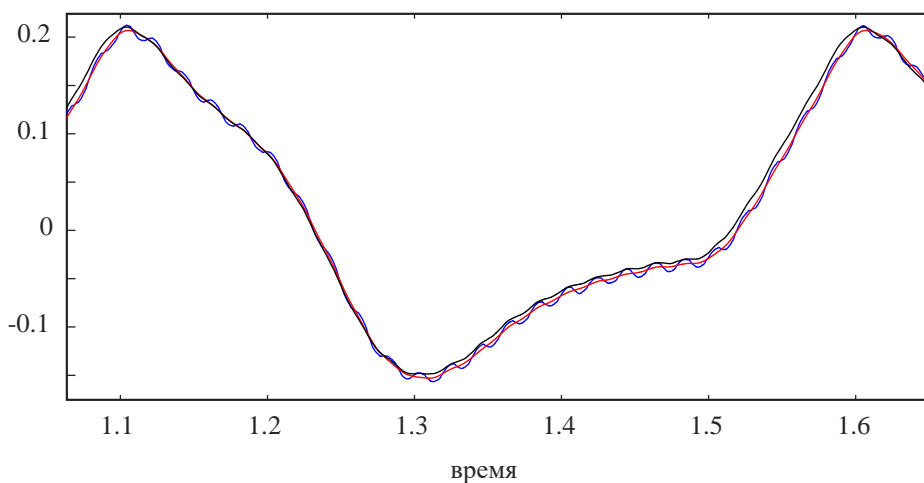


Рисунок 2 – Результаты сглаживания исходных трендов сигнала

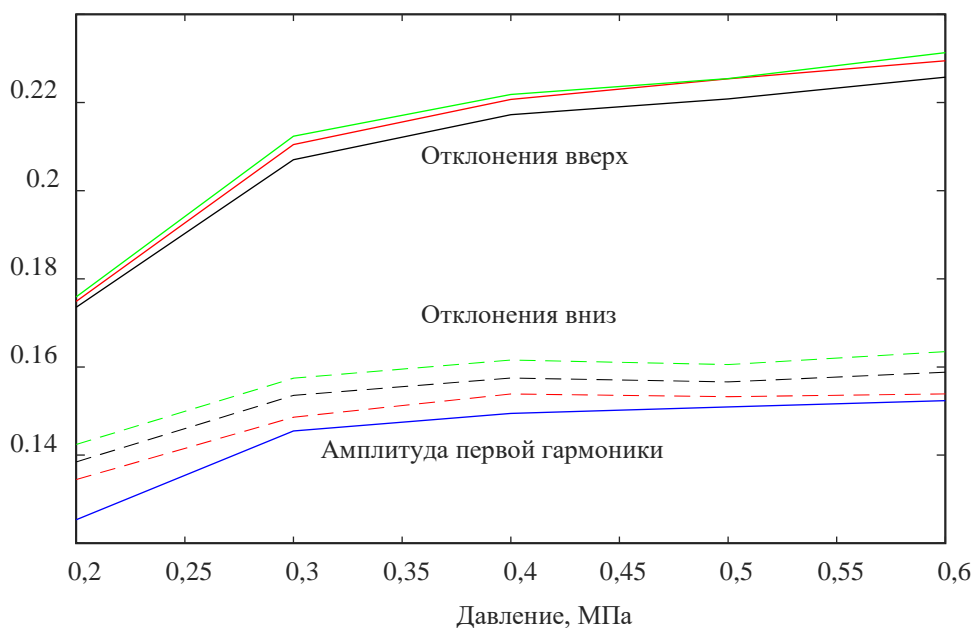


Рисунок 3 – Зависимость максимального отклонения давления в пневмоцилиндре вверх и вниз при разных вариантах сглаживания

Несмотря на то, что частоту переключения задает контроллер, наблюдаются небольшие флуктуации частоты, что затрудняет обработку результатов. В воздушном тракте присутствует саморегулятор давления, который формирует давление питания для пневмоцилиндра. Одной из первостепенных задач выступала задача оптимизации потребления воздуха. Зависимости отклонения от давления (рис. 3) показывают, что рациональным давлением питания будет давление в 0,35-0,4 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Faturdo Orellana, R. Experimental Methods to Measure Mechanical Properties of Cross Country Skis: Load-displacement and Contact Surface.
2. Гринюк, Д. А. Использование алгоритмов аппроксимации для сглаживания трендов измерительных преобразователей / Д. А. Гринюк, И. Г. Сухорукова, Н. М. Олиферович // Труды БГТУ. Сер. 3, Физико-математические науки и информатика. – Минск : БГТУ, 2017. – № 2 (200). – С. 82-87
3. D. Hryniuk, I. Suhorukova and N. Oliferovich. Adaptive smoothing and filtering in transducers // 2016 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, Lithuania, 2016, pp. 1-4, doi: 10.1109/eStream39242.2016.7485917.

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА СУШКИ ГИПСОВЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ ПЛИТ

Технологический процесс производства гипсовых строительных плит состоит из нескольких стадий: приготовление рабочего раствора, дозировка исходных компонентов, смешение компонентов, формование гипсовой плиты, сушка и складирование готового изделия. Печь GYPSOTONNE SAS, производящая сушку, а в частности, гипсовых строительных плит, состоит из:

Внешнего металлического электросварного каркаса, выполненного из конструкционной стали;

Соответствующих внутренних структур из изолирующего огнеупорного материала и керамических волокон с различной толщиной стенок, в зависимости от различных зон сушилки;

Установок сжигания топлива, которые обеспечивают тепловой энергией, необходимой для сушки и для получения распределения температур внутри сушилки, которое следовало бы кривой, предварительно определенной регулировочным оборудованием;

В первой зоне данная сушилка работает по принципу противотока – обжигаемая продукция перемещается навстречу горячему воздуху. Использование тепла горячих газов происходит при этом на длинном пути, газы многократно омывают встречные плиты и постепенно охлаждаются до максимально выгодных температур. Тележка плит, движущийся навстречу постепенно охлаждающимся газам обеспечивает плавный подогрев изделий и относительно равномерную и высокую разницу температур дымовых газов и высушиваемой продукции на протяжении всего периода сушки.

Во второй зоне сушилки плиты должны потерять остатки воды. В этом отрезке они обогреваются дымовыми газами, поступающими из горелки второй зоны. Температура измеряется термопарами, установленными в зонах с горелками, и находится в диапазоне 40-130°C. Температура регулируется при помощи заборного отверстия для воздуха из окружающей среды, и управляется системой с задвижкой.

В секции, где происходит сушка, достигаются самые высокие температуры 170-180°C. Многие из конечных характеристик гипсовых плит (размер, плоскостность, влажность, и т.д.) получаются почти, что исключительно в данной секции. Секция печи представляет собой сложную, многозвенную структуру, звенья которой связаны

между собой законами теплообмена. Анализ взаимосвязи звеньев печи можно проводить, используя ее структурную схему, которую можно рассматривать как графический аналог дифференциальных уравнений.

В процессе сушки гипсовых строительных плит возникает необходимость ограничивать скорость нагрева, чтобы снизить температурный градиент в изделиях, который может привести к появлению в них трещин. Также требуется снижать скорость остывания изделий по сравнению с естественной, обусловленной охлаждением их в сушилке, процесс регулирования в периоды нагрева и остывания необходимо вести по временной, заданной технологами программе. Особенностью процессов протекающих в сушилках является их большая сложность. Она проявляется в значительном числе и многообразии параметров, определяющих течение процессов, в большом числе внутренних связей между параметрами, их взаимном влиянии друг на друга. Изменение одного параметра вызывает изменения других параметров. Отмеченная сложность в процессах, происходящих в сушилке, усиливается с наличием многих петель обратных связей между параметрами процесса [1].

Основными задачами разрабатываемой АСУ ТП являются:

- 1) Постоянный автоматический контроль и стабилизация температурных режимов сушки;
- 2) Представление всей необходимой информации о показателях работы оборудования линии соответствующему персоналу завода за смену, сутки и месяц.

В связи с проблемой поддержания температурного режима в зоне загрузки, возникающей из-за поступления сырых гипсовых плит, предлагается следующее решение: на входе в печь установить датчик влажности. При поступлении тележки с плитами в зону загрузки датчик фиксирует изменение влажности воздуха и посылает сигнал на повышение температуры в зоне сушки на 3–5°C. Это позволяет компенсировать снижение температуры в зоне загрузки, из-за повышения влажности.

При составлении математической модели конвективной сушилки принимаются следующие допущения:

Теплоемкости материала, влаги (воды) и транспортирующего устройства и коэффициенты теплоотдачи от воздуха к материалу и транспортирующему устройству постоянны по длине и площади поперечного сечения сушилки, а также во времени. Кроме того, они не зависят от температур, а коэффициенты теплоотдачи и от расхода воздуха вследствие относительно небольших номинальных значений отклонений температур и расхода.

Температура и влагосодержание материала распределены по

длине аппарата и сосредоточены в его поперечном сечении (одномерная задача).

Поперечное сечение слоя материала значительно меньше длины сушилki, а скорость воздуха намного больше скорости перемещения материала вдоль сушилki. Следовательно, время прохождения воздуха сквозь материал значительно меньше времени прохождения материала внутри сушилki. Относительное изменение параметров воздуха в сушилке, как правило, меньше относительного изменения параметров материала. Учитывая сказанное, принимаем, что температура и влагосодержание воздуха одинаковы по длине и в поперечном сечении слоя материала и равны температуре и влагосодержанию на выходе. Температура транспортирующего устройства в статике равна температуре воздуха на выходе из сушилki.

Передачей тепла от воздуха к материалу путем лучеиспускания пренебрегаем. Движение материала по всей площади поперечного сечения аппарата происходит равномерно, без турбулентного смешения.

При составлении уравнений сохранения энергии для воздуха и материала учитываем лишь теплоту, затраченную на нагрев «сухого» материала, поскольку теплота, переданная воздухом материалу и затраченная на испарение из него влаги, возвращается обратно воздуху вместе с испаренной влагой. Будем считать, что процесс сушки происходит в периоде уменьшающейся скорости. Для периода постоянной скорости сушки все последующие математические выкладки принципиально не изменятся, а несколько упростятся.

В результате расчетов получена каскадная система регулирования поддержания температуры в центре сушильного агрегата (рис.1).

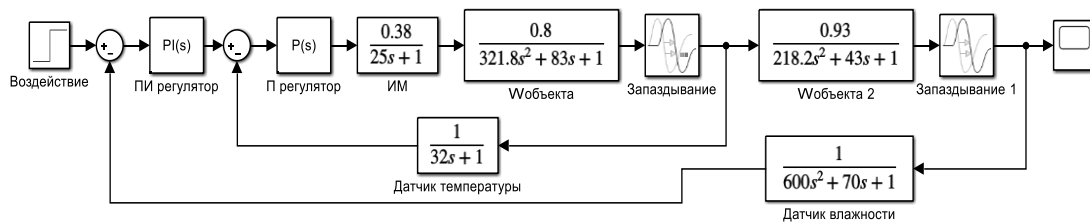


Рисунок 1 – Структурная схема контура регулирования

При аналитическом исследовании сушильных процессов необходимо знать конкретные зависимости коэффициентов, входящих в уравнение кривой сушки для данного процесса, от параметров сушильного агента и высушиваемого материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баумштейн И.П., Майзель Ю.А. Автоматизация процессов сушки в химической промышленности – М.: Химия, 1970. – 232 с.

**МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА
ПРИ ИЗГОТОВЛЕНИИ ИЗОЛЯЦИИ КАБЕЛЯ**

Экструзионная линия представляет собой комплекс оборудования, предназначенный переработки полимерного сырья (гранул, дробленки, агломерата) в однородный расплав и нанесение его на жилу путем продавливания через экструзионную головку и специальное калибрующее устройство, сечение которого зависит от необходимой толщины изоляции готового изделия. Она предназначена для эффективного нагрева и охлаждения материала, а также для обезвоживания и деаэрации, подготовки готовой продукции. Проектирование и изготовление каждой установки, подбор технологического оборудования, выбор технологической схемы выполняется с учетом качества исходной среды, требуемой производительности, условий эксплуатации и индивидуальных требований заказчика.

Технологический цикл включает следующие основные этапы: осушка гранул, равномерный расплав материала, постепенное охлаждение, обезвоживание, осушка. Технологической схемой экструзионной установки предусматриваются следующие основные процессы:

- а) прием гранулированного пластика из бункера;
- б) расплав до однородной массы;
- в) нанесение изоляции на жилу;
- г) охлаждение и осушка провода;
- д) наматывание катушек и упаковка готовой продукции.

Цель процесса – получение профиля из полиэтиленовой смеси (ПС) за счет поддержания заданных режимов работы: а) температуры по камерам экструдера, посредством управления нагревательными элементами; б) стабилизации частоты вращения шнека ($S_{ш}$) по давлению в экструзивной головке (Р).

Штифтовый экструдер условно разбит на 3 камеры: питания (процесс загрузки сырья), пластификации (процесс пластификации) и головку (процесс дозирования). Полиэтиленовая смесь ($F^*_{пс}$) подается в форме гранул с помощью валков в первую камеру экструдера. В целях безопасности в этой камере установлен датчик уровня, если уровень смеси в блоке превысит допустимое значение ($L_{кс} > 90\%$), сработает противоаварийная защита и подача каучуковой смеси будет прекращена. В нижней части камеры находится шнек, который приводится в движение, вращаясь с заданной скоростью. Он затягивает гра-

нулы полимера во вторую и третью камеру, где гранулы плавятся, и подается в экструзионную головку. В специальной экструзионной головке расплав продавливается сквозь каналы в фильере (специальные, высокопрочные формы, через которые продавливают различные пластические вещества, основное требование к фильерам – низкая химическая активность и истираемость, в противном случае происходит быстрый износ, ведущий к изменению формы отверстий в фильере). На протяжении всего процесса экструзии происходит выделение тепла, оно отводится с помощью системы охлаждения, состоящей из каскада вентиляторов в соответствующих зонах аппарата.

В итоге на выходе экструдера получают кабель (токопроводящая жила с изоляцией из полимерной смеси) нужной толщины (определяется толщиной изоляции, которая зависит от скорости протяжки) и определенными характеристиками (определяется технологическим процессом, т.е. поддерживаемыми при производстве параметрами).

При построении систем автоматизации производственных процессов определяют технологические параметры, подлежащие контролю и регулированию, а так же выявляют точки введения управляющих воздействий и каналы их прохождения по объекту. С этой целью составляют схему взаимных воздействий технологических параметров объекта, выделяют основные и дополнительные каналы прохождения сигнала, а затем выявляют контуры регулирования, компенсирующие колебания технологических параметров на входе аппарата. При необходимости контуры регулирования связывают между собой, и контролируемые величины выбирают так, что бы их число было минимальным, но достаточным для полного представления о ходе протекания технологического процесса. Нынешняя система управления создана в 1975-м, она морально и физически устарела, что так же подтверждает документация фирмы производителя. Современные системы управления должны быть гибки в управлении и обладать широким спектром настроек, что не было реализовано в старом проекте и ограничивало объем и качество выпускаемой продукции. Так же стоит отметить, что при поломке систем управления, обнаружении неисправного элемента и его замена крайне сложна и трудоемка, что приводит к длительному простаиванию оборудования. Проблема с надежностью и диагностикой системы решается путем установки современных PLC и частотных приводов, которые обладают широким набором инструментов для этих целей, а унификация оборудования позволит оперативно устранить критические неисправности путем замены неисправных элементов на аналоги. Помимо прочего использование PLC позволит создавать полноценные SCADA – системы, вести автоматический

учет продукции, архивы аварийных сообщений и оперативно передавать всю необходимую информацию на верхний уровень. Замена так же подвергнутся и датчики температуры, вместо старых термопар хромель – алюмель, точность которых «плавает» из-за «термического старения» и составляет порядка 5–10°C, установят специализированные датчики температуры расплава. Замена дроссельных регуляторов на частотные преобразователи решит проблему плохой синхронизации приводов экструзионной линии. Для экструдера рационально использовать АСР с компенсацией по возмущению.

Экструдер как объект управления представляет собой сложный комплекс, поделенный на зоны. Каждая зона в свою очередь состоит из секций, связанных между собой процессом теплообмена, причем каждый переход из одной секции в другую обладает своей тепловой инерцией, что чрезвычайно усложняет расчет тепловых переходных процессов и анализ динамики процесса регулирования. Анализируя экструдер, объектом управления данного процесса выберем третью (последнюю) секцию, в результате чего можно сделать выводы о входных и выходных параметрах, влияющих на ход технологического процесса. Входным параметром является мощность электронагревателя. За счет увеличения мощности электронагревателя увеличивается температура внутри секции. Выходным регулируемым параметром является температура внутри секции. Возмущающим параметром является температура предыдущей секции.

При построении математической модели данного управляемого объекта обычно приходится идти на компромисс между двумя противоречивыми требованиями, предъявляемыми к модели. С одной стороны, она должна достаточно хорошо отражать свойства исследуемого объекта, а с другой стороны не должна быть слишком сложной с точки зрения использования ее в системе управления. Приемлемый компромисс достигается в классе моделей, которые можно адаптировать к конкретным особенностям моделируемого объекта управления. Такие адаптируемые модели могут быть двух разновидностей: параметрические и непараметрические. Наиболее исследованы процессы параметрических моделей. Адаптация в этом случае осуществляется с помощью простого изменения числовых значений заранее выделенных параметров. При этом обычно стремятся к тому, чтобы данные параметры линейно входили в модель, иначе резко усложняется процедура их подстройки (адаптации). В каждом конкретном случае математическая модель процесса создаётся исходя из целевой направленности процесса и задач исследования с учётом требуемой точности решения и достоверности используемых исходных данных.

Студ. Д.И. Скрипко; П.Л. Липский
 Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк, асс. Н.М. Олиферович
 (кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ИНВАРИАНТНОЙ СИСТЕМЫ ПРИ СУШКЕ ПЕЧАТНЫХ ПЛАТ

Разработка и внедрение автоматизированных систем управления технологическими процессами являются основной тенденцией развития современного промышленного производства.

Рассмотренная линия Multi Etch PAR является частью комплексного процесса по производству печатных плат. На данном участке производится травление заготовок печатных плат химическим раствором 50% серной кислоты. В общем случае процесс травления представляет собой последовательную цепочку следующих действий:

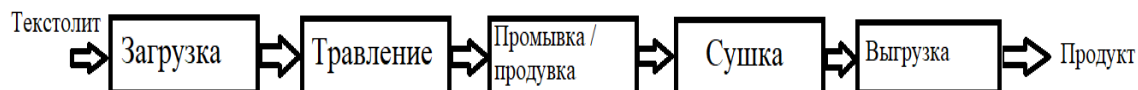


Рисунок 1 – Общая схема процесса травления

Линия состоит из четырех модулей, которые герметичны относительно друг друга. Сама заготовка движется по конвейеру справа налево с постоянной скоростью (2.2 м/мин) и нигде не останавливается.

Модуль QH05 служит для передачи заготовки от загрузчика к модулю химической обработки. Нужен для трекинга наличия панелей (текстолита) на конвейере и дальнейшей его транспортировки (здесь расположен привод самого конвейера). Так как текстолит предназначен для производства печатных плат, то в данном модуле происходит так же снятие статического напряжения.

В модуле QH30 происходит основной технологический процесс – травление заготовки. Химический раствор подается насосом и через форсунки с давлением 1.5 бар распыляется на поверхности заготовки с дисперсией не более 1 мкм. В данном модуле необходимо поддерживать концентрацию и температуру на заданном уровне. Главным показателем, характеризующим концентрацию кислоты в растворе, является его проводимость, ее поддерживают в пределах 125 мСм/см дозированием 50 % серной кислоты, допускаются отклонения в 5 мСм/см. Емкость с химическим раствором находится внутри модуля, где подвергается искусственной циркуляции и нагреву. Уровень раствора в емкости поддерживается на отметке 322 л. Допустимые пределы – 413 и 268 л. Температура поддерживается 37 °С с возможными

отклонениями в 5°C.

На выходе из модуля, при необходимости, производится продувка заготовок для удаления излишек раствора с поверхности.

Модуль QH90 предназначен для сушки панелей. Сушка осуществляется воздухом при помощи двух вентиляторов. Каждый вентилятор осуществляет нагрев воздуха до температуры 60 °С. Воздух подается сверху на поверхность заготовок через сопла. Давление на соплах поддерживается на уровне 150±20 мбар.

Модуль QH98 предназначен для передачи панелей от модуля QH90 к модулю автоматической выгрузки ZA99. Анализ существующей системы управления показал, что основным недостатком является низкая энергоэффективность процесса, что, в свою очередь, обусловлено отсутствием частотных преобразователей для управления вентиляторами и насосами. Так же в процесс характеризуется наличием ложных остановов линии, что увеличивает затраты времени и ресурсов на повторный запуск, а, следовательно, снижает производительность. Система управления не позволяет обеспечить постоянное качество продукции, что приводит к дополнительным расходам.

Энергетические факторы технологического процесса в первую очередь определяются процессом сушки. Для анализа возможностей системы управления для целей построения рационального управления процессом потребовалось провести анализ статических и динамических характеристик. Особенность процесса конвективной сушки печатных плат является использование тепловыделений двигателя вентиляции для процесса влагоотделения.

Основной причиной отклонения температуры сушки является нестабильность свежего воздуха (рис. 2). Поэтому для повышения качества функционирования рационально использовать комбинированную систему.

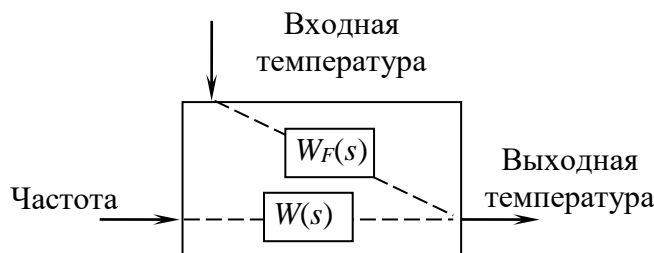


Рисунок 2 – Структурная схема управления процессом сушки

Расчет компенсатора привел к следующему виду

$$W_k = \frac{0,02936(5707s^2 + 334,1s + 1)}{0,7296s^2 + 16,05s + 1}$$

Данная передаточная функция практически не пригодна для ис-

пользования в прикладных решениях. Вторые производные вместе с всегда присутствующими шумами в измерительном тракте будут приводить к большим отклонениям выходного параметра. Поэтому была произведена процедура понижения параметров.

Исходя из вида компенсатора, были проверены три варианта компенсатора с низкими порядками. Компенсатор в виде форсирующего звена

$$W_k = \frac{k_1(T_1s + 1)}{(T_2s + 1)}$$

с подачей сигнала на сумматор после регулятора локального контура стабилизации продемонстрировал лучшее качество переходного процесса (рис. 3).

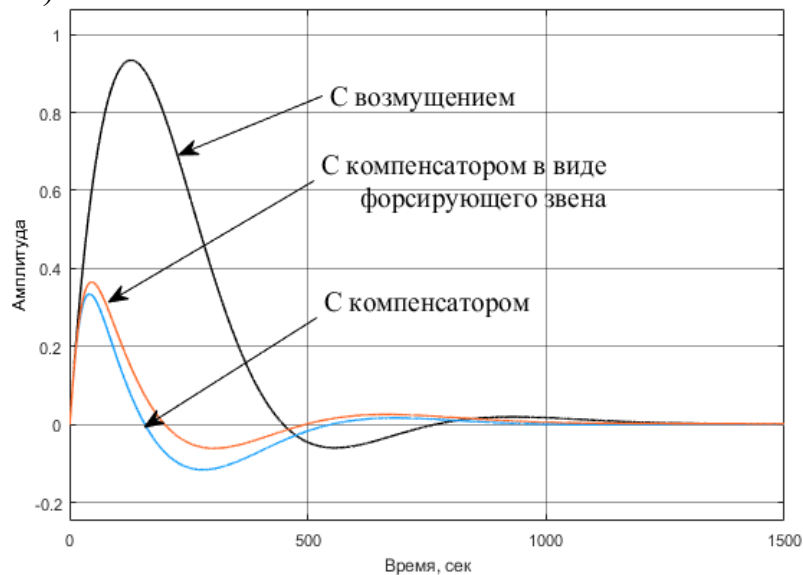


Рисунок 3 – Сравнение переходных процессов

Настройка параметров компенсатора производилась путем минимизации интегральных критериев [1]. Результат настройки показал, что коэффициент T_2 выполняет роль реализации реального дифференцирования. Его выбор будет больше определяться выбором шага квантования программируемого логического контроллера.

Построение инвариантной системы позволяет минимальными капиталовложениями решить задачу эффективного управления.

ЛИТЕРАТУРА

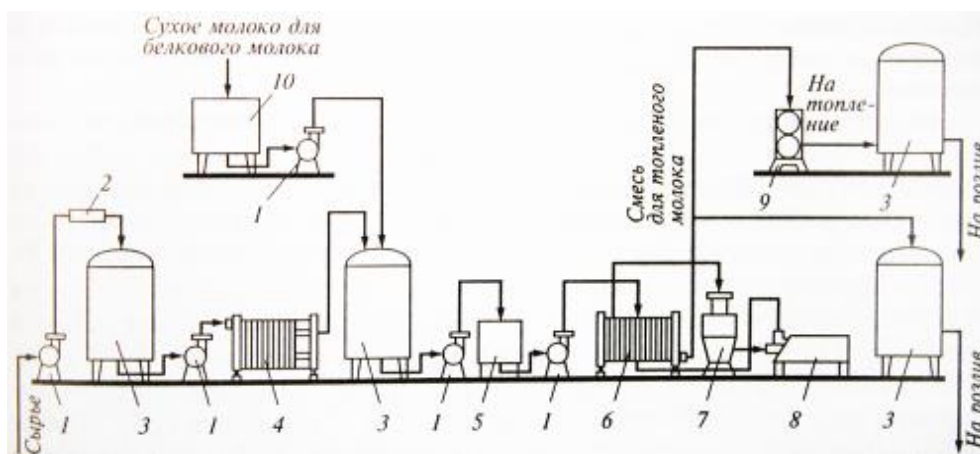
1. Гринюк Д.А., Оробей И.О., Кузьмицкий И.Ф. Численное исследование алгоритмов уменьшения интегрального насыщения // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2005. – Вып. XIII. – С.140-143.

Студ. А.Н. Крюков; А.И. Самбуров
 Науч. рук. ст. преподаватель И.Г. Сухорукова
 (кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

КОМПЛЕКСНОЕ УПРАВЛЕНИЕ ПРОЦЕССОМ ПАСТЕРИАЛИЗАЦИИ

Пастеризация молока – это тепловая обработка молока с целью уничтожения вегетативных форм микрофлоры, в том числе патогенных, инактивации ферментов, обеспечения условий для формирования необходимой консистенции. Режим пастеризации должен обеспечить также получение заданных свойств готового продукта, в частности органолептических показателей (вкус, нужные вязкость и плотность сгустка). Эффект пастеризации, обусловленный степенью гибели патогенной микрофлоры, влияет на выбор режимов и способов пастеризации. Из патогенных микроорганизмов наиболее устойчивы к тепловой обработке бактерии туберкулеза. Поскольку работа по определению возбудителей туберкулеза сложна, то эффективность пастеризации принято определять по гибели не менее стойкой кишечной палочки.

Технологическая схема производства питьевого молока в аппаратном оформлении представлена на рисунке 1.



- 1 – насос для молока, 2 – счетчик для молока, 3 – резервуар для молока,
 4 – пластинчатая охлаждающая установка, 5 – уравнивающий бачок,
 6 – пластинчатая пастеризационно-охлаждающая установка, 7 – сепаратор,
 8 – гомогенизатор, 9 – трубчатая пастеризационно – охлаждающая установка,
 10 – резервуар для смешения

Рисунок 1 – Технологическая схема линии производства пастеризованного молока

Основной задачей управления пастеризационной установкой является поддержание параметров на заданном уровне: температура мо-

лочной смеси на различных этапах производства, температура теплоносителей, давление в установке и трубопроводах, расход молочной смеси, уровень в приёмном баке. При этом прогнозирование протекания процесса существенно затруднено из-за инерционности и возмущающих воздействий. Также средства автоматизации пастеризационной установки морально и технически устарели и требуют замены.

Особенностью основных каналов регулирования пастеризационной установки является их инерционность, которая препятствует корректному управлению процессом с помощью локальных систем автоматического регулирования. В подобных условиях необходима разработка каскадной системы управления, способной быстро откликаться на возмущающие сигналы.

Для технической реализации поставленной задачи необходимо использовать микропроцессорный контроллер, который обладает для этого достаточной информационной и вычислительной мощностью.

Существует 3 способа пастеризации:

Этот способ получил название длительной пастеризации. Молоко необходимо нагреть до температуры 63–65°C и пастеризовать в течение получаса;

Этот способ, иначе называемый кратковременной пастеризацией, предполагает нагревание продукта до температуры 72–75°C. Выдержав 15 с, тепловую обработку следует прекратить;

□ При мгновенной пастеризации молоко следует довести до температуры 85–90°C без последующей выдержки.

При управлении пастеризационной установкой необходимо с заданной точностью поддерживать температуру в секции пастеризации. Но контролировать только температуру оказывается недостаточно, так как на большинстве предприятий подогрев идет с помощью пара от парогенераторов, а величина его давления не постоянна, что вносит дополнительное возмущение. Кроме того, инерционность процесса различна для разных видов продукта (сливки, молоко, ...), а значит, после настройки системы управления на один продукт возникнет потребность в ее перенастройке на другой.

В этих условиях возникает необходимость в построении системы управления установки для пастеризации молока, обеспечивающей изготовление конечного продукта с заданными качественными показателями при различных условиях реальной работы. Необходимо автоматизировать процесс пастеризации, с учетом всех возможных режимов и условий его работы. Это возможно путем моделирования его функционирования в предполагаемых ситуациях с учетом изложенных особенностей.

Математическое описание второго теплообменника, в котором молоко нагревается жидким продуктом из первого теплообменника (вода) будет аналогичным.

Параметры теплообменников берём согласно технологическому регламенту; параметры пара, воды и молока берем из справочника, и получаем, что передаточная функции первого и второго теплообменника соответственно примет следующий вид:

по каналу «расход пар – температура воды»

$$W_1(p) = \frac{0,204}{14,2p^2 + 12,47p + 1}, \quad (1)$$

по каналу «температура вода – температура молока»

$$W_2(p) = \frac{0,244}{20,79p^2 + 15,323p + 1}. \quad (2)$$

Полученная модель позволяет построить каскадную систему регулирования



Рисунок 2 – Структурная схема системы каскадного регулирования

Системы каскадного регулирования обеспечивают:

1) быструю компенсацию возмущений, воздействующих на вспомогательный контур регулирования, вследствие чего эти возмущения не вызывают отклонения основного параметра от заданного значения;

2) существенное уменьшение фазового сдвига в быстродействующей части объекта вследствие образования вспомогательного контура регулирования;

3) компенсацию изменения коэффициента передачи быстродействующей части объекта путем изменения коэффициента передачи вспомогательного контура регулирования;

4) требуемую подачу вещества или энергии в объект.

Применение системы каскадного регулирования для стабилизации температуры молока позволит улучшить динамику переходных процессов. Особенно если учитывать, что данный процесс в технологическом цикле требует часто перенастраиваться на разные режимы пастеризации в зависимости от количества сырья и целевого продукта.

НАСТРОЙКА ИНВАРИАНТНЫХ СИСТЕМ ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Решение вопросов построения надежных базисных систем управления позволяет в полной мере применить теоретические решения, которые разрабатывались в рамках теории автоматического управления. Решение вопросов усовершенствованного управления сейчас уделяется большое внимание. Однако непродуманная имплементация теоретических решений может приводить к разочарованию в возможностях повышения эффективности за счет усложнения систем управления.

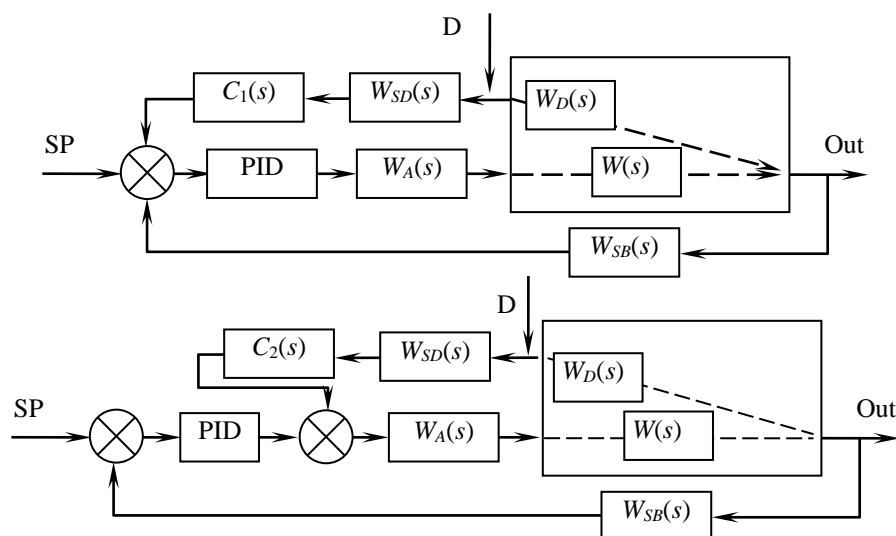
Одним из таких решений является использование инвариантных или, как их иногда называют, комбинированных систем регулирования. Такие системы регулирования сочетают в себе достоинство двух элементарных решений систем управлений. Наличие обратной связи по выходному параметру обеспечивает требуемую точность, и устранить недостаток, который присущ разомкнутым системам управления. А использование компенсатора, в свою очередь, позволяет улучшить быстродействие систем с обратной связью. Конечно, построение всегда таких систем не всегда является выигрышным и возможным. На реальные объекты могут действовать различного вида возмущения измерение, который не возможно или слишком дорого. Те же проблемы наблюдаются и с обязательностью использования обратной связи.

В литературе наиболее часто встречаются две структуры построения инвариантных систем (рис. 1). Расчетные формулы компенсаторов для них будут следующие:

$$C_1(s) = \frac{W_D(s)}{W(s) W_A(s) PID W_{SD}(s)};$$
$$C_2(s) = \frac{W_D(s)}{W(s) W_A(s) W_{SD}(s)}.$$

С точки зрения реализации в макетах математического моделирования они позволяют получить практически одинаковое качество регулирования, одна проектирование работы данных систем на реальные условия приводит к однозначному выбору.

В прикладных условиях структура рис.1 а обладает следующими недостатками:



$C(s)$ – передаточная функция компенсатора; $W_{SD}(s)$ – датчик контроля возмущения; D – сигнал возмущения; $W_D(s)$ – передаточная функция по каналу; $W(s)$ – передаточная функция основного канала; SP – сигнал задания; PID – передаточная функция регулятора обратной связи; $W_A(s)$ – передаточная функция исполнительного механизма; $W_{SB}(s)$ – передаточная функция датчика основного параметра; Out – основной выходной параметр

Рисунок 2 – Структурные схемы инвариантных систем

1. Измерение любого возмущения сопряжено с наличием шумов, что может приводить к дополнительному колебанию выходного параметра;

2. Ненулевое математическое ожидания приведет к фактическому изменению сигнала задания.

3. Абсолютное точное определение всех передаточных функций в канале обратной связи и в канале возмущения не возможно. В реальных объектах динамические характеристики меняются, как следствие это может приводить к эффекту, что и в предыдущем пункте.

4. Для расчета компенсатора требуется знание передаточной функции регулятора, однако в процессе эксплуатации часто перенастраивают регулятор или часто они эксплуатируется со включенной автоподстройкой, что потребует и изменение параметров компенсатора.

Вследствие выше указанных причин это предопределило наличие готовых шаблонов структуры рис.1,б в библиотеках современных программируемых логических контроллеров.

Следующей трудностью является реализуемость компенсаторов [1]. Эта проблема актуальна даже в варианте математического моделирования. Прямой расчет по вышеуказанным формулам может приводить к более высокому порядку в числителе по отношению к знаме-

нателью. Также существуют проблемы при наличии запаздывания в основном канале стабилизации больше чем канале возмущения. Другая сторона – это реализация расчетной формулы в микропроцессорной технике регулирования. Даже если проблемы указанные в предыдущем абзаце не случились, реализация дифференциальных уравнений путем разностных уравнений в реальных условиях может привести (а часто так и бывает) к ухудшению качества функционирования. И основные причины здесь две: наличие шумов в измерительном тракте и постоянные флуктуации параметров передаточных функций $WD(s)$ и $W(s)$. Поэтому при построении компенсаторов для систем управления технологическими процессами ограничиваются передаточными функциями первого порядка:

$$C_A = k; C_{LP} = \frac{k}{Ts + 1}; C_{HP} = \frac{ks}{Ts + 1}; C_{FP} = k \frac{T_1s + 1}{T_2s + 1},$$

где C_A – просто усилительное звено; C_{LP} – фильтр низкой частоты; C_{HP} – фильтр высокой частоты; C_{FP} – форсирующее звено.

Значение компенсаторов может быть определено разными способами. Выбор способа во много определяется наличием априорной информации. Если известен спектр помех возмущения, то стоит ориентировать на подавление основных гармоник возмущения. При известных передаточной функции компенсатора можно аппроксимировать ее переходную и ли частотную характеристики одним из вариантов простейших компенсаторов. Альтернативным вариантом может быть понижение порядка известными математическими методами.

Универсальным методом является нахождение коэффициентов для выше указанных вариантов компенсаторов и сравнение результатов их работы путем минимизации интегральных критериев качества [2]. Хорошие результаты может дать получение анализ спектра реальных возмущений, которые действуют на объект.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпович, Д. С. Особенности проектирования системы управления гиросtabilизированного опорно-поворотного устройства / Д. С. Карпович, И. О. Оробей, В. В. Сарока //Тезисы докладов 81-й научно-технической конференции, Минск, 1-12 февраля 2017 г. – Минск : БГТУ, 2017. - С. 78.

2. D. Hryniuk, I. Suhorukova, N. Oliferovich and I. Orobei, "Complex tuning of the PID controller according to integral criteria," 2018 Open Conference of Electrical, Electronic and Information Sciences (eStream), Vilnius, 2018, pp. 1-4, doi: 10.1109/eStream.2018.8394117.

**МОДЕРНИЗАЦИИ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССОМ
ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ ШЛИКЕРА В ШАРОВОЙ МЕЛЬНИЦЕ
НА ОАО «КЕРАМИН»**

Шликер – используемая в производстве фарфора кашеобразная, мягкая фарфоровая масса, состоящая из каолина, кварца и полевого шпата, смешанная с водой и подкрашенная глина. Цель его – использование для росписи керамики.

При измельчении шликера используется 6 различных режимов: 1. Дозирование сырьевых компонентов; 2. Подача воды; 3. Мокрый помол шликера; 4. Просеивание твердых частиц; 5. Сортировка; 6. Ёмкость запаса.

Для обеспечения установленных технологических режимов измельчения шликера предусмотрены контрольно-измерительные приборы и средства автоматики. Расход измеряется расходомером крыльчатого типа Domino AMD DN 50. Далее формируется управляющий сигнал, который преобразовывается в дискретный и поступает на вторичный показывающий прибор, после которого поступает на вход дискретного модуля контроллера. Уровень измеряется датчиком уровня ультразвукового типа измерения Pepperl+Fuchs F260. Далее формируется управляющий сигнал, который преобразовывается в дискретный и поступает на вторичный показывающий прибор, после которого поступает на вход аналогового модуля контроллера. Плотность измеряется датчиком плотности объемно – весового типа МАД-4. Далее формируется управляющий сигнал, который преобразовывается в дискретный и поступает на вторичный показывающий прибор, после которого поступает на вход аналогового модуля контроллера. Вращение измеряется датчиком вращения оптоэлектронного типа Omron E3FA-DN12. Далее формируется управляющий сигнал, который преобразовывается в дискретный и поступает на вторичный показывающий прибор, после которого поступает на вход дискретного модуля контроллера.

Для обеспечения улучшенного контроля подачи воды в шаровую мельницу мокрого помола и для обеспечения контроля точности плотности суспензий на выходе зумпфа был установлен датчик плотности и датчик расхода воды на входе в шаровую мельницу. Связи с этим улучшается выпускаемая продукция.

На основании анализа процесса измельчения как объекта управ-

ления можно выделить следующие основные воздействия: регулируемая величина – плотность слива (Ж:Т) зумпфа; регулирующее воздействие – расход воды на входе в шаровую мельницу; основное возмущающее воздействие – расход сырья на входе в мельницу. В данных условиях наиболее эффективная система управления данным объектом – система инвариантная к возмущению. Поэтому при синтезе данной системы необходимо разработать математические модели по следующим каналам: - канал управления – расход воды в мельницу – плотность пульпы на выходе из зумпфера; - канал возмущения – расход сырья в мельницу – плотность пульпы на выходе из зумпфера.

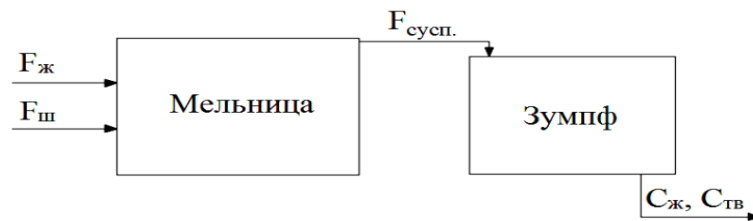


Рисунок 1 – Структурная схема материальных потоков

При этом плотность пульпы определяется как соотношение содержания жидкой и твердой фаз в потоке пульпы. Определим передаточную функцию по каналу управления (концентрация жидкости в сливе зумпфа – расход жидкости на входе мельницы) В качестве управления рассмотрим концентрацию жидкой фазы в рабочем объеме зумпфа. В потоке пульпы, отводим из зумпфа концентрация твердой фазы определяем по формуле

$$C_{ТВ} = \frac{F_T}{(F_{жс})_0 + F_T}, \quad (1)$$

а концентрация жидкой фазы

$$C_{ТВ} = \frac{(F_{жс})_0}{(F_{жс})_0 + F_T}, \quad (2)$$

где F_T –поток твердого, т/ч; $F_{жс}$ – поток воды на входе в мельницу, т/ч.

В рабочем объеме V зумпфа в любой момент времени находится $M_ж$ тонн жидкости и M_T тонн твердого. Баланс по жидкой фазе:

$$\frac{dM_{жс}}{dt} + (F_{жс})_0 = F_{жс} \quad (3)$$

Допуская идеальное перемешивание воды с материалом в мельнице, примем, что эта концентрация жидкости в объеме равна ее концентрации в сливе зумпфа. Тогда полученное уравнение (в приращениях) запишется в виде:

$$T \frac{d\Delta C_{жс}}{dt} + \Delta C_{жс} = K\Delta F_{жс}, \quad (4)$$

где T – постоянная времени; $C_{жс}$ – концентрация жидкой фазы; K – коэффициент передачи.

Путем дальнейших преобразований удалось построить следующую инвариантную систему

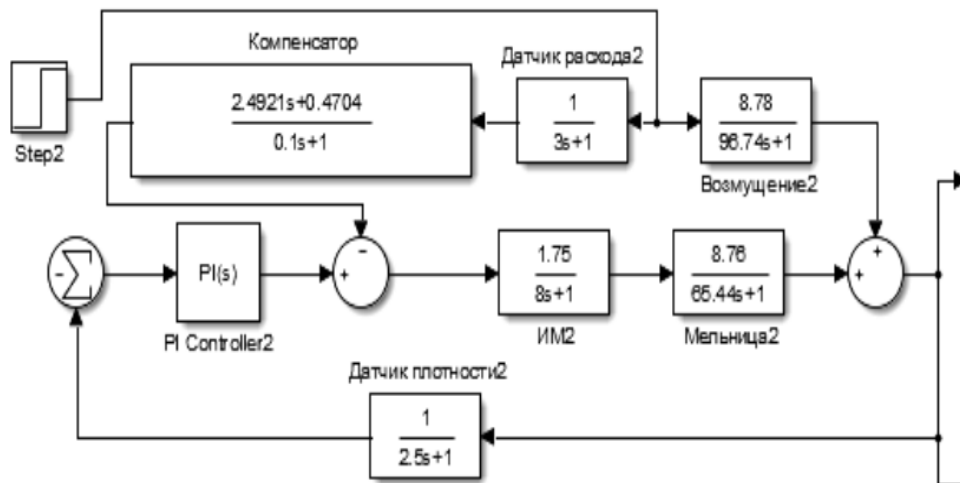


Рисунок 2 – Структурная схема инвариантной системы

Введение компенсатора позволило существенно уменьшить отклонение от воздействия возмущения

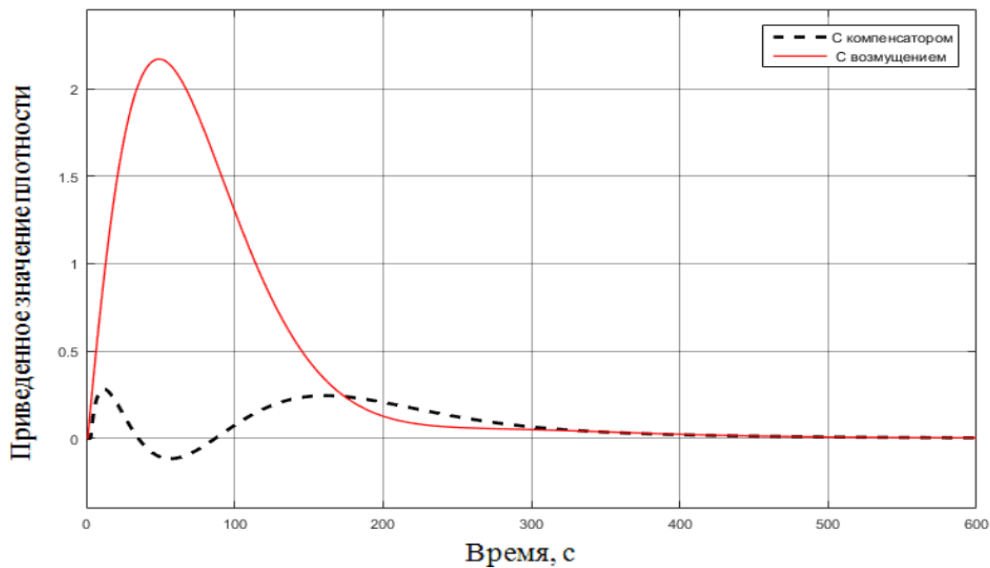


Рисунок 3 – переходный процесс инвариантной системы

Использование инвариантных систем – простой и эффективный инструмент улучшения работы промышленных систем.

Студ. М.С. Бекиш, А.Н. Давидович
Науч. рук. доц. В.П. Кобринец
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

МОДЕРНИЗАЦИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДОЖИГА АБГАЗА

Способ очистки – окисление токсичных органических веществ в слое катализатора. Метод производства – непрерывный. Производительность установки до 100000 нм³/час. Установка каталитического дожигания абгазов предназначена для дожигания вредных, пахнущих органических веществ и окиси углерода, содержащихся в абгазах, отходящих при производстве фталевого ангидрида. Фталевый ангидрид представляет собой бесцветные кристаллы, практически нерастворимые в воде, умеренно растворимые в органических растворителях. Является исходным реагентом для получения различных производных фталевой кислоты: ее сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др. Конденсацией фталевого ангидрида с фенолами синтезируют различные красители, например, фенолфталеин. Фталевый ангидрид является сырьем для производства гифталевых и пентафталевых смол и красителей. Фталевый ангидрид ядовит, раздражает кожу и слизистые оболочки глаз и носа, способствует заболеванию бронхиальной астмой. Установка каталитического дожигания абгазов включает следующее оборудование:

- а) воздухоподогреватели;
- б) огневой подогреватель абгазов;
- в) контактный аппарат;
- г) дымосос;
- д) труба дымовая;
- е) коммуникации, запорная арматура, приборы КИПиА, площадки, лестницы, связывающие и обслуживающие вышеперечисленное оборудование.

В настоящее время на производстве управление процессом дожигания абгазов осуществляется с помощью оператора, который поддерживает в допустимых пределах параметры технологического режима. Существующая система автоматизации предусматривает контроль температуры по всем участкам процесса, но выполнена на релейных схемах. Она не может обеспечить безопасность протекания технологического процесса, а впоследствии, и энергетическую безопасность объектов, связанных технологическим циклом предварительной очистки газа. К тому же в связи с постоянно растущей ценой энерго-

ресурсов (электричества, природного газа) необходима экономически обоснованная модернизация процесса. Так же в настоящее время контроль за содержанием в отходящих абгазах летучих органических веществ осуществляется лабораторным способом с помощью химикалаборанта. Данный способ является не рациональным, так как занимает много времени на оценку качества отходящих газов в атмосферу, что может привести к непоправимому вреду окружающей среде и рабочему персоналу, в случае превышения предельно допустимых концентраций вредных веществ содержащихся в абгазах.

В связи с этим существующие технические средства автоматизации (датчики, исполнительные механизмы и средства микропроцессорной техники) подлежат замене на новые. Посредством этого будет обеспечена экономия энергоресурсов и удешевление себестоимости производства, а также увеличение надёжности синтезируемой системы управления.

Модель строится исходя из условий материального и теплового балансов.

Уравнение мгновенного материального баланса, как скорость запасаения вещества при изменении баланса между приходом и расходом веществ, позволяет записать исходные составляющие следующим образом. Приход реагента с абгазами обозначим в виде:

$$G_{ex}(\tau) = F(\tau) c_{ex}(\tau). \quad (1)$$

Расход реагента с очищенными газами реакции обозначим:

$$G_{вых}(\tau) = F(\tau) c_{вых}(\tau), \quad (2)$$

а на химическую реакцию:

$$G_{xp} = k(\tau) V c_{вых}(\tau). \quad (3)$$

Скорость запасаения реагента в контактном аппарате обозначим через:

$$V \frac{dc_{вых}(\tau)}{d\tau}. \quad (4)$$

С учетом принятых обозначений уравнение материального баланса примет вид:

$$F(\tau)(c_{ex}(\tau) - c_{вых}(\tau)) - 1,25 \cdot 10^{15} e^{-\frac{1000000}{RT_{вых}(\tau)}} V c_{вых}(\tau) = V \frac{dc_{вых}(\tau)}{d\tau} \quad (5)$$

Применение преобразований рядов Тейлора после некоторых преобразований при нулевых начальных условиях полученное уравнение можно записать в операторной форме:

$$\Delta C_{\text{вых}} = \frac{0,5}{133,3p+1} \Delta C_{\text{ex}} + \frac{333,3}{133,3p+1} \Delta F_{\text{ex}} - \frac{0,018}{133,3p+1} \Delta T_{\text{вых}} \quad (6)$$

Дополним полученную модель уравнением теплового баланса при следующих допущениях:

– затраты тепла в окружающую среду и теплоёмкость стен контактного аппарата являются незначительными;

– коэффициент теплоотдачи реакции равен $u = 2000 \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К})$.

Приход тепла от катализатора запишем в виде:

$$Q_{\text{ex}}(\tau) = u A [T_{\text{к}}(\tau) - T_{\text{вых}}(\tau)], \quad (7)$$

где $T_{\text{к}}(\tau)$ – температура катализатора.

Расход тепла:

– на нагрев абгазов

$$Q_{\text{вых}}(\tau) = F(\tau) \rho C_{\text{р}} [T_{\text{вых}}(\tau) - T_{\text{ex}}(\tau)], \quad (8)$$

– на химическую реакцию

$$Q_{\text{xp}}(\tau) = k(\tau) V C_{\text{вых}}(\tau) \Delta H. \quad (9)$$

Скорость запасания тепла в контактном аппарате запишем в виде:

$$V_{\rho} c_{\rho} \frac{dT_{\text{вых}}(\tau)}{d\tau}$$

В статических условиях уравнение упрощается до вида:

$$uA(T_{\text{к}} - T_{\text{вых}}) - F \rho c_{\rho} (T_{\text{вых}} - T_{\text{ex}}) - k V C_{\text{вых}} \Delta H = 0. \quad (10)$$

Линеаризованные составляющие уравнения теплового баланса и представив в операторной форме при нулевых начальных условиях линеаризованное уравнение теплового баланса примет вид:

$$\Delta T_{\text{вых}} = \frac{0,344}{557,1p+1} \Delta T_{\text{к}} + \frac{0,362}{557,1p+1} \Delta T_{\text{ex}} - \frac{0,418}{557,1p+1} \Delta F + \frac{0,522}{557,1p+1} \Delta C_{\text{ex}} \quad (11)$$

Уравнения (6) и (11) позволяют получить передаточные функции по основным каналам объекта управления. Их них следует применимость инвариантной системы уравнений по основным каналам управления. Для более эффективного управления необходим статический анализ вариации входных переменных.

Для полноты решения необходимо правильно определить динамику измерительной системы и исполнительных систем. Полученная линейная система уравнений не всегда адекватна вследствие наличие нелинейных свойств в химических реактора.

Магистрант Н.Н. Намозов
 Науч. рук. проф. О.А. Жумаев; З.О. Эшмуродов
 (кафедра АиУТПиП, НГГИ, Республика Узбекистан)
 Науч. рук. Д.С. Карпович (кафедра автоматизации
 производственных процессов и электротехники, БГТУ)

ОБОСНОВАНИЕ АСИНХРОННОЙ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРИВОДОМ ТПН-АД, ПРИМЕНЯЕМОЙ В ШАХТЕ, С ЦИФРОВОЙ СИСТЕМОЙ УПРАВЛЕНИЯ

Цифровые системы позволяют реализовать функции блоков и регуляторов в одном вычислительном устройстве.

Рассмотрим двухконтурную систему управления электроприводом с внутренним контуром момента (тока) и внешним контуром скорости. Функциональная схема такой системы приведена на рисунке (1). Система имеет регулятор момента АМ, скорости АР, датчики момента УМ и скорости ВР.

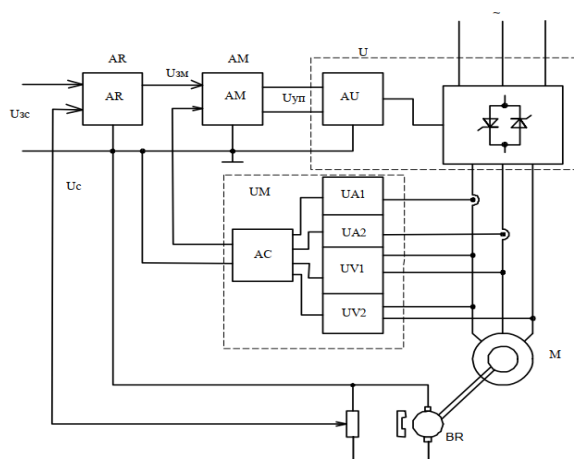


Рисунок 1 – Функциональная схема двухконтурной системы подчиненного регулирования

Наиболее тяжёлым режимом работы на малых скоростях, когда колебания момента и скорости из-за электромагнитных переходных процессов имеют слаботухающий характер.

В этом случае настройку СУЭП следует производить при скорости равной нулю ($\omega = 0$) и пусковом моменте ($M = M_{II}$) и уравнение примет следующий вид:

$$M(t) = M_{II} + M_{II} e^{-(\gamma_1 + \gamma_2)\Omega_0 t} - M_{II} \left[\cos \Omega_0 t \left(e^{-\gamma_1 \Omega_0 t} + e^{-\gamma_2 \Omega_0 t} \right) + \sin \Omega_0 t \left(e^{-\gamma_1 \Omega_0 t} - e^{-\gamma_2 \Omega_0 t} \right) \frac{1 + \gamma_1 \gamma_2}{\gamma_1 + \gamma_2} \right], \quad (1)$$

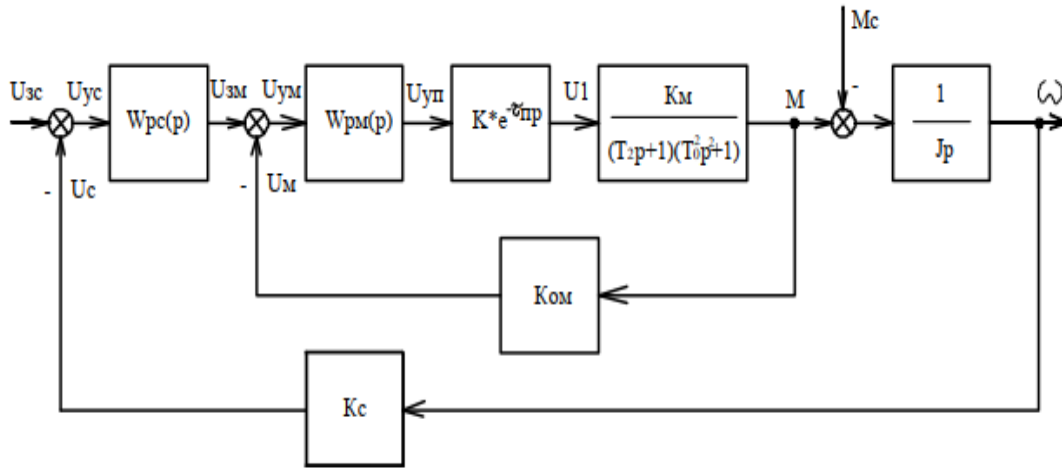


Рисунок 2 – Структурная схема системы подчиненного регулирования

где $\Omega_0 = 2\pi f$ – круговая частота напряжения сети; γ_1, γ_2 – коэффициенты затухания свободных составляющих момента двигателя. Он возможен только с учётом допущений, вводимых на основании конкретных значений γ_1 и γ_2 . В связи с вышеизложенным принимаем $\gamma_1 \cong S_K \sigma^2$ и $\gamma_2 \cong 2S_K$, а также считая для серийных асинхронных двигателей $S_K = (0,2 \div 0,5)$; $\sigma = (0,05 \div 0,1)$ найдём значения коэффициентов γ_1 и γ_2 : $\gamma_1 = (0,005 \div 0,025)$; $\gamma_2 = (0,4 \div 1,0)$;

Постоянные времени затухания момента равна:

$$T_{1\gamma} = \frac{1}{\gamma_1 \Omega_0} = (0,1 \div 0,6)c; \quad T_{2\gamma} = \frac{1}{\gamma_2 \Omega_0} = (0,03 \div 0,08)c.$$

С учётом упрощений дифференциальное уравнение (1) запишем:

$$M(t) = M_{II} \left[1 + e^{-t/T_2} - e^{-t/T_1} \left(\cos \Omega_0 t + \frac{1}{\gamma_2} \sin \Omega_0 t \right) \right] \quad (2)$$

Следовательно, передаточная функция электродвигателя приблизительно будет иметь следующий вид:

$$W_{AD}(p) = \frac{K_M}{(T_2 p + 1)(T_0^2 p^2 + 2\gamma_1 T_0 p + 1)}; \quad K_M = \frac{M_{II}}{U_{1H}}; \quad T_2 = \frac{(x_1 + x_2')}{\omega_0 (R_1 + R_2')}, \quad (3)$$

где K_M – коэффициент передачи АД по моменту; T_0 – постоянная времени, характеризующая аperiodическую составляющую момента (согласно схеме замещения определяются параметры АД: $T_0 = 1/\omega_0$ – постоянная времени затухания периодической составляющей, определяемая частотой питающей сети).

С учётом малого демпфирования колебаний периодической составляющей ($\gamma \ll 1$), передаточную функцию АД можно представить:

$$W_{AD}(p) = \frac{K_M}{(T_2 p + 1)(T_0^2 p^2 + 1)}. \quad (4)$$

Тиристорный преобразователь напряжения рассмотрим как звено чистого запаздывания с передаточной функцией:

$$W_{ТПН}(p) = K_{II} e^{-\tau p}, \quad (5)$$

где $K_{II} = \Delta U_1 / \Delta U_{УП}$ – коэффициент усиления ТПН, принимаемый при угле нагрузки ϕ , определяемым по выражению с учётом и согласно при $S = 1$; τ_{II} – постоянная времени чистого запаздывания преобразователя (при питании от сети переменного тока с частотой $f = 50$ Гц; $\tau_{II} = 1/6 f = 0,0033$ с).

Синтез системы проводится на основе каскадной системы управления. Внутренним быстродействующим контуром будет контур стабилизации момента, а внешним контуром – контур стабилизации угловой скорости, представленные на рис. 3.

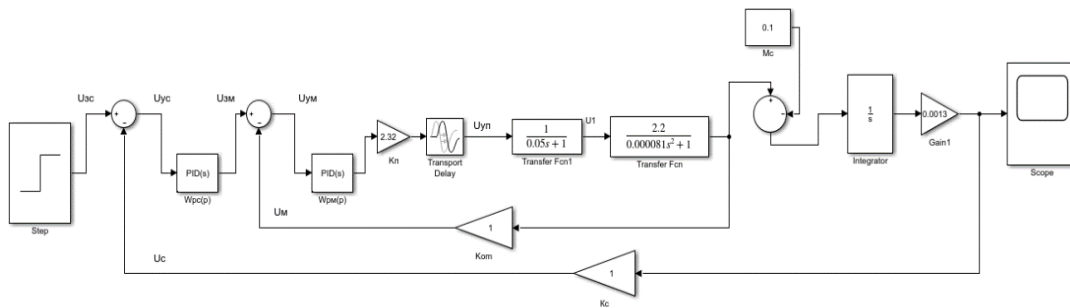


Рисунок 3 – Система управления АД

На рис. 4 представлены графики переходных процессов синтезируемой системы.

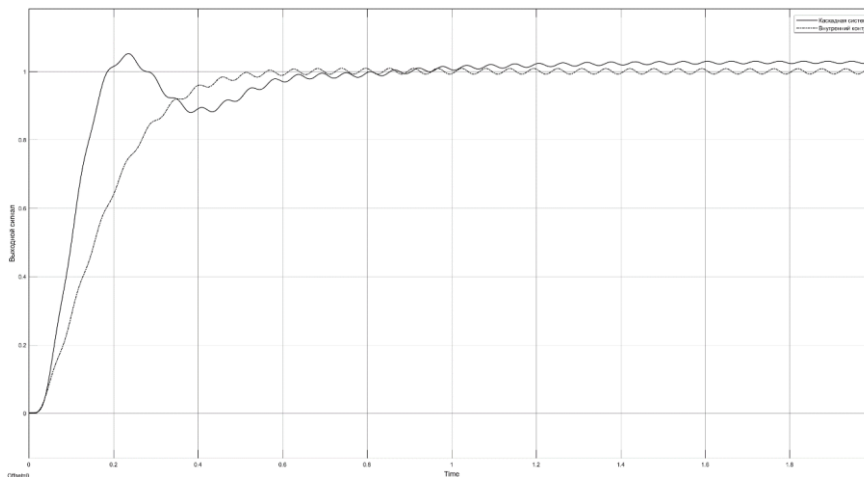


Рисунок 4 – Графики переходных процессов

Студ. Е.Г. Федарович
 Магистрант А.А. Ковалева
 Науч. рук. зав. кафедрой А.Э. Левданский
 (кафедра процессов и аппаратов химических производств, БГТУ)

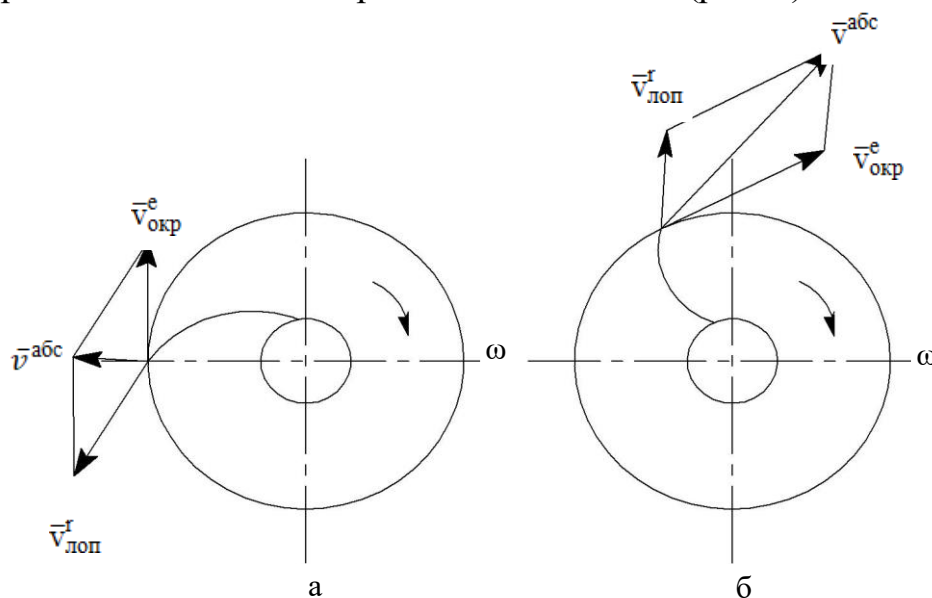
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОНСТРУКТИВНЫХ ПАРАМЕТРОВ УДАРНО-ЦЕНТРОБЕЖНОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА СКОРОСТЬ ИЗМЕЛЬЧАЕМЫХ ЧАСТИЦ

В последние годы разработано большое количество мельниц ударного принципа действия. Наиболее перспективными, с точки зрения удельных энергетических затрат, являются ударно-центробежные мельницы [1].

Целью настоящей работы является определение влияния конструктивных параметров ударно-центробежной мельницы на скорость измельчаемых частиц.

Исследование заключалось в построении модели процесса движения частиц вдоль криволинейной поверхности лопатки ротора при помощи программы моделирования RockyDEM основанной на методе дискретных элементов (DEM).

На первом этапе моделирования были построены трехмерные модели ударно-центробежной мельницы различной конструкции, в которых изменялись виды разгонных лопастей (рис. 1).



а – лопатки, изогнутые в направлении против вращения ротора;
 б – лопатки с изгибом в сторону вращения ротора

Рисунок 1 – Устройство ротора с разгонными лопастями

Далее, на полученных моделях была построена регулярная сетка с размером элемента $5 \cdot 10^{-4}$ м.

В качестве измельчаемого материала использовались твердые частицы в виде полиэдров, состоящие из 10 граней с истинной плотностью 2000 кг/м^3 и размерам 2 мм. Коэффициент трения частицы материала о поверхность ротора составлял 0,6. Также, в расчетной области процесса измельчения была создана воздушная среда с плотностью $1,2 \text{ кг/м}^3$ и вязкостью $1,84 \text{ Па} \cdot \text{с}$ для создания дополнительного сопротивления воздушного потока.

При запуске расчетов устанавливали величину временного шага $0,005 \text{ с}$ и количество шагов 80. Скорость вращения ротора диаметром 450 мм являлась постоянной величиной и составляла 2900 об/мин .

В результате проведения исследований была построена графическая зависимость влияния радиуса кривизны криволинейных лопаток, изогнутых в направлении против вращения ротора на скорость движения частиц (рис. 2).

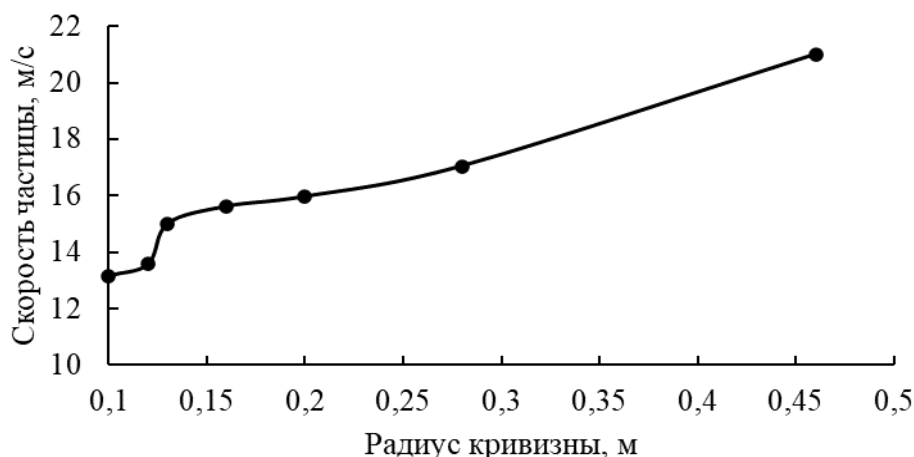


Рисунок 2 – Влияние радиуса кривизны криволинейных лопаток, изогнутых в направлении против вращения ротора на скорость движения частиц

На полученной графической зависимости (рис. 2) видно, что при увеличении радиуса кривизны лопаток изогнутой формы в направлении против вращения ротора, скорость движения частиц в момент срыва с лопатки возрастает от $13,16 \text{ м/с}$ до 21 м/с . Согласно полученным результатам, был выбран интервал рациональных значений радиуса кривизны изогнутых лопаток, который составляет от $0,2$ до $0,46 \text{ м}$. При данных параметрах разгонных лопастей наблюдается наименьшее изменение скорости движения частиц в момент срыва с лопатки, которая уменьшается до 16 м/с . При дальнейшем уменьшении радиуса кривизны криволинейных лопаток, скорость движения частиц резко

снижается, что объясняется уменьшением времени взаимодействия частицы с рабочей поверхностью лопатки.

На следующем этапе исследований, определялось влияние радиуса кривизны лопаток с изгибом в сторону вращения ротора на скорость движения твердых частиц. На рис. 3 представлена графическая зависимость влияния радиуса кривизны криволинейных лопаток с изгибом в сторону вращения ротора на скорость движения частиц.

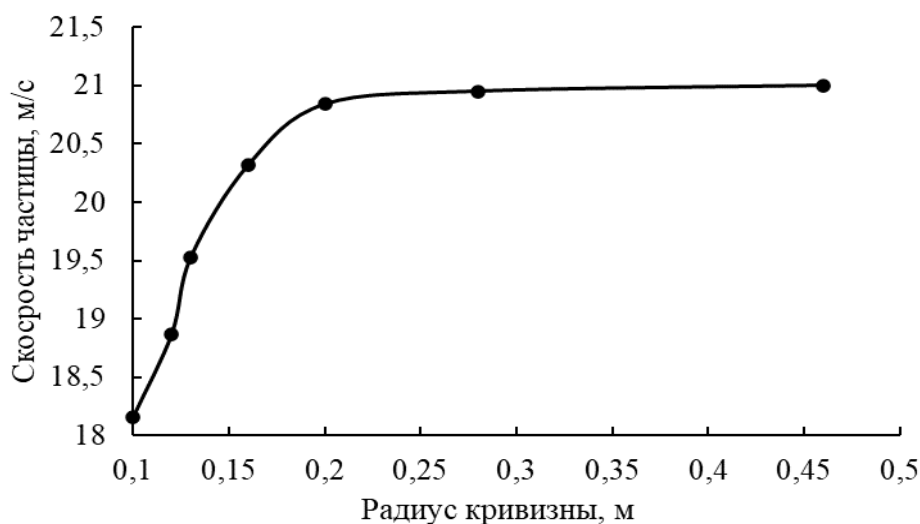


Рисунок 3 – Влияние радиуса кривизны криволинейных лопаток с изгибом в сторону вращения ротора на скорость движения частиц

Анализируя полученные данные, было установлено, что при использовании лопаток с изгибом в сторону вращения ротора, скорость твердых частиц материала в пределах значений радиуса кривизны от 0,2 м до 0,46 м изменяется от 21 до 20,84 м/с соответственно. Дальнейшее увеличение радиуса кривизны приводит к резкому уменьшению скорости твердых частиц материала. Это объясняется значительным ростом воздействия на частицу воздушного потока, а также увеличением сил трения о поверхность лопатки, так как частицы в большей степени прижимаются к рабочей поверхности разгонных лопастей, по сравнению с лопатками изогнутой формы в направлении против вращения ротора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Левданский А.Э., Левданский Э.И., Голубев В.Г., Сарсенбекулы Д., Жумадуллаев Д.К. Энергоэффективные мельницы ударного действия. Шымкент: Типография «Элем», 2020. – 272 с.

ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НА ВЫСОТУ ПОДЪЕМА МАТЕРИАЛА В БАРАБАННОМ ГРАНУЛЯТОРЕ

Одним из способов получения НРК-удобрений является гранулирование в барабанном грануляторе. Гранулирование – это совокупность физических и физико-химических процессов, обеспечивающих формирование частиц определенного спектра размеров, формы, необходимой структуры и физических свойств.

НРК-удобрение – сложное, комплексное удобрение, которые в качестве питательных элементов для растений используют:

- фосфорсодержащие: моно- и дифосфаты аммония (42-55 % P_2O_5), суперфосфаты (20-30 %), сульфоаммофос (20 %), прецепитат (35 %);
- азотсодержащие: моно- и дифосфаты аммония (10-12 % N), карбамид (46 %), сульфат аммония (21 %);
- калийсодержащие: хлорид калия (60-62 % K_2O), сульфат калия (54 %).

Для изучения процесса необходим один из параметров – высота подъема материала, которая напрямую влияет на скорость скатывания. Для изучения процесса проводилось моделирование в программном пакете SOLIDWORKS, это программный комплекс САПР для автоматизации работ на этапах конструкторской и технологической подготовки. На первом этапе была построена 3D-модель лабораторного барабанного гранулятора (рис. 1) с внутренним диаметром 180 мм и длиной 450 мм (отношение длины к диаметру составляет 2,5).

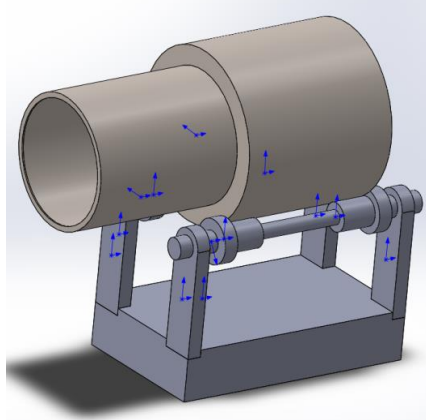


Рисунок 1 – 3D-модель лабораторного барабанного гранулятора

В ходе выполнения моделирования [1], было выяснено, что оптимальная частота вращения барабана от 40 до 50 об/мин, а угол наклона барабана составил 3-4°, для этого на втором этапе была построена модель, схожая с промышленными установками, с внутренним диаметром 3000 мм, длиной барабана 9000 мм (отношение длины к диаметру составляет 3).

Моделирование проводилось в программном пакете, изложенном выше, после построения с добавлением SOLIDWORKS Motion и SOLIDWORKS Simulation и начальными условиями (рис 2).

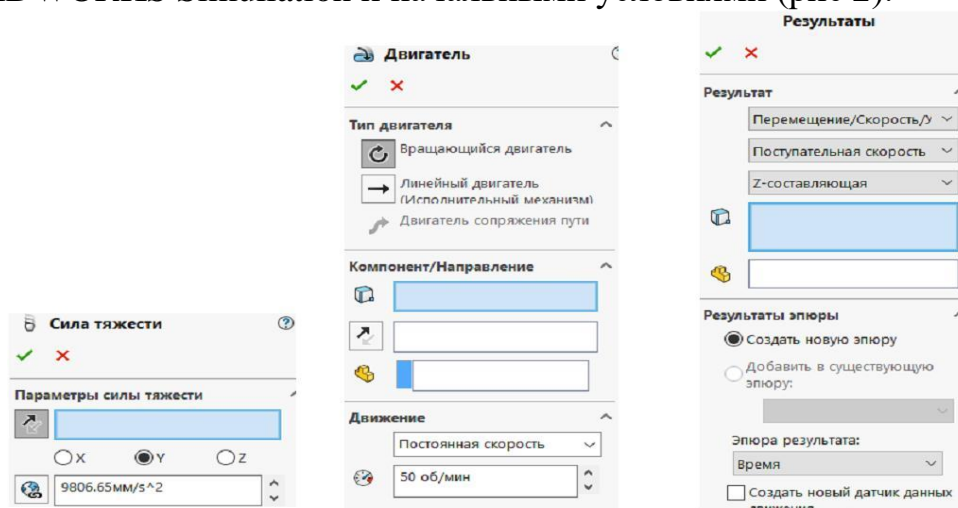


Рисунок 2 – Начальные условия

Угол (β °) и высота подъема (в %, от диаметра барабана, а также в мм) были сведены в таблицу.

Таблица – Угол и высота подъема

Частота вращения барабана n, об/мин	Высота подъема h		Угол подъема β , °
	мм	%	
1	2	3	4
Угол наклона 3°			
40	384	12,8	29,3
42	391	13,0	29,9
44	398	13,3	30,4
46	405	13,5	31,0
48	413	13,8	31,5
50	420	14,0	32,1
Угол наклона 3,5°			
40	390	13,0	29,8
42	398	13,3	30,4
44	405	13,5	31,0
46	412	13,7	31,5
48	420	14,0	32,1
50	427	14,2	32,7
1	2	3	4
Угол наклона 4°			
40	397	13,2	30,3
42	404	13,5	30,9

Продолжение таблицы

1	2	3	4
42	404	13,5	30,9
44	412	13,7	31,5
46	419	14,0	32,1
48	427	14,2	32,6
50	435	14,5	33,2

Затем были построены графики зависимости угла подъема частицы от разных частот вращения и углов наклона барабана (рис. 3).

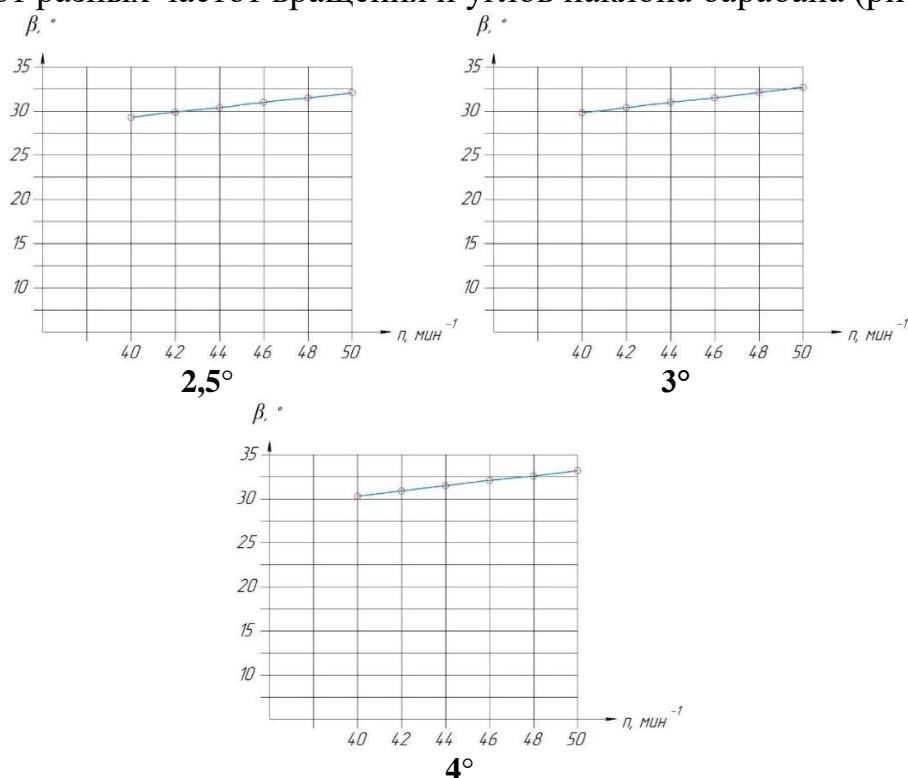


Рисунок 3 – Графики зависимости угла подъема от частоты вращения

Как видно из графиков угол подъема зависит от частоты вращения барабана, чем больше частота, тем выше угол подъема частиц. Это объясняется тем, что из трех сил, действующих на материал внутри барабана, центробежная сила, выше в барабане с большим диаметром, а остальные силы (тяжести и трения) остаются неизменными. Для более точных данных необходимо дальнейшее экспериментальное исследование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Влияние технологических параметров барабанного гранулятора на высоту подъема материала / Р.И. Ланкин [и др.] // Материалы докладов 85-ой научно-технической конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов (с международным участием), БГТУ – 2021: с. 67-70.

Магистрант И. Сидоров
Науч. рук. доц. В.В. Жилинский
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

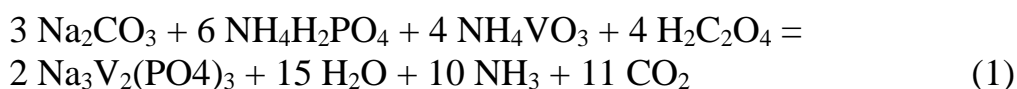
ТВЕРДОФАЗНЫЙ СИНТЕЗ И ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФОСФАТА НАТРИЯ-ВАНАДИЯ КАК КАТОДНОГО МАТЕРИАЛА НАТРИЙ-ИОННОГО АККУМУЛЯТОРА

Исследование химических источников тока – перспективное направление в энергетике. В настоящее время активно развиваются новые типы альтернативных источников энергии (ветрогенераторы, солнечные панели), в связи с чем, проблема создания высокоёмких и ресурсных источников энергии становится остро [1].

Натрий-ионные аккумуляторы (далее НИА) – менее дорогая альтернатива литий-ионным аккумуляторам. Главная проблема НИА в том, что в настоящий момент не существует положительных и отрицательных электродных материалов, которые удовлетворили бы своими характеристиками пользователей и смогли бы активно конкурировать с литий-ионными аккумуляторами на международном рынке.

Перспективными катодными материалами считаются соединения на основе фосфатов ванадия, которые несмотря на свой низкий электродный потенциал обладают высокой ресурсной стабильностью. $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ имеет структуру NASICON.

Фосфат натрия-ванадия $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ синтезировался методом твердофазных реакций в муфельной трубчатой печи из стехиометрического количества прекурсоров по реакции:



При смешении $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ с терморасширенным графитом получалась активная масса $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ [3].

Электрохимические испытания проводились в герметичной тefлоновой ячейке в перчаточном боксе с защитной атмосферой азота при помощи потенциостата-гальваностата Р-40Х.

С возрастанием числа циклов заряда-разряда происходит необратимая деградация катодного материала, которая связана с структурными изменениями его кристаллической решетки и его растворением. Деградация снижает удельную емкость материала и повышает внутренне сопротивление ячейки.

Помимо анодного растворения материала при заряде возможно растворение алюминиевого токосъемника, ионы которого способны заместить ванадий в кристаллической решетке $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ [4]. На гальваностатических разрядных кривых по мере увеличения числа циклов заряда-разряда было заметно снижение разрядной удельной емкости. На двухсотом цикле разряда удельная емкость образца составила 93,26% от удельной емкости второго цикла разряда.

На циклической вольтамперограмме (ЦВА) при анодной поляризации в области потенциалов 3,32–3,75 В наблюдается широкий пик, относящийся к экстракции двух ионов натрия.

В области потенциалов 3,05–3,42 В наблюдается пик, соответствующий катодному процессу

С помощью уравнения Рэндлса-Шевчика можно вычислить коэффициент диффузии натрия в твердой фазе, построив зависимость $i=f(v^{0,5})$.

При экстракции ионов натрия (анодный процесс) коэффициент диффузии натрия в твердой фазе составил $5,87 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

При внедрении ионов натрия в матрице положительного электрода (катодный процесс) коэффициент диффузии ионов натрия в твердой фазе составил $4,6 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$.

Исходя из профиля циклической вольтамперограммы и соотношению коэффициентов диффузии катодной и анодной реакции, можно сделать вывод о высокой обратимости процесса.

Диаграммы Найквиста показывают, что после 200 циклов заряда-разряда увеличение импеданса незначительно. Исходя из этого, можно сделать вывод о высокой ионной проводимости материала $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скундин, А.М., Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов / О.Н. Ефимов, О.В. Ярамоленко // Успехи химии, Т. 71. – 2002. – №4. – С. 378 -398.
2. Kubota, K., Komaba S. Review-Practical Issues and Future Perspective for Na-Ion Batteries / K. Kubota, S. Komaba J. –Electrochem. Soc. – 2015. – Vol. 162, P. A2538–A2550.
3. Способ получения терморасширенного графита: Пат.ВУ 17336: МПК С01В 31/04 / В.П. Новиков, С.А. Кирик. – опубл. 30.01.13
4. Effect of the electrolytic solvent and temperature on aluminium current collector stability / Otaegui L. [et al.]. – A case of sodium-ion battery cathode. J. Power Sources, 2015. – Vol. 297, P. 168–173.

БЕСХРОМОВАЯ ПАССИВАЦИЯ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ В РАСТВОРАХ, СОДЕРЖАЩИХ ОКСОКАТИОНЫ ЦИРКОНИЯ

В данной работе на гальванически оцинкованной стали получены бесхромовые конверсионные защитно-декоративные покрытия с дополнительной пропиткой «силером» и исследованы их защитные свойства. Конверсионные покрытия на поверхности оцинкованной стали были получены методом окунания из трёхкомпонентных растворов. В качестве «силера» использован коммерческий продукт Corrosil plus 301W. Защитные свойства полученных покрытий определялись при помощи испытаний в камере солевого тумана, испытания проводились с периодическим распылением раствора NaCl. Общее время испытаний составило 240 ч.

Конверсионные покрытия на образцы гальванически оцинкованной стали наносились из цирконийсодержащего раствора пассивации с дополнительной обработкой силером Corrosil 301W. Время выдержки образцов в растворе пассивации составляло 90 с. Раствор пассивации содержал в составе нитрат циркония $ZrO(NO_3)_2$, окислитель персульфат калия $K_2S_2O_8$, и активатор $(NH_4)_2SiF_6$. Кислотность раствора доводилась до нужного pH с использованием раствора HNO_3 (конц). Для изучения влияния состава раствора на защитные свойства получаемых покрытий использовался полный факторный эксперимент 2^3 .

Состав раствора пассивации варьировался по 3-м факторам: x_1 – концентрации $ZrO(NO_3)_2$, x_2 – концентрации $K_2S_2O_8$, x_3 – pH раствора. Концентрация $(NH_4)_2SiF_6$ была постоянной и равной 0,05 моль/л. Таким образом состав раствора пассивации можно представить так: x_1 М $ZrO(NO_3)_2$ + x_2 М $K_2S_2O_8$ + 0,05 М $(NH_4)_2SiF_6$, pH x_3 .

В соответствии с экспериментом 2^3 каждый фактор варьировался на двух уровнях. Уровни факторов представлены в таблице **Ошибка! Источник ссылки не найден.**

Таблица 1 – Варьируемые факторы для изучения влияния состава раствора на защитные свойства покрытий

Факторы		Значения	
Усл. обозн.	Название	Нижн. уровень (-1)	Верхн. уровень (+1)
x_1	Конц. $ZrO(NO_3)_2$, моль/л	0,008	0,012

x_2	Конц. $K_2S_2O_8$, моль/л	0,05	0,07
x_3	рН	3,5	4,5

План полного факторного эксперимента 2^3 , записанный в кодированных уровнях факторов представлен в таблице 2. Для оценки значимости получаемых эффектов факторов каждый опыт проводился 2 раза. Т. е. было получено по 2 образца с конверсионными покрытиями из растворов, соответствующих опытам №№1-8 в таблице 2.

Таблица 2 – Матрица планирования эксперимента 2^3 с результатами определения степени коррозионных поражений поверхности ($\theta_{кор}$) после 240 ч испытаний в камере солевого тумана

№ опыта (раствора)	x_1	x_2	x_3	$\theta_{кор}$
1	-1	+1	+1	0,970
2	-1	-1	+1	0,980
3	-1	+1	-1	0,818
4	-1	-1	-1	0,981
5	+1	+1	+1	0,642
6	+1	-1	+1	0,977
7	+1	+1	-1	0,955
8	+1	-1	-1	0,968

В таблице 2 представлены также результаты определения степени коррозионных поражений поверхности ($\theta_{кор}$) после 240 ч испытаний в камере солевого тумана, усредненные по 2-ум параллельным опытам для исследованных образцов с цирконий содержащими конверсионными покрытиями дополнительно обработанных силером Corrosil 301W. После 240 ч испытаний $\theta_{кор}$ была достаточно высокой, для большинства образцов приближалась к 100 %.

На рисунке 1 представлена диаграмма, показывающая степень коррозионных поражений поверхности в зависимости от номера раствора.

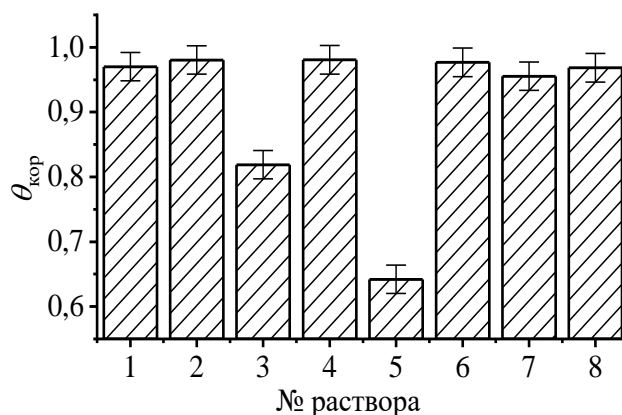


Рисунок 1 – Степень коррозионных поражений поверхности образцов после 240 ч выдержки в камере солевого тумана;

№№ растворов получения покрытий соответствуют таблице 2

Ошибка определения $\theta_{\text{кор}}$ рассчитана как 90 %-ый доверительный интервал по результатам двух параллельных опытов, усредненных по всем исследованным растворам, составляет ~ 0.02 . Как видно из диаграммы наилучшими защитными свойствами обладают покрытия, полученные из раствора № 5. В этом растворе все исследуемые факторы находятся на верхних уровнях (таблица 2). Для оценки эффектов исследованных факторов степень коррозионных поражений была построена линейная регрессионная модель:

$$\theta_{\text{кор}} = 0,912 - 0,026x_1 - 0,065x_2 - 0,019x_3. \quad (1)$$

Из уравнения ((1) видно, что наибольший эффект имеет фактор x_2 (концентрация окислителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$). С увеличением x_2 степень коррозионных поражений уменьшается, а защитные свойства покрытий увеличиваются. Эффекты остальных факторов значительно меньше, но также имеют отрицательный знак, значит с увеличением x_1 (концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$) и x_3 (рН раствора) $\theta_{\text{кор}}$ уменьшается и защитные свойства покрытий увеличиваются. При уровне значимости 0,05 (доверительная вероятность 95 %) значимым является только эффект концентрации $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (фактор x_2), а при уровне значимости 0,1 (доверительная вероятность 90 %) значимым является также и эффект концентрации $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ (фактор x_1).

Таким образом, в результате изучения влияния состава раствора пассивации на защитные свойства цирконийсодержащих покрытий с дополнительной обработкой силером после испытаний в камере солевого тумана можно заключить, что наибольший эффект на защитные свойства покрытий оказывает концентрация окислителя $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ в растворе. Намного меньший но значимый эффект (с доверительной вероятностью 90 %) оказывает концентрация $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ в растворе. С увеличением концентрации $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ и $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$ в растворе защитные свойства получаемых конверсионных покрытий увеличиваются.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тарасевич А. В. и др. материалы докладов Международной научно-технической конференции молодых ученых «Инновационные материалы и технологии – 2020», Минск, 9-10 января, 2020 г. [Электронный ресурс] // М-во образования Респ. Беларусь, Белор. гос. техн. ун-т; редкол. И. В. Войтов [и др.]. – Минск, 2020. – С. 637–640
2. Пассивация гальванически оцинкованной стали в растворах, содержащих оксокатионы циркония / В. Г. Матыс [и др.] // Труды БГТУ. Сер. 2, Химические технологии, биотехнологии, геоэкология. - Минск : БГТУ. 2020. - № 1 (229). - С. 34-46.

Студ. С.Н. Карзан
Науч. рук. доц. В.В Жилинский
(кафедра химии, технологии электрохимических производств
и материалов электронной техники, БГТУ)

СИНТЕЗ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА ПОДЛОЖКЕ С НИКЕЛЕВЫМ ГАЛЬВАНИЧЕСКИМ ПОКРЫТИЕМ

Все чаще в мире применяются углеродные нанотрубки (УНТ) и углеродные наноматериалы (УНМ), интерес к которым вызван уникальным комплексом присущих этим материалам физико-химических и механических свойств [1, 2].

Одной из ключевых возможностей нанотрубок, применительно к биологии и медицине, является то, что они могут легко поглощаться клетками и поэтому могут выступать в роли переносчиков различных молекул, необходимых для лечения и диагностики. Более того, их уникальные электрические, спектральные и термические свойства в рамках медицинских применений создают новые возможности для обнаружения и лечения заболеваний [4].

Морфология сформированных покрытий и элементный состав полученных соединений определяется методами рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ). Фазовый состав полученных покрытий исследуется методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра ДРОН-4.0 [3].

Немаловажно использование УНТ для производства композиционных электрохимических покрытий (КЭП). Нанесение Ni-КЭП с УНТ позволяет снизить толщину покрытий, увеличить выход по току до 25–30% (по сравнению с 13–15 % для Cr-покрытий) с сохранением высоких эксплуатационных свойств (износостойкости и др.). Углеродные нанотрубки наименее изучены в этой области и представляют существенный интерес [5].

Получение гальванического никеля, а также гальванического никеля с УНМ осуществляется по стандартной методике с использованием стандартных растворов при плотностях тока 3-5 А/дм², времени получения – 9 мин., кислотности раствора – 4-5 рН. Осаждение покрытия происходит на сталь Ст3.

Сам процесс синтеза УНТ происходил в реакторе размером 500*200*200 мм (Рис.1). В реактор подавалась газоздушная смесь (Рис.2), поджигалась и прогревала реактор до полного выгорания кислорода для исключения окисления искомого продукта с УНТ. Воздух,

смешиваемый с горючим газом, рассчитывался так, чтобы происходило полное окисление газа, без окисления углерода. После того, как реактор прогрелся, на электроды подавалось напряжение и увеличивался напор подаваемой газовой смеси, которая полностью сгорая, образовывала поток низкотемпературной плазмы (~1673 К). Мощность блока питания составляла 1500 Вт. Вырываясь через сопло, плазма проходит через спиралевидный анод, и разрушает (выдувает) углеродный стержень, закрепленный на аноде. Продукт, содержащий УНТ, образуется на катоде (подложке с никелевым покрытием). После завершения процесса из реактора извлекается подложка с полученным продуктом, который подвергается очистке для выделения УНТ [6].



Рисунок 1 – Реактор для получения УНМ



Рисунок 2 – Труба подачи газовой смеси

В данной установке возможно получать УНТ такого же качества и массовой доли, как и при использовании дугового разряда, что достигается применением в качестве подложки никелевого покрытия. Благодаря особенностям конструкции, подаваемая смесь самообогревается и экономно расходуется.

Полученный продукт содержал 19,4 % нанотрубок по массе, с чистотой самих нанотрубок 95,7 %.

Преимущество получения УНТ на подложке с никелевым покрытием в том, что Ni является одним из лучших катализаторов в синтезе УНТ и при этом не такой дорогой, как, например, платина.

Дальнейшее изучение данного метода позволит повысить выход продукта, ускорить сам процесс синтеза и адаптировать его для промышленного получения УНТ.

ЛИТЕРАТУРА

1 Structure and mechanical properties of Ni–P electrodeposited coatings / X. Yuan [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2009. – Vol. 255, no. 6. – P. 3613–3617.

2 Кубрак П. Б. Электрохимическое осаждение и свойства композиционных никелевых покрытий, содержащих углеродные наноматериалы / П. Б. Кубрак, В. Б. Дроздович, И. М. Жарский, В. В. Чаевский // *Гальванотехника и обработка поверхности*, 2012. – Т. XX, № 2. – С. 43–49.

3 Osswald S. Control of SP² /SP³ carbon ratio and surface chemistry of nanodiamond powders by selective oxidation in air / S. Osswald, G. Yushin, V. Mochalin [et al.] // *Journal of the American Chemical Society*. – 2006. – Vol. 128, Iss. 35. – P. 11635–11642.

4 Р. Ю. Яковлев. Наноалмазы в фармации и медицине: учебно-методическое пособие для студентов фармацевтического факультета / Р. Ю. Яковлев [и др.] ; ГБОУ ВПО РязГМУ Минздрава России. – Рязань: РИО УМУ, 2016. – 115 с.

5 Чаевский, В.В. Изучение состава и структуры Ni- и Cr- композиционных электролитических покрытий, содержащих углеродные наноматериалы на стали / В.В Чаевский, В.Б Дроздович // *Труды БГТУ*, 2010. – Вып. 18, Сер. 6. Физ.-мат. науки и информатика. – С. 96–98.

6 Карзан, С. Н. Получение углеродных нанотрубок в низкотемпературной плазме / С. Н. Карзан // 71-я научно-техническая конференция учащихся, студентов и магистрантов: тезисы докладов, 20-25 апреля 2020 г., Минск : в 4 ч. Ч. 4. - Минск : БГТУ, 2020. - С. 119.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ВО ВРЕМЯ ХРАНЕНИЯ КОМПЛЕКСНЫХ УДОБРЕНИЙ, НА ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Основными показателями, характеризующими качество минеральных удобрений, одновременно с содержанием основных питательных веществ, занимают их физико-механические свойства, такие как слеживаемость, гигроскопичность, статическая прочность, истираемость, рассеиваемость и др.

Использование комплексных минеральных удобрений в сельском хозяйстве при их круглогодичном производстве, обуславливает их длительное хранение. В связи с этим наблюдается ухудшение их физико-механических свойств.

Представленные в данных материалах результаты работы показывают влияние химических превращений, протекающих во время хранения комплексных удобрений, на их физико-механические свойства.

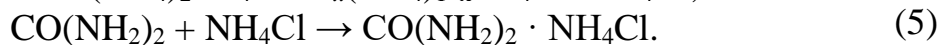
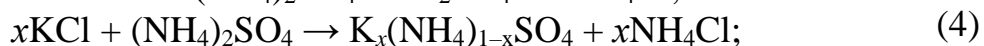
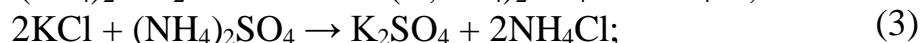
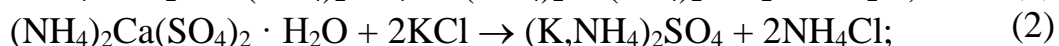
Для исследования были выбраны одни из наиболее популярных марок полных комплексных удобрений производимых на ОАО «Гомельский химический завод»: 16-16-16 изготовленное с использованием приллированного и гранулированного карбамида в массовом соотношении 50:50; 16-16-16 изготовленное с использованием приллированного карбамида; 15-15-15.

Анализ образцов удобрений, выполненный после их отгрузки на склад и по истечению 90 суток хранения, позволяет сделать вывод о том, что используемые на предприятии технологические процессы обеспечивают получение однородных по химическому составу гранул. Данный факт является важным, так как неоднородность состава является одной из причин нарушения физико-механических свойств.

Для установления фазового состава образцов был выполнен рентгенофазовый анализ. Сравнительный анализ рентгенограмм трех слоев исследуемых марок удобрений позволяет сделать вывод о равенстве как фазового, так и количественного состава каждой марки удобрения.

Основываясь на данные химического анализа, в образцах помимо основных фаз также присутствуют соединения фтора, железа

и алюми-ния, содержание которых находится ниже пределов оборудования рентгенофазового анализа. Имеются четкие рефлекссы, характерные для двойных солей калия-аммония, а именно аммонийного арканита – $(K, NH_4)_2SO_4$. Образование указанных двойных солей подтверждает протекание процесса конверсии хлорида калия с образующимся на стадии аммонизации сульфатом аммония. Присутствие рефлекссов, отвечающих аддукту карбамида с хлоридом аммония, также подтверждает протекание конверсионных процессов:



В процессе хранения удобрения марки 16-16-16 в течение 90 дней сформировался монолитный цилиндр, который при наложении усилий разрушался, в то время как образец удобрения марки 15-15-15 практически не слежался, произошло образование нескольких небольших агло-мератов, которые разрушались при приложении незначительных усилий.

Различия в слеживаемости близких по составу марок объясняется количеством амидного азота.

Для получения удобрения марки 16-16-16, вводимого в состав карбамида, практически в два раза выше чем в марке 15-15-15, что является основной причиной слеживаемости.

При совмещении двух рентгенограмм для одного и того же слоя исследуемых марок удобрения, снятые в начальный момент времени (рис.1) и после трехмесячного хранения, можно сделать вывод о протекании химических и физико-химических процессов с изменением фазового состава и количественного содержания отдельных фаз (рис.2).

Для всех марок удобрений наблюдаются пики при следующих значениях 20: 20,5; 28,2; 29; 30,3; 32,8; 40,6; 42,3; 47; 50,2; 66,5. При 20, равном 28,2; 40,6, происходит значительное снижение или полное исчезновение пиков, которые соответствуют кристаллическому хлористому калию, а при 20, равном 32,8 и 47, происходит увеличение интенсивности пиков, которые соответствуют хлористому аммонiu.

Помимо приведённых выше реакций, для всех марок наблюдается резкое снижение содержания дигидрофосфата аммония с 23,24–27,91 до 2,25–7,40 %, а также хлорида калия и образование новой фазы – двойной соли фосфата калия-аммония (до 27,41 %) по следующей реакции:

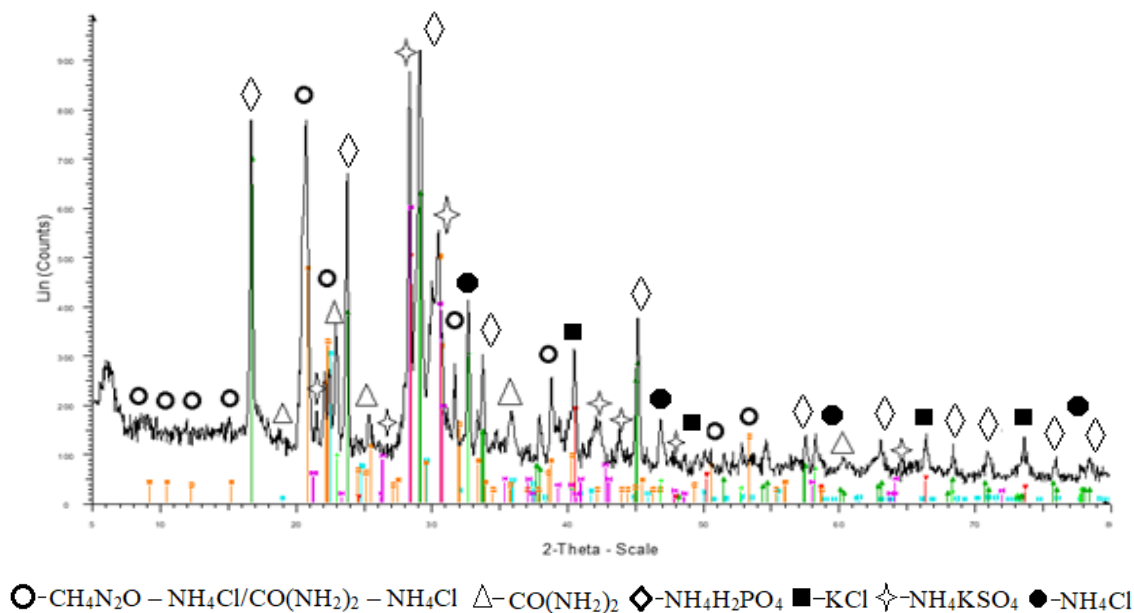
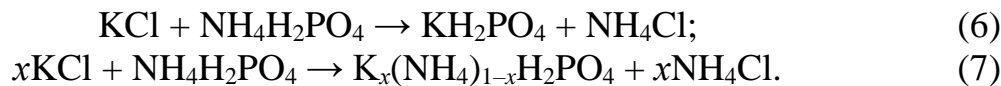


Рисунок 1 – Рентгенограмма 1-го слоя NPK удобрения марки 15-15-15 в первоначальный момент времени

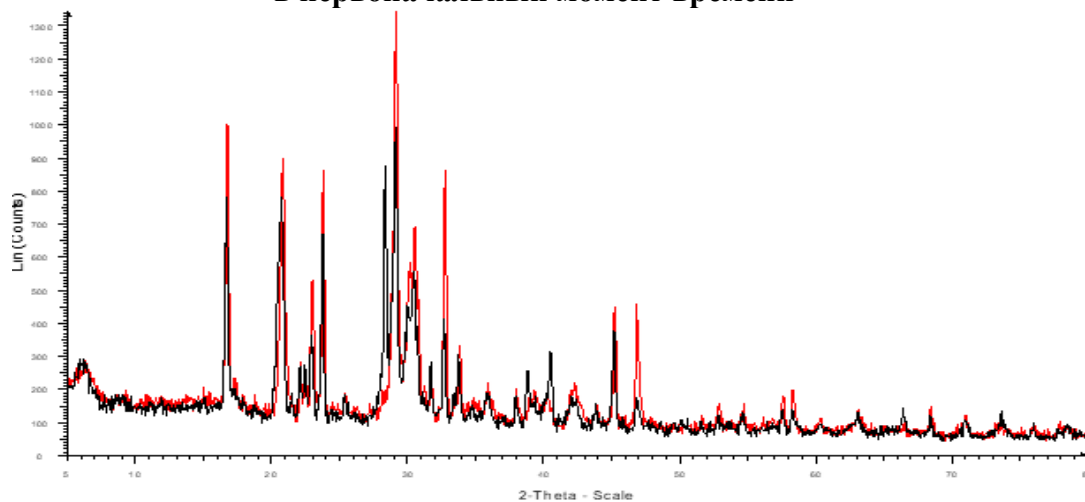


Рисунок 2 – Рентгенограмма 1-го слоя NPK удобрения марки 15-15-15 в первоначальный момент времени (---) и после трехмесячного хранения (—)

Данные рентгенофазового анализа образцов комплексных удобрений подтверждают протекание конверсионных процессов как на стадии гранулирования и сушки, так и в процессе складского хранения конечной продукции, что приводит к значительному изменению состава гранул и, как следствие, к изменению физико-механических свойств удобрений.

НОВЫЕ ВИДЫ ГУМИНОВЫХ УДОБРЕНИЙ В АДАПТИВНОМ ЗЕМЛЕДЕЛИИ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В АГРОБИОЦЕНОЗАХ

Деградация почв – это процесс, в результате которого изменяется количественный и качественный состав земли и снижается её плодородность. Если производительная поверхность слоя грунта уничтожается целиком, земля теряет ценность для сельского хозяйства. Экологические функции почв, обусловленные их химическими и физико-химическими свойствами, обеспечивают поглотительную способность почв (сорбция минеральных и органических веществ, микроорганизмов), деструкцию и минерализацию органических остатков, ресинтез минерального и органического веществ (гумус, ферменты), возврат элементов питания в доступной форме корням растений. Для улучшения свойств почвы применяются органические и органоминеральные удобрения.

Органические удобрения – удобрения, содержащие элементы питания растений преимущественно в форме органических соединений. К ним относят навоз, компосты, торф, солому, зеленое удобрение, сапропель, комплексные органические удобрения, промышленные и хозяйственные отходы и др. В чистом виде в природе встречаются только торф и сапропель, эффективность которых без их дополнительной переработки ограничена. Органоминеральные удобрения получают при сочетании органических и минеральных веществ. Этот вид сочетает в себе преимущества обоих типов. Органика в данном случае выполняет роль основы, в качестве которой чаще используется черный низинный торф, нередко навоз, помет. После специальной обработки в их состав вводят макро- и микроэлементы и в результате получают хорошо усваиваемый растениями органо-минеральный комплекс. Кроме того, они изменяют физико-химические свойства почвы, что позволяет сделать ее более плодородной, а также усилить деятельность в ней различных микробиологических процессов.

В общем балансе элементов питания, вносимых ежегодно под сельскохозяйственные культуры, на долю органических удобрений в Республике Беларусь приходится от 30 до 40 %. Около 75 % органических удобрений от внесенного количества минерализуется и участвует в питании растений, а 25 % гумифицируется и идет на восполнение потерь гумуса при возделывании сельскохозяйственных культур. За

счет растительных остатков на связных почвах восстанавливается около 50 %, на легких почвах – около 40 % потерь гумуса, остальное количество должно быть восполнено за счет органических удобрений. Одним из наиболее перспективных видов органических и органоминеральных удобрений являются гуминовые удобрения, которые с успехом могут применяться как в традиционном, так и экологическом земледелии. Гуминовые вещества возникают в результате природных процессов разложения органических остатков в почве. Эти вещества являются накопителями плодородия почв, способны влиять на обменные процессы, выделяя в почвенный субстрат физиологически активные вещества и элементы питания, обеспечивающие интенсивное развитие почвенной микробиоты, растительных организмов и биоценозов в целом. К гуминовым веществам относятся гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумин. Гуминовые кислоты представляют собой смесь слабых органических кислот, которые нерастворимы в воде в нейтральной и кислой средах, но растворимы в растворах щелочей. Гуминовые кислоты легко образуют соли (гуматы) с неорганическими макро- и микроэлементами, образуя доступные для растений формы. В природных условиях гуматы образуют практически нерастворимые соли с кальцием, магнием, железом и др., поэтому их молекулы блокированы. Они не могут усваиваться растениями, поэтому при производстве гуминовых удобрений их необходимо перевести в растворимую форму.

При производстве гуминовых веществ используются различные виды как природного, так и вторичного сырья. К природным видам сырья относятся: торф, угли (леонардит), горючие сланцы, сапропели (озерный ил). К вторичным видам сырья можно отнести лигнин, вермикомпосты и ряд других промышленных и сельскохозяйственных органических отходов. Препаративными формами получаемых продуктов могут быть раствор, порошок, комковато-зернистая смесь, гранулы и др. Известно большое количество способов получения гуминовых веществ, наиболее прогрессивными из которых являются способы получения гуминосодержащего продукта из торфа, путем предварительного сепарирования торфа по крупности частиц, обработкой раствором гидроксида калия, с последующим гидрокавитационным диспергированием суспензии в присутствии перекиси водорода, фильтрацией, выпаркой и распылительной сушкой с получением порошкообразного продукта с размерами частиц 10–200 мкм и содержанием гуминовых веществ не менее 75 масс. %. Данный концентрированный экстракт биологического активного торфа, его водный раствор, или коллоидный раствор солей гуминовых веществ и

других органических составляющих, являющийся промежуточным компонентом производства экстракта могут выступать основой для производства новых видов гуминовых удобрений. Средние качественные показатели концентрированного экстракта биологически активного торфа при влажности 9,0 – 9,2 масс.% характеризуются содержанием гуминовых веществ 79,5 – 80,0 масс.%, в том числе гуминовые кислоты 16,20 – 16,40 масс.%, фульвокислоты 63,30 – 63,60 масс.%. На долю основных макроэлементов приходится 10,2 – 10,77 масс.%; общий азот 2,90 – 3,15 масс.%, фосфор общий 0,60 – 0,65 масс.% и общий калий 6,70 – 6,97 масс.%. Кислотность (рН) продукта составляет 8,1 – 8,3.

В группу новых видов гуминовых удобрений входят следующие виды органических и органоминеральных удобрений: концентрированный экстракт торфа с содержанием гуминовых веществ не менее 5%, жидкость; применяется для некорневой обработки растений; концентрированный экстракт биологически активного торфа с добавлением NPK (2:2:2), жидкость; применяется для некорневой обработки растений; измельченный низовой торф высокой степени разложения, активированный экстрактом торфа, 3 % свободных ГВ в готовом продукте, влажность 20 %, общее количество гуминовых веществ не менее 50 %, комковато-зернистая смесь (КЗС); применяется для основного внесения под все виды сельскохозяйственных культур; органоминеральное азотное удобрение пролонгированного действия, содержит 20 % чистого азота (КАС) по массе, кристаллы гуматов и азота размещены в торфяной матрице (в порах торфа, КЗС; применяется для основного внесения и в подкормку под все виды сельскохозяйственных культур; органо-минеральное смешанное комплексное удобрение пролонгированного действия, смесь измельченного низового торфа с NPK (8:4:8); применяется для основного внесения под все виды сельскохозяйственных культур.

Применение нового вида гуминовых удобрений существенно увеличило урожайность зеленой массы салата листового (на 0,26 кг/м² при замачивании семян и на 0,52 кг/м² при некорневой обработке посевов), а также снизило содержание нитратов в товарной продукции до 1000–1600 мг/кг. Некорневая обработка посевов концентрированным экстрактом биологически активного торфа в дозе 2 л/га в фазу ветвления увеличила урожайность зеленой массы иссопа лекарственного на 0,11 кг/м², зеленой массы душицы обыкновенной – на 0,09 кг/м², зеленой массы лука душистого – на 0,12 кг/м². Таким образом, новые виды гуминовых удобрений характеризуются повышенным содержанием гуминовых веществ (до 75 % масс.).

ВЛИЯНИЕ ДРЕВЕСНОЙ ЗОЛЫ, КАК УДОБРЕНИЯ, НА РОСТ И РАЗВИТИЕ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ КУЛЬТУР

Количество собственных топливно-энергетических ресурсов страны во многом определяют уровень социально-экономического развития государства. Республика Беларусь обладает невысоким запасом собственных горючих полезных ископаемых.

Снижение энергетических затрат на выпуск продукции и поиск альтернативных источников энергии является одной из приоритетных задач, стоящих перед промышленным комплексом Республики Беларусь. Это способствует поиску альтернативных источников энергии, в том числе использованию вторичных энергетических ресурсов и определенных видов отходов, обладающих теплотворной способностью.

Одним из видов отходов, применяемых в качестве топлива, в теплоэнергетических установках отдельных предприятий являются древесные отходы. Сжигание древесной массы в топках приводит к образованию нового вида отходов – древесной золы. Древесная зола, как отходы, имеет третий класс опасности [1]. Она практически не используется. Основное количество древесной золы, образующейся в промышленном комплексе страны, подлежит хранению или захоронению. Это требует отведение земельных угодий для создания полигонов для хранения (захоронения) отходов, ухудшает эстетический вид территории и увеличивает антропогенную нагрузку на природные экосистемы в местах размещения таких площадок.

Вместе с тем, в составе древесной золы содержится ряд элементов (азот, калий, кальций, магний и другие), которые могут способствовать росту и развитию сельскохозяйственных культур. Кроме этого, величина рН водной вытяжки древесной золы имеет щелочную среду [2], что позволяет рассматривать древесную золу в качестве щелочного удобрения (с точки зрения его физиологического действия на удобряемую почву). Для обоснования возможности применения древесной золы в качестве удобрения на сельскохозяйственных землях в работе проведено изучение фитотоксических свойств зольного древесного остатка.

Исследование фитотоксических свойств отхода проводили на образце древесной золы, образующейся в теплоэнергетической уста-

новке при сжигании древесных отходов на одном из деревообрабатывающих предприятий Республики Беларусь.

Целью работы является исследование фитотоксических свойств древесной золы по отношению к семенам ржи посевной (*Secale cereale* L.).

Выбор в качестве тест-растений семян указанной культуры обусловлен как широким ее выращиванием на сельскохозяйственных угодьях Республики Беларусь, так и быстрым прорастанием (что является одним из критериев при выборе тест-растений при изучении токсичных свойств отходов).

Фитотоксические свойства отхода определяли по методике, представленной в [3], с использованием водной вытяжки древесной золы, полученной при массовом соотношении древесная зола к дистиллированной воде, равном 1:10. Семена тест-растений помещали в чашки Петри и заливали растворами, полученными при объемных соотношениях вытяжка: дистиллированная вода = 1:1, 1:3, 1:5, 1:8 и 1:10. Далее чашки Петри с пробами термостатировали в течении 7 суток при температуре 23°C и измеряли длину проростков и корней семян ржи посевной. В качестве контрольной пробы выступала проба, полученная в идентичных условиях на дистиллированной воде. Результаты исследований фитотоксических свойств древесной золы представлены на рис. 1.

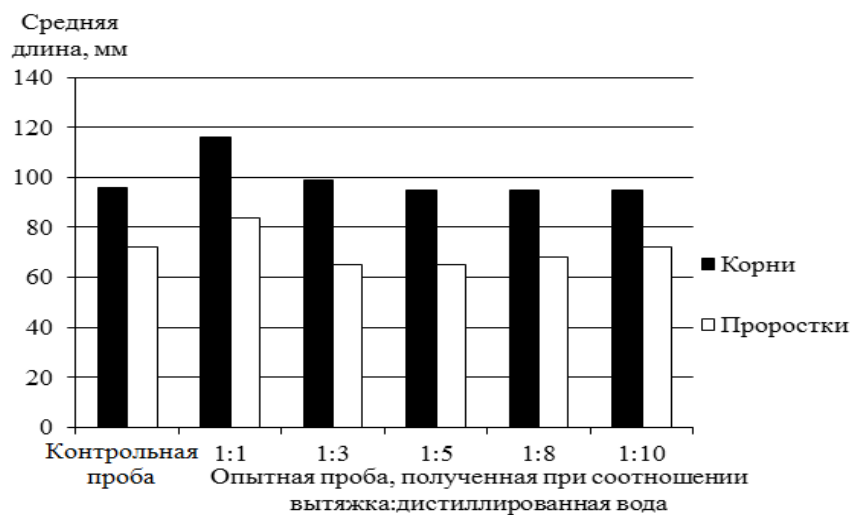


Рисунок 1 – Фитотоксические свойства древесной золы по семенам ржи посевной

Установлено, что средняя длина корней семян в растворе с минимальным разбавлением вытяжки древесной золы составляет 116 мм, что на 20 мм больше аналогичного показателя контрольной пробы. Это объясняется присутствием в составе водной вытяжки отхода питательных элементов, способствующих росту и развитию корней.

С увеличением степени разбавления вытяжки водой длина корней семян снижается, что обусловлено уменьшением количества питательных элементов в растворе.

Длина проростков семян ржи при минимальном разбавлении вытяжки золой водой имеет максимальную из всех проб величину. При разбавлении вытяжки водой наблюдается незначительное угнетение роста и развития проростков по сравнению с контрольной пробой. При максимальном разбавлении вытяжки водой (при соотношении 1:10) длины проростков семян ржи в опытном и контрольном образцах равны и составляют 72 мм. Указанные явления, вероятно, обусловлены присутствием в составе вытяжки как питательных веществ, которые стимулируют рост проростков, так и высокотоксичных соединений (например, ионов тяжелых металлов), приводящих к угнетению развития проростков семян.

По полученным величинам средней длины корней и проростков семян в работе рассчитывали показатель – эффект торможения. Установлено, что значения данного показателя в отношении корней и проростков семян ржи посевной для всех проб не превышают 20 %, что свидетельствует о недоказанности фитотоксического действия древесной золы в отношении семян данного тест-растения [3].

Несмотря на отсутствие доказанного эффекта фитотоксичности древесной золы в отношении семян ржи посевной применение древесной золы в качестве удобрения следует осуществлять осторожно. Необходимо помнить, что в зависимости от условий произрастания деревьев в отходах зольного остатка может содержаться значительное количество соединений тяжелых металлов, что может оказывать угнетающее действие на рост и развитие сельскохозяйственных культур.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОКРБ 021-2019 «Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь» // Утв. постановлением Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь от 09.12.2019 г. № 3-Т.

2. Шибека, Л.А., Сержанкова, Т.Д. Применение древесной золы в процессах очистки сточных вод от ионов меди и цинка // Экологические проблемы промышленных городов: сб. науч. тр. 5-й Всеросс. науч.-практ. конф. – Ч. 2. – Саратов: СГТУ, 2011. – С. 269–271.

3. Обоснование класса опасности отходов производства и потребления по фитотоксичности: Методические рекомендации. – М.: Федеральный центр гигиены и эпидемиологии Роспотребнадзора, 2008. – 15 с.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ
СТОЧНЫХ ВОД ЗАВОДА «СТРОЙФАРФОР» ОАО «КЕРАМИН»
В ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ПРОЦЕССЕ**

ОАО «Керамин» является крупнейшим предприятием Республики Беларусь по производству керамической плитки и санитарно-технической керамики. На ОАО «Керамин» не только внедряются новые инновационные технологии, но и уделяется большое внимание вопросам охраны окружающей среды. На предприятии существует оборотная система водоснабжения, и после очистки сточные воды возвращаются в техпроцесс на стадию приготовления шликера. Исключение составляют сточные воды завода «Стройфарфор».

Производственные сточные воды завода «Стройфарфор» по большей части содержат минеральные примеси (нерастворимые твердые частицы), однако могут присутствовать и иные неорганические компоненты, небольшое количество различных органических соединений. В составе сточных вод, образующихся при переработке различных материалов и в ходе очистки оборудования, присутствуют те сырьевые материалы и вспомогательные вещества, которые задействованы в данном технологическом процессе.

Стоки характеризуются содержанием взвешенных твердых частиц (глин, фритт, всех нерастворимых силикатов), присутствующих в растворе анионов (сульфатов), следовых количеств органических соединений (связующих для трафаретной печати, мастик, применяемых в глазуровании).

Сточные воды завода «Стройфарфор» поступают на очистку на центральные очистные сооружения, которые включают в себя приемную камеру, первичный отстойник, решетку, усреднитель сточных вод, реагентное хозяйство для приготовления рабочего раствора флокулянта, вертикальный отстойник, фильтр-пресс. В качестве флокулянта используется Praestol 2530 (высокомолекулярный электролит слабой анионной активности на основе полиакриламида).

Содержание взвешенных веществ после очистки достаточно высокое, что не позволяет использовать воду на технологические нужды. Кроме этого возврат очищенной воды в технологический процесс на приготовление шликера затруднен вследствие повышенного содержания в ней ионов жесткости (Ca^{2+} и Mg^{2+}). Вследствие этого сточные

воды завода «Стройфарфор» после очистки сбрасываются в канализационные сети и далее поступают на городские очистные сооружения.

Поэтому целью работы является совершенствование очистки сточных вод завода «Стройфарфор» ОАО «Керамин» с целью возврата очищенной воды в техпроцесс.

Для исследований в течение года производился отбор сточных вод завода «Стройфарфор» и анализировался их состав. Концентрация ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} определялась комплексометрическим методом, SO_4^{2-} турбидиметрическим методом, взвешенных веществ – гравиметрическим методом. Концентрация Ca^{2+} составила от 137 до 198 мг/л, Mg^{2+} – от 40,7 до 59,5 мг/л, SO_4^{2-} – от 200 до 350 мг/л, взвешенных веществ – от 14,9 до 15,5 г/л.

В работе были проведены исследования по подбору более эффективных коагулянтов и флокулянтов для очистки от взвешенных веществ. Использовались распространенные и дешевые коагулянты хлорид железа FeCl_3 и сульфат алюминия $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, а также различные флокулянты серии Praestol, Magnafloc и Zetag.

Эффективность очистки определялась через 30 и 60 мин отстаивания (Э_1 и Э_2) по оптической плотности (D_1 и D_2), также фиксировалась высота слоя осадка (H_1 и H_2) (таблица 1).

Таблица 1 – Результаты пробного коагулирования

Доза $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, г на 1 л СВ	Доза Praestol 2530, г на 1 л СВ	D_1	H_1 , мм	Э_1 , %	D_2	H_2 , мм	Э_2 , %
400	0,015	0,228	9,7	92,4	0,205	6,5	93,15
	0,03	0,045	8,5	98,5	0,039	6,4	98,7
	0,045	0,038	7,7	98,7	0,055	7,0	98,2
	0,06	0,092	10,3	96,9	0,192	8,7	93,6
	0,075	0,123	11,8	95,9	0,145	9,9	95,15
	0,09	0,211	12,5	92,95	0,213	11,3	92,9
500	0,015	0,017	5,0	99,4	0,013	4,0	99,6
	0,03	0,051	5,5	98,3	0,024	4,8	99,2
	0,045	0,130	6,0	95,65	0,152	5,7	94,9
	0,06	0,141	6,0	95,3	0,181	5,8	93,95
	0,075	0,139	6,0	95,35	0,099	6	96,7
	0,09	0,146	7,0	95,1	0,211	6,2	92,95
600	0,015	0,037	10,1	98,8	0,021	9,8	99,3
	0,03	0,068	9,8	97,7	0,045	9,7	98,5
	0,045	0,138	7,0	95,4	0,099	6,8	96,7
	0,06	0,143	8,2	95,2	0,152	7,0	94,9
	0,075	0,155	8,3	94,8	0,164	7,2	94,5
	0,09	0,234	8,3	92,2	0,251	7,2	91,6

При изучении кинетики отстаивания было установлено, что высокая эффективность очистки достигается практически мгновенно,

однако при этом образуется большое количество рыхлого осадка, объем которого с течением времени меняется незначительно. Поэтому оптимальные дозы реагентов выбирались не только исходя из эффективности очистки, но и высоты слоя осадка. В результате были подобраны оптимальные дозы: 500 мг сульфата алюминия $Al_2(SO_4)_3$ и 0,015 мг Praestol 2530 на 1 л сточной воды. При этом достигается эффективность очистки 99,6% при минимальной высоте слоя осадка 4 см

Кинетика формирования осадка представлена на рис. 1.

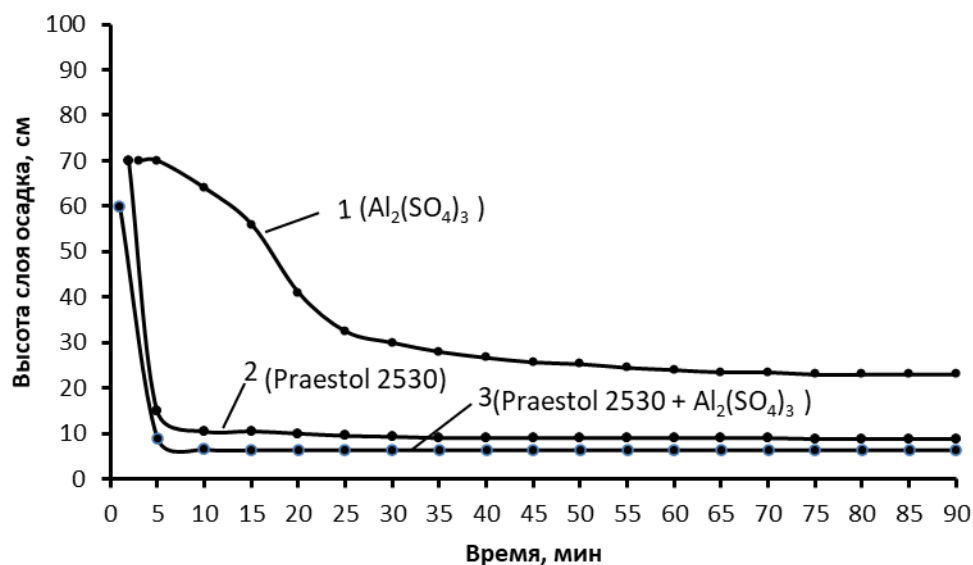


Рисунок 1 – Кривые кинетики осаждения для сточной воды завода «Стройфарфор» с использованием оптимальных доз различных коагулянтов и флокулянтов

После очистки от взвешенных веществ в воде по-прежнему содержится много ионов жесткости, которые отрицательно влияют на реологические свойства шликера.

Существуют различные способы умягчения воды, но в данном случае была выбрана обработка фосфатом натрия. Na_3PO_4 является хотя и дорогим, но надежным реагентом.

После обработки воды фосфатом натрия концентрация Ca^{2+} снизилась до 1,3 мг-экв/л, концентрация Mg^{2+} – до 0,5 мг-экв/л. Кроме этого фосфат натрия оказывает положительное влияние на реологические свойства шликера.

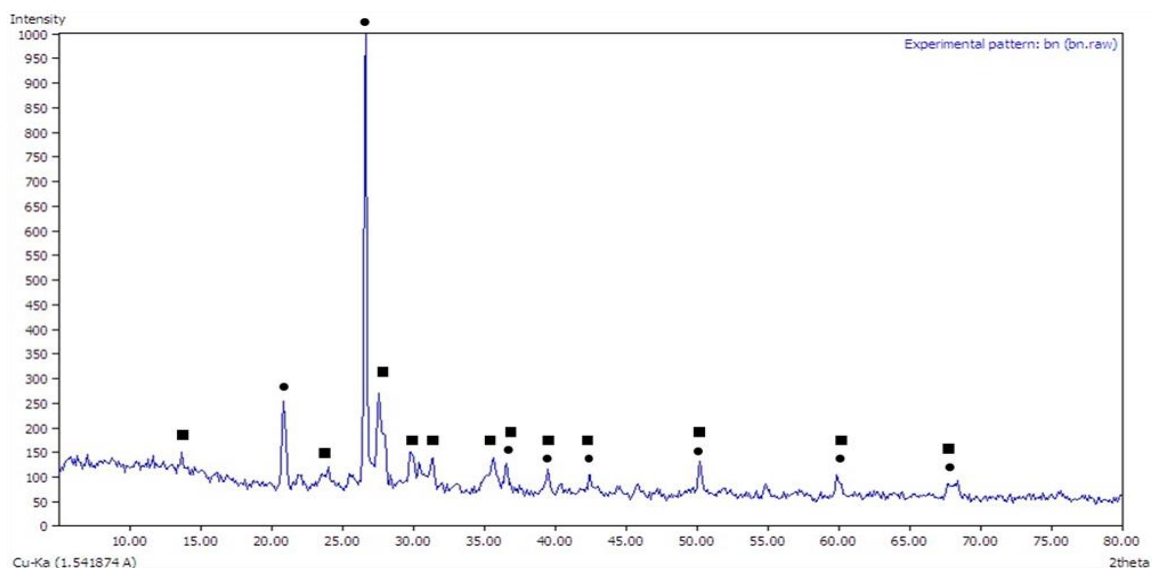
Таким образом, очистка сточных вод завода «Стройфарфор» при совместном использовании коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ и флокулянта Praestol 2530 с последующим умягчением позволит вернуть воду в технологический процесс и снизить воздействие предприятия на гидросферу.

ОСАДОК СТОЧНЫХ ВОД КАРТОННО-БУМАЖНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ КАК ВТОРИЧНЫЙ МАТЕРИАЛЬНЫЙ РЕСУРС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА КЕРАМИЧЕСКОГО КИРПИЧА

В соответствии с законом Республики Беларусь «Об обращении с отходами» приоритетным направлением обращения с любыми отходами является их использование, под которым понимается применение отходов для производства продукции, энергии, выполнения работ, оказания услуг. В этом случае отходы можно рассматривать как вторичные материальные ресурсы.

К таким отходам можно отнести скоп – осадок сточных вод картонно-бумажной промышленности, который состоит в основном из макулатурного волокна и неорганических примесей. Как свидетельствуют данные сканирующей электронной микроскопии, в состав скопа входят волокна различной длины (4,5-6,5 мкм), ширина волокон составляет 1,8-1,9 мкм, а их толщина 1-2 мкм.

По данным рентгенофазового анализа (рисунок 1), неорганическая часть скопа, отобранного на одном из предприятий Беларуси, состоит в основном из песка и альбита (полевоы шпат магматического происхождения класса силикатов, алюмосиликат группы плагиоклазов).



● – SiO_2 ; ■ – $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ – альбит

Рисунок 1 – Рентгенограмма скопа

Физико-химические характеристики скопа представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Физико-химические характеристики скопа

Показатель	Лабораторные данные	Данные предприятия
Влажность, %	37	63
Зольность, %	44,06	32
pH водной вытяжки скопа	8,5	7,8
ХПК водной в вытяжке скопа, мгО ₂ /л	842,4	460
БПК ₅ в водной вытяжке скопа, мгО ₂ /л	116	172
Сульфаты в водной вытяжке скопа, мг/л	33	28

Свойства скопа свидетельствуют о том, что он может быть использован в качестве выгорающей добавки при производстве керамического кирпича.

Образцы керамического кирпича получали методом пластического формования с использованием 10 масс.% скопа (по сухому веществу) с последующей сушкой при температуре 100°C и обжигом. Для определения температуры обжига образцы, содержащие 10 масс.% скопа (В-10), и контрольные образцы без введения скопа (Б) подвергали термообработке при различных температурах: 900, 950, 1000 и 1050°C, после чего определялся предел прочности при сжатии и водопоглощение. Результаты эксперимента представлены на рисунках 2 и 3.

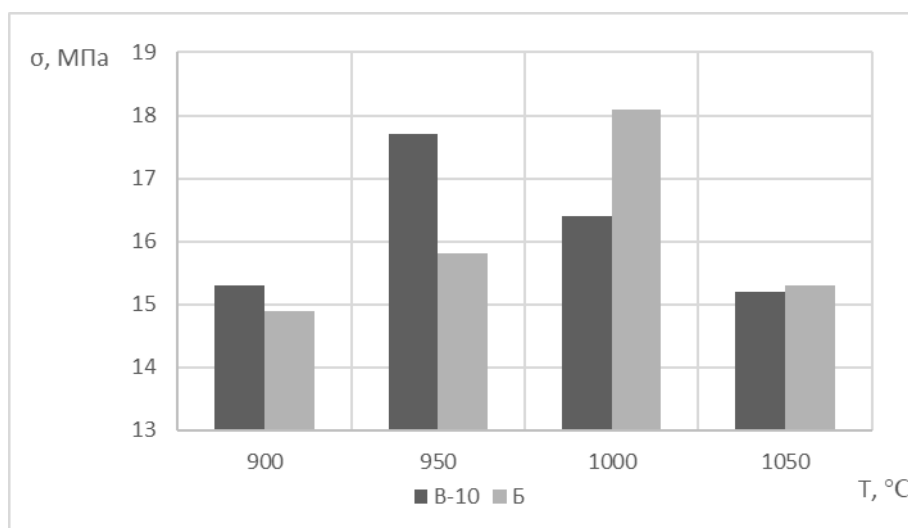


Рисунок 2 – Диаграмма зависимости предела прочности при сжатии образцов кирпича от температуры обжига

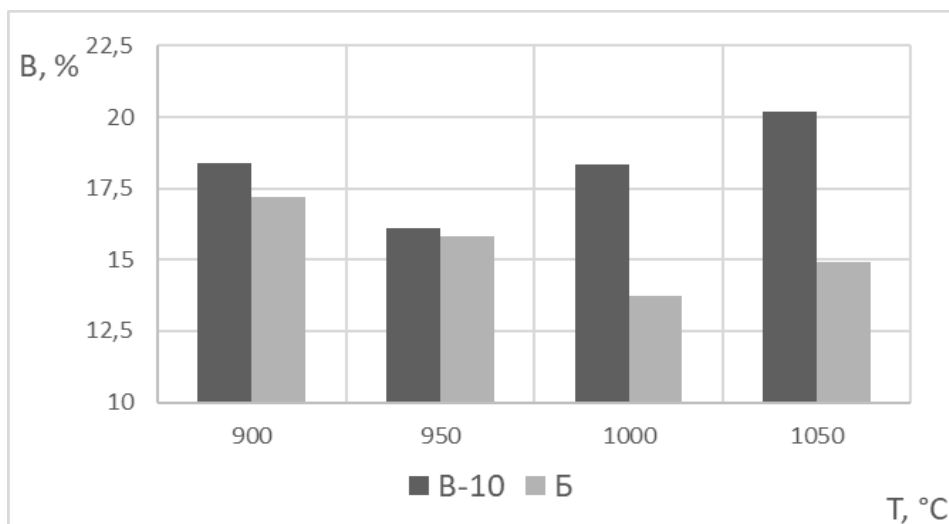


Рисунок 3 – Диаграмма зависимости водопоглощения образцов кирпича от температуры обжига

На основании проведенных исследований была выбрана температура обжига 950°C, при которой наблюдается максимальное значение предела прочности при сжатии образцов, содержащих 10 масс. % скопа (17,7 МПа), в то время как наибольшее значение этого показателя для образцов, не содержащих скоп, наблюдается при температуре 1000°C (18,1 МПа). Водопоглощение образцов В-1 при температуре обжига 950°C составило 16,1%, что соответствует требованиям, предъявляемым к данному виду продукции.

Для полученных образцов, содержащих 10 масс.% скопа, также были определены другие свойства – кажущаяся плотность 1,843 г/см³, усадка общая 7,7 %.

Таким образом, осадок сточных вод картонно-бумажной промышленности (скоп) может рассматриваться как вторичный материальный ресурс и использоваться при производстве керамического кирпича. Это позволит не только получить качественную продукцию, но и снизить расход природного газа на обжиг вследствие понижения требуемой температуры термообработки на пятьдесят градусов.

По литературным данным расход природного газа на обжиг 1000 штук керамического кирпича при 1000°C составляет 3000 м³. Расход на обжиг керамического кирпича при 950°C составит 2850 м³. Следовательно, экономия природного газа составит 150 м³ на 1000 шт. кирпича.

Также использование скопа в качестве вторичного материального ресурса позволит предотвратить его захоронение и, следовательно, снизить его воздействие на окружающую среду.

Студ. О.Д. Беляева
Науч. рук. доц. О.С. Залыгина
ст. науч. сотр. В.И. Чепрасова
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

ВОЗМОЖНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ПЕРЕРАБОТКИ ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ХРОМИРОВАНИЯ

Нанесение гальванических покрытий предполагает использование электролитов различного состава, основными компонентами которых являются соли тяжелых металлов. В процессе эксплуатации электролиты теряют свои рабочие свойства вследствие накопления в них загрязняющих веществ, которые попадают в ванну либо при химическом взаимодействии раствора с обрабатываемыми в нем деталями, либо в результате заноса их из предшествующих ванн. Одной из проблем, которая стоит перед гальваническим производством, является переработка отработанных электролитов.

В литературе описываются следующие направления обращения с отработанными растворами электролитов: обезвреживание, регенерация, утилизация [1].

Методы обезвреживания отработанных растворов сводятся к их нейтрализации перед сбросом. Это может быть осуществлено путем обработки растворов после их смешения (например, кислых и щелочных растворов) и последующей нейтрализацией, либо путем нейтрализации индивидуально каждого раствора или определенной группы растворов. Однако данная группа методов является неэффективной, вследствие образования трудно утилизируемых осадков.

Методы регенерации направлены на восстановление работоспособности электролитов. Регенерация электролитов является сложным трудоемким процессом, который может включать в себя целый ряд операций: глубокую очистку от взвешенных веществ и высокомолекулярной органики, выпаривание, электрохимическую и химическую проработку и др. Необходимо также отметить, что электролит может выдерживать лишь определенное количество циклов регенерации, поскольку происходит накопление в нем различных примесей, полное удаление которых является достаточно трудоемким процессом.

В настоящее время известны такие направлениями переработки отработанных электролитов как извлечение металлов, получение катализаторов и пигментов.

В литературе описываются в основном электрохимические методы извлечения ионов тяжелых металлов. Однако указанные способы

характеризуются высоким расходом энергии. В ряде работ изучалась возможность использования отработанных электролитов для производства катализаторов. Это направление является перспективным, однако затруднено вследствие высоких требований, предъявляемых к чистоте получаемых катализаторов.

Наличие в составе отработанных растворов электролитов хромовых элементов (хрома, никеля, цинка, меди и др.) позволяет предположить возможность получения пигментов на их основе. Получение пигментов для Республики Беларусь является актуальной проблемой, т.к. их производство в стране отсутствует, и промышленность полностью работает на привозных пигментах. Поэтому переработка отработанных растворов электролитов с получением пигментов выделено как наиболее перспективное направление.

В последние годы на кафедре промышленной экологии БГТУ были проведены исследования по получению пигментов из отработанных электролитов цинкования и никелирования [2]. Третье место по распространенности после цинкования и никелирования занимает хромирование. Однако использование отработанных электролитов хромирования затруднено вследствие необходимости восстановления в них Cr^{6+} до Cr^{3+} .

В литературе хорошо описано восстановление Cr^{6+} до Cr^{3+} при невысоких концентрациях ионов хрома. Однако в отработанном электролите хромирования эта концентрация составляет порядка 50 г/л.

В работе для исследований был приготовлен модельный электролит (МОЭХ), содержащий 100 г /л CrO_3 , 2 г /л H_2SO_4 . В качестве реагентов-восстановителей Cr^{6+} до Cr^{3+} наибольшее применение получили натриевые соли сернистой кислоты – сульфит (Na_2SO_3), бисульфит (NaHSO_3), пиросульфит ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$), дитионит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), тиосульфит натрия ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Также для восстановления шестивалентного хрома можно использовать сульфат двухвалентного железа (в кислой, щелочной, и нейтральной средах), пероксид водорода (в кислой среде), сернистый газ, гидразин (в нейтральной или слабощелочной среде). Однако, недостатком использования сульфата железа, в качестве реагентов-восстановителей по сравнению с солями сернистой кислоты является более чем 4-кратное увеличение объема образующихся при последующей нейтрализации твердых осадков, поскольку на 1 массовую часть осадка гидроокиси хрома дополнительно образуется 3,12 массовых частей осадка гидроксида железа (III). Поэтому в данном исследовании в качестве восстановителей были выбраны натриевые соли сернистой кислоты, которые хотя является дорогими, но надежным реагентом. Передозирование восстановителя

недопустимо, т.к. перерасход реагента даже на 10% приводит к образованию комплексных солей трехвалентного хрома и серной кислоты.

Соли сернистой кислоты добавляли МОЭХ в виде 10 %-ных водных растворов. Доза восстановителя зависит от исходной концентрации Cr^{6+} в сточной воде и величины рН. Наибольшая скорость реакций и степень восстановления достигается в кислой среде при $\text{pH}=2-2,5$.

Результаты эксперимента представлены в таблице.

Таблица – Результаты восстановления Cr^{6+} в модельном электролите хромирования

г Na_2SO_3 на 1 г Cr^{6+}	Концентрация Cr^{6+} после восстановления, г/л	г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ на 1 г Cr^{6+}	Концентрация Cr^{6+} после восстановления, г/л
0,5	17,6	0,5	20,7
0,75	17,6	0,75	17,6
1	Образование комплексных соединений	1	13,2
1,25		1,25	10,1
1,5		1,5	Образование комплексных соединений
1,75		1,75	

Исходя из экспериментальных данных, в качестве восстановителя был выбран тиосульфит натрия.

Выбор осадителя осуществляли, исходя из состава существующих хромсодержащих пигментов возможности наиболее полного извлечения Cr^{3+} (на основании произведения растворимости). В результате в качестве осадителя был выбран фосфат натрия.

Полученный осадок отмывали от водорастворимых соединений, отфильтровывали и высушивали при температуре 100°C . Выход осадка составил 44 г из 1 л МОЭХ. Получен мелкодисперсный осадок зеленого цвета. В дальнейшем будут исследованы его свойства и возможность его использования в качестве пигмента.

ЛИТЕРАТУРА

1. В.И. Чепрасова. Возможные направления переработки отработанных электролитов гальванического производства. / В.И. Чепрасова, О.С. Залыгина. // Материалы Международной научно-технической конференции, 18-20 ноября 2015 г. – С. 121-124.
2. Чепрасова, В. И. Отработанные электролиты цинкования как вторичное сырье для получения пигментов / В. И. Чепрасова, О. С. Залыгина // Журнал прикладной химии. – 2017. – Т. 90. – № 3. – С. 318–326.

АНАЛИЗ ВАРИАНТОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СВЕКЛОВИЧНОГО ЖОМА

Сахарная промышленность Республики Беларусь является одной из самых материалоемких перерабатывающих отраслей агропромышленного комплекса. На производство одной тонны сахара необходимо до 10 т сахарной свеклы, 1,5 кг известкового камня, 0,05 кг пеногасителя и ПАВ для продуктового отделения, 1,5 кг серы технической, 0,4 кг соды кальцинированной, при этом количество отходов производства превышает 80% от исходной массы сырья. Поэтому актуальным вопросом является определение путей рационального использования, образующихся отходов производства, таких как ботва, жом, потока, меласса и дефекаат [1].

Ежегодно на комбинатах Республики Беларусь образуется около 21,0–22,0 млн. тонн жома. При этом около 30–35 % жома используется в свежем виде, а 25–27 % подвергается сушке, остальная часть остается не востребованной, что при длительном хранении на открытых хранилищах неизбежно связано с отрицательным воздействием на окружающую природную среду.

В общем объеме отходов на долю свекловичного жома приходится 65–85 %. Свекловичный жом представляет собой обессахаренную свекловичную стружку (мякоть свеклы), полученную после экстракции сахарозы и частичного механического обезвоживания. В зависимости от сроков и способов хранения и показателей качества жом сырой различают следующих видов: жом свекловичный сырой свежий, жом свекловичный сырой упакованный; жом свекловичный сырой кислый [2]. Свежий жом в сухом веществе содержит 50–70 г клетчатки, значительное количество жира по сравнению с другими видами жома. В кислом жоме снижается усвояемость сухих веществ (лишь 55 %), а в свежем жоме количество сухих веществ составляет 70 %.

В настоящее время на заводах республики свежий жом обезвоживают до влажности 75–80 %. Однако, для длительного хранения требуется дополнительная обработка, такая как силосование и сушка, которые обеспечивают снижение содержания воды и более высокую питательность.

На основе анализа научно-технической литературы установлено, что свекловичный жом может являться исходным сырьем для про-

изводства лимонной кислоты, пектина, биогаза, древесно-стружечных плит, компоста, корма для крупного рогатого скота.

Лимонную кислоту в Республике Беларусь производят из свекловичного жома на ОАО «Скидельский сахарный комбинат». Получение кислоты основано на биосинтезе с использованием плесневого гриба *Aspergillus niger* сахара и сахаристых продуктов. Объем производства лимонной кислоты на заводе составляет 1500 т/сутки [3], что полностью удовлетворят внутренний спрос на нее в республике.

Перспективным направлением использования свекловичного жома считается получение на его основе пектина. Суть технологии заключается в кислотном гидролизе прочного пектин-целлюлозного комплекса свекловичного жома и последующей спиртовой коагуляции молекул пектина с дальнейшим фильтрованием или центрифугированием. При этом выход основного продукта составляет 20–30 % [4].

Свекловичный жом может выступать в качестве сырья для получения биогаза путем метанового брожения. Производство биогаза путем метанового «брожения» свекловичного жома – одно из возможных решений энергетической проблемы в большинстве сельских районов.

Получение биогаза происходит в результате переработки бактериями жома без доступа кислорода. В этом процессе сложные молекулы разлагаются на жирные кислоты, моносахариды и аминокислоты. Из них путем окисления образуются спирты и другие низшие соединения, которые затем превращаются в уксусную кислоту. На последней стадии биохимические реакции приводят к образованию метана и диоксида углерода, которые – являются основными компонентами биогаза [5].

Польские исследователи изучили возможность применения сушеного свекловичного жома в качестве заменителя древесины при производстве древесностружечных плит. В исследованиях осуществляли замену части древесины на сушеный свекловичный жом в среднем слое трехслойных древесно-стружечных плит. Установлено, что для удовлетворения требований в качестве, предъявляемых к древесно-стружечным плитам для внутренней отделки (включая мебель) в сухих условиях, можно заменить до 30 % древесины на сушеный свекловичный жом. С экологической точки зрения результаты проведенных исследований являются достаточно значимыми, так как свекловичный жом и древесина, являются возобновляемыми сырьем.

Поскольку жом содержит в своем составе протеин, клетчатку, жир и другие полезные компоненты, то его использование в качестве почвоулучшающей добавки позволит повысить плодородие почвы.

Однако, это требует существенной подготовки данного отхода, поскольку непосредственное внесение в почву может привести к сильному ее закислению.

Известна технология переработки свекловичного жома в кормовую добавку и комбикорм способом микробиологической биоконверсии. По технологии сырьевой компонент (жом), содержит сложные полисахариды (пектиновые вещества, целлюлоза, гемицеллюлоза и др.), подвергается воздействию комплексных ферментных препаратов, содержащих пектиназу, гемицеллюлазу и целлюлазу, т.е. осуществляется расщепление сложных полисахаридов на простые с последующим построением на их основе легкоусвояемого кормового белка. Конечным продуктом технологии является кормовая добавка – углеводно-белковый концентрат. Он отличается высокой питательностью (содержание протеина составляет 22–26 %), легкой усвояемостью, биологической активностью, а также ферментной, витаминной и минеральной ценностью.

Таким образом, была обобщена информация о способах переработки свекловичного жома, которая позволила выявить основные тенденции его развития в промышленности, а именно использование биотехнологических методов его конверсии.

Применение данного отхода в качестве субстрата позволит получать продукты с высокой добавленной стоимостью и обеспечит снижение доли образующихся отходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ОАО «Городейский сахарный комбинат» [Электронный ресурс]. – 2021. – Режим доступа: <https://www.gsr.by/ru/about/syrevaya-baza.html>. – Дата доступа: 29.03.2021.

2. Жом сушеный. Технические условия: СТБ 2053–2010. введ. 01.01.2011. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, 2011. – 32с.

3. ОАО «Скидельский сахарный комбинат» [Электронный ресурс]. – 2021. – <http://www.bgp.by/ru/skidel-sakharny-kombinat-ru/>. – Дата доступа: 29.03.2021.

4. Современные исследования в области получения пищевых волокон из свекловичного жома / С.О. Семенихин, В.О. Городецкий, М.В. Лукьяненко, Н.М. Даишева // Новые технологии. – 2020. – №1 (51). – с. 48–57.

5. Принцип работы биогазовой установки [Электронный ресурс]. – 2019. – <https://ecodevelop.ua>. – Дата доступа: 05.04.2021.

АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ СПОСОБОВ АКТИВАЦИИ ДРЕВЕСНЫХ СОРБЕНТОВ

Присутствие в составе сточных вод многих промышленных объектов ионов тяжелых металлов вызывает необходимость поиска новых высокоэффективных способов их очистки. Это обусловлено, в первую очередь, высокой токсичностью данного класса соединений в отношении живых организмов. Известно [1], что соединения тяжелых металлов способны оказывать мутагенный, тератогенный, канцерогенный и другие негативные последствия в организме человека.

Для снижения поступления ионов тяжелых металлов в природные водоемы в настоящее время широкое распространение на практике нашли реагентный, ионообменный и электрохимические методы очистки сточных вод. Сорбционный метод является также одним из эффективных способов очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов [2]. Широкое применение сорбционного способа очистки сточных вод сдерживается высокой стоимостью сорбентов, необходимостью их регенерации или обезвреживания. Несмотря на указанные недостатки сорбционного способа очистки сточных вод в настоящее время продолжается поиск новых материалов, способных извлекать из стоков загрязняющие вещества, в том числе ионы тяжелых металлов. Все чаще в качестве сорбентов предлагаются материалы, полученные из отходов производства и потребления. Это позволяет снизить стоимость полученных на их основе сорбентов и решить вопрос обезвреживания данных отходов. Примером таких материалов являются древесные отходы.

Древесные отходы образуются на различных этапах заготовки, обработки и переработки древесного сырья. Свойства данных отходов зависят от видового состава обрабатываемой древесины и дисперсного размера частиц образующихся древесных отходов. В качестве объекта исследования в работе использовали древесные отходы – опилки смешанного состава, образующиеся на одном из деревообрабатывающих предприятий Республики Беларусь.

Цель работы состояла в анализе влияния различных способов активации древесных отходов на величину их сорбционной емкости.

Сорбционную емкость образцов древесных отходов оценивали по степени извлечения ионов никеля из сточных вод в стационарных

условиях по истечении 2 часов взаимодействия фаз. Содержание ионов никеля в растворе определяли титриметрическим методом [3].

В качестве сравниваемых способов активации древесных отходов в работе использовали химические и физические методы воздействия на исходный образец древесных опилок. При химической активации использовали раствор ортофосфата натрия или карбамида, в котором выдерживали сорбент в течении 2 часов, с последующей промывкой сорбционного материала дистиллированной водой и сушкой. В качестве физического способа активации применяли термическое воздействие на древесные опилки: материал выдерживали при температуре 145°C в течение 2 часов. Результаты исследований сорбционных свойств исследуемых материалов представлены в таблице.

Таблица – Сорбционная емкость древесных отходов

Концентрация ионов никеля в исходном растворе, г/дм ³	Сорбционная емкость образцов, мг/г			
	Исходные древесные опилки	Древесные опилки, обработанные раствором ортофосфата натрия	Древесные опилки, обработанные раствором карбамида	Древесные опилки после термической обработки
0,1	0,52	0,51	6,66	0,61
0,2	2,31	2,30	20,12	2,99
0,4	11,95	26,63	32,48	24,05
0,6	23,90	37,74	36,95	29,24
0,8	25,26	52,57	38,58	31,03
1,0	26,00	66,56	51,89	34,91
1,2	41,82	77,92	79,87	51,89
1,4	63,84	85,85	112,56	78,53
1,6	88,16	95,49	125,53	85,23
1,8	94,13	101,47	132,08	90,76
2,0	96,44	103,78	133,13	96,54

Установлено, что максимальная сорбционная емкость в рассматриваемом диапазоне начальных концентраций ионов никеля в пробе модельных сточных вод наблюдается при использовании в качестве сорбента древесных отходов, обработанных раствором карбамида; минимальная – при применении термической обработки в отношении исходного образца отходов. Причем, физический способ активации показал свою неэффективность, поскольку предельные значения сорбционной емкости сопоставимы с аналогичным показателем для исходных древесных опилок. Обработка древесных отходов раствором ортофосфата натрия незначительно увеличивает сорбционные свойства исходного образца.

Следует также отметить различный ход сорбционных кривых для рассматриваемых образцов сорбентов. Для древесных отходов, обработанных раствором ортофосфата натрия, наблюдается плавное увеличение сорбционных свойств при возрастании концентрации ионов никеля в сточных водах. Для исходных древесных отходов и образцов, полученных после обработки раствором карбамида или в результате воздействия повышенной температуры, при увеличении концентрации ионов никеля в сточных водах в ходе сорбционной кривой фиксируется два перегиба. Выявленные изменения сорбционной емкости при возрастании содержания ионов никеля в воде для различных образцов отходов, вероятно, обусловлены различными механизмами сорбции ионов металла из раствора.

Преобладающим механизмом сорбции при использовании химически модифицированного образца древесных опилок, подвергнутого обработке раствором ортофосфата натрия, является хемосорбция, обусловленная повышенным содержанием фосфатных групп на поверхности сорбента. В то время как, в отношении остальных образцов древесных отходов, имеет место протекание как физической, так химической сорбции, о чем свидетельствуют два перегиба на сорбционных кривых.

Полученные результаты свидетельствуют о возможности применения древесных отходов в качестве сорбционного материала для извлечения ионов никеля из сточных вод. Установлено, что наиболее целесообразным является использование древесных отходов, обработанных раствором карбамида. Показано, что термическая обработка древесных опилок не приводит к заметному росту сорбционных свойств отходов. Эффективность применения химически модифицированных древесных опилок, полученных путем обработки раствором ортофосфата натрия, также невысока. Выявленные различия сорбционных свойств исследуемых образцов обусловлены преобладающими механизмами сорбции ионов никеля из сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производства – М.: Глобус, 1998. – 302 с.
2. Воронов, Ю.В., Яковлев, С.В. Водоотведение и очистка сточных вод – М.: Издательство Ассоциации строительных вузов, 2006. – 704 с.
3. Лихачева, А.В. Химия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб.- метод. пособие для студ. / А.В. Лихачева, Л.А. Шибека. – Минск: БГТУ, 2011. – 204 с.

РАСЧЕТ ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРУ ПРИ СЖИГАНИИ ОТХОДОВ ТЕКСТИЛЬНОГО КОРДА

В Республике Беларусь актуальным является поиск альтернатив классическим видам топлива. В качестве замены твердому топливу (торф, уголь) может использоваться отход переработки использованных автомобильных и авиационных шин и других резинотехнических – резино-текстильный корд. В соответствии с общегосударственным классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь, он относится к отходам четвертого класса опасности. Возможность использования данного отхода в качестве топлива определяется его высокой теплотворной способностью – 29920 МДж/кг. Соответственно, количество теплоты, выделяющейся при его полном сгорании, в два раза больше чем при сжигании аналогичного количества торфа. В состав корда входят распушенные и короткие полиэфирные волокна, и включения кусочков резины диаметром менее 0,5 мм. [1].

Известно, что текстильный корд может применяться как [2, 3]:

- утеплитель с отличными техническими и эксплуатационными характеристиками, не уступающими стекловате, эковате;
- армирующий элемент при производстве бетонных, асфальто-бетонных изделий;
- технологическая добавка в лакокрасочных составах, мастиках, грунтовках для предотвращения образования и заделывания трещин, других дефектов поверхностей;
- сорбент для сбора с поверхности воды, земли разлитых нефтепродуктов;
- добавка в вязкопластичные растворы, используемые для тампонирования нефтяных скважин, а также при бурении при проведении геологоразведочных работ;
- альтернативный вид топлива.

Поскольку все виды вторичного текстиля получены из изношенных автошин, это довольно дешевые продукты, поэтому применение шинного корда в качестве топлива значительно уменьшает себестоимость получаемой энергии.

Целью работы было оценить состав выбросов загрязняющих веществ в атмосферный воздух при сжигании отходов текстильного

корда в котлах производительностью 500 т/год с точки зрения соответствия экологическим нормам.

В целях достижения поставленной цели были поставлены следующие задачи:

- определить выбросы оксидов азота, диоксида серы, твердых частиц, оксида углерода и бенз(а)перена;
- определить выбросы диоксинов/фуранов, полихлорированных бифенилов (ПХБ) и гексахлорбензола (ГХБ);
- сравнить полученные результаты с нормативными значениями, установленными в ЭкоНиП 17.01.06-001-2017.

Расчет выбросов проводили на основании следующих методик: порядок определения выбросов при сжигании топлива в котлах теплопроизводительностью до 25 МВт – ТКП 17.08-01-2006; правила расчета выбросов стойких органических загрязнителей ТКП 17.08-13-2011. Исходными данными для расчета приняты следующие: производительность котла – 500 т/год; объём топочной камеры котла – 0,7 м³; расчетная нагрузка котла – 1 МВт; КПД котла на расчетной нагрузке – 91 %; потери тепла от механической неполноты сгорания топлива – 0,08; потери тепла вследствие химической неполноты сгорания топлива – 0,7; коэффициент избытка воздуха – 2,5; массовая доля общей серы в угле – 0,9 %

В результате расчетов были получены значения концентрации загрязняющих веществ в выбросах, которые приведены в таблице. Также в таблице указаны допустимые концентрации (нормы выбросов загрязняющих веществ) при сжигании отходов согласно ЭкоНиП 17.01.06-001-2017 и степень соответствия расчетных величин нормативным значениям.

Таблица – Результаты расчета выбросов при сжигании текстильного корда

Загрязняющие вещества	Допустимая концентрация, мг/м ³	Расчетная концентрация, мг/м ³	Доля превышения норматива
1	2	3	4
Твердые частицы	30	0,018	не превышает
Азота оксида (в пересчете на азота диоксид)	200	3077,14	15,4
Серы диоксид	100	0,0017	не превышает
Углерода оксид	300	2,014	не превышает
Полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны	0,1·10 ⁻⁶	(диоксины/фураны, ПХБ, ГХБ) 2,14·10 ⁻⁷	не превышает

Продолжение таблицы

1	2	3	4
Полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны	$0,1 \cdot 10^{-6}$	(диоксины/фураны, ПХБ, ГХБ) $2,14 \cdot 10^{-7}$	не превышает
Углеводороды полициклические ароматические суммарно	0,1	(бензаперен) $5,48 \cdot 10^{-7}$	не превышает

Проанализировав полученные значения концентраций, и сравнив их с нормативными значениями, установленными в ЭкоНиП, можно сделать следующие выводы:

1) Использование отходов текстильного корда в качестве топлива не противоречит требованиям законодательства по следующим показателям: твердые частицы, серы диоксид, углерода оксид, полихлорированные дибензодиоксины и полихлорированные дибензофураны, углеводороды полициклические ароматические суммарно;

2) Сжигание текстильного корда связано со значительным превышением нормативной концентрации оксидов азота (в пересчете на диоксид азота превышение составляет 15,39 раз), что обусловлено большим содержанием соединений азота в отходе.

Соответственно полная замена топлива данным отходом сильно ограничена. Для соблюдения экологических нормативов в этом случае необходимо внедрение системы очистки отходящих газов от оксидов азота или лишь частичная замена (не более 15 мас.%) топлива на текстильный корд.

ЛИТЕРАТУРА

1. Патент Способ переработки текстильного корда: пат. 2 643 953 Российская Федерация, МПК В29В 17/02 / Кулигин Е. В.; заявл. 27.04.2017; опубл. 06.02.2018 // Официальная бюл. / Федеральная служба по интеллектуальной собственности – 2018. – № 4. – с. 10.

2. Текстильный корд [Электронный ресурс]. – 2021. – <http://shiny-live.kz/poleznoe/prosmotr-stati/article/primenenie-tekstilnogo-korda/> – Дата доступа: 31.03.2021.

3. Текстильный корд [Электронный ресурс]. – 2021. – http://mpark.by/tekstilnyj_kord/ – Дата доступа: 31.03.2021.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЛАБОРАТОРНЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПИГМЕНТОВ

В Республике Беларусь ежегодно образуются лабораторные отходы большой номенклатуры. Лабораторные отходы образуются на промышленных предприятиях в лабораториях разного функционального назначения, в научных и учебных учреждениях, в медицинских и других лабораториях. В лаборатории любого назначения используется большой ассортимент химических реактивов качества, которых во многом определяет точность проводимых анализов. Реактивы с истекшим сроком годности переходят в разряд лабораторных отходов, т.к. их свойства изменились.

Проблема, затрудняющая обращение с реактивами с истекшим сроком годности, заключается в том, что отходы образуются в небольших количествах, но в большой номенклатуре наименований.

В Республике Беларусь лабораторные отходы чаще всего не обезвреживаются и накапливаются в тех, организациях, в которых образуются. По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды в стране функционирует 352 объекта обезвреживания отходов, 99 % из которых обезвреживают только собственные отходы, в основном медицинские.

При обращении с лабораторными отходами в первую очередь необходимо проверить их пригодность к применению в лаборатории. Если они пригодны, то их применяют для выполнения измерений. Для не пригодных отходов применяют следующие способы обращения:

Обезвреживание в местах образования. Чаще всего применяется в научных и учебных лабораториях, в которых многие отходы образуются в небольших количествах и после взаимной нейтрализации сбрасываются в канализационные сети.

Термическая обработка. Применяется в отношении отходов, содержащих органические вещества, в основном это лакокрасочные отходы.

Переработка. На практике не применяется вследствие отсутствия четко выработанного алгоритма действий с лабораторными отходами.

Захоронение. Отсутствие единой системы обращения с отходами приводит к тому, что они либо захораниваются на полигонах твердых коммунальных отходов, либо рассеиваются в

окружающей среде.

В данной работе выполнены исследования, направленные на получение никельсодержащих пигментов из лабораторных отходов, т.е. реактивов с истекшим сроком годности, на примере ацетата никеля.

На данный момент на складе Белорусского государственного технологического университета накопилось более 200 кг ацетата никеля с истекшим сроком годности.

Пигменты из лабораторных отходов получали методом прокаливания и методом гидролиза.

В полученных материалах определяли такие характеристики, как маслосъемкость, укрывистость, цвет. Свойства получаемого продукта являлись основными параметрами для определения области применения полученного продукта. В данном случае определяли показатели, характеризующие пигменты.

При проведении исследований термическим методом использовали как кристаллогидрат, так и обезвоженную соль. Результаты исследований показывают, что для получения продукта с хорошими характеристиками нет необходимости в предварительной дегидратации ацетата никеля (таблица 1).

Лучшими характеристиками обладали материалы, полученные при температурах 300 и 500^oC. Полученные материалы имели темно-зеленую, темно-серую и черную окраску.

Таблица 1 – Результаты определения маслосъемкости и укрывистости

Наименование пробы*	Маслосъемкость, г/100 г продукта	Укрывистость пигмента, г/м ²
300	38,7	66,9
300 ^o C	41,0	97,5
500	35,1	70,6
500 ^o C	31,7	97,8

*Примечание: * - обозначение пробы соответствует температуре, при которой проводилось прокаливание пробы. Буква «С» в наименовании пробы означает, что проба предварительно высушена до абсолютно сухого состояния*

Исследования методом гидролиза проводили по трем вариантам:

– гидролиз ацетата никеля при соотношении с водой 1:100 при температуре 100 ^oC с последующим отфильтровыванием полученного осадка гидроксида никеля. Для увеличения степени извлечения никеля из раствора, цикл нагревание-фильтрование проводили несколько раз. Далее полученные пробы высушивали при температуре 105 ^oC до постоянной массы и прокаливали при температуре 500 ^oC. И затем

определяли характеристики полученных материалов.

– гидролиз ацетата никеля (при разных соотношениях с водой) проводили при температуре 100 °С до полного выкипания жидкой фазы, с последующим высушиванием и прокаливанием полученного продукта.

– гидролиз ацетата никеля проводили при оптимальном соотношении соль:вода, определенном в предыдущем варианте. При этом осуществлялась отгонка образующихся паров с целью получения уксусной кислоты.

При проведении исследований по первому варианту выход получаемых материалов был настолько мал, что данный вариант оказался неприемлемым.

При проведении исследований по второму варианту установлено, что лучшие результаты наблюдались при соотношении ацетат никеля : вода – 1:(100÷200).

В таблице 2 представлены результаты определения маслосъемности и укрывистости полученных материалов.

Таблица 2 – Определение характеристик полученных материалов

Наименование пробы	Маслосъемность, г/100 г продукта	Укрывистость пигмента, г/м ²
1:50	53,4	87,8
1:100	74,5	61,7
1:200	77,1	41,8

При проведении исследований по третьему варианту соотношение соль:вода составляло 1:100. Выход полученного материала составил 100%. Маслосъемность полученного продукта составила 31,7 г/100 г продукта, а укрывистость – 45,7 г/м².

Таким образом, по данным маслосъемности и укрывистости полученный материал характеризуется хорошими пигментными свойствами.

Однако, полученный при перегонке конденсат не содержал уксусную кислоту. Что свидетельствует о том, что в процессе получения пигмента она разлагается на диоксид углерода и воду.

Таким образом, правильно организованная система сбора реактивов с истекшим сроком годности может позволить рассматривать данный отход в качестве сырьевого ресурса для получения востребованных продуктов.

ПРОБЛЕМЫ ОБРАЩЕНИЯ С ТВЕРДЫМИ ОТХОДАМИ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

Переработка отходов является международной проблемой, напрямую связанной с истощением мировых запасов природных ресурсов, т.к. образование отходов в производственном цикле свидетельствует о нерациональном использовании сырьевых ресурсов, а значит и потере полезных компонентов.

В соответствии со статистическими данными в 2019 г. в Республике Беларусь было образовано свыше 60,8 млн. т отходов производства, более 2,5 млн. т из которых остались неиспользованными [1].

Неиспользованные отходы производства накапливаются на территории предприятий или вывозятся на объекты хранения и захоронения.

Наибольшую трудность представляет переработка опасных отходов, имеющих сложный химический состав. К таким отходам относятся, например, гальваношламы и осадки сточных вод гальванического производства [2].

Гальваношламы образуются на дне гальванических ванн в процессе их эксплуатации. Состав данного отхода зависит от вида наносимого покрытия, а также от металла обрабатываемой детали.

Гальваношлам в большинстве случаев содержат значительное количество соединений железа. Это связано с тем, что электролит загрязняется ионами обрабатываемого металла вследствие нанесения покрытий на стальные детали, далее происходит гидролиз железа с образованием гидроксидов, которые выпадают в осадок.

В настоящее время гальваношлам часто смывается с отработанными электролитами на сооружения очистки сточных вод [3].

В результате очистки сточных вод гальванического производства образуются осадки, представляющие собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, изредка сульфидов тяжелых металлов, соединений кальция и магния, а также железистых соединений.

Соотношение этих форм зависит от многих факторов: вида наносимого покрытия, применяемых в гальваническом цехе технологий и реактивов, метода очистки сточных вод и используемых с этой целью реагентов. Состав осадка непостоянен, что затрудняет его переработку [2].

В обращении с данными отходами сложность представляет не

только их токсичность и многокомпонентность, но и человеческий фактор. Так, например, в литературе осадки сточных вод гальванического производства часто называют гальваношламами, что затрудняет восприятие этого вида отхода как самостоятельного и препятствует решению проблемы его переработки [3].

Для устранения путаницы в данном вопросе рекомендуется применять классификацию, принятую в Республике Беларусь и изложенную в «ОКРБ 021-2019. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь».

В классификаторе отходов, действующем на территории Евросоюза, гальваношлам и осадки сточных вод входят в один вид отхода. То, что данные отходы не разделяются в действующих ТНПА, упрощает систему их сбора (их смешивают и не проводят разделение по составу), но существенно затрудняет их переработку.

Принятая классификация отходов в Республике Беларусь, позволяет осуществлять раздельный сбор гальваношламов, образующихся в разных технологических процессах, и осадков сточных вод, классифицировать их по составу, и, соответственно, перерабатывать с целью максимального использования полезных компонентов. Поэтому в контексте мирового сообщества решением данной проблемы может стать разработка общепринятого классификатора отходов, предусматривающего отнесение отличающихся по составу отходов к разным кодам.

В соответствии с Реестрами объектов по использованию, хранению, захоронению и обезвреживанию отходов [4, 5] на сегодняшний день в Республике Беларусь действует один объект по обезвреживанию (станция очистки гальваносточков СП ОАО «Брестгазоаппарат») и два объекта по использованию отходов гальванического производства (цех изготовления минеральных добавок ПЧУП «Катпромстрой» и цех по производству керамзита ООО «Функциональные продукты»).

Более широко представлены объекты хранения и захоронения рассматриваемых отходов. Их список насчитывает 27 объектов, расположенных на территориях предприятий по всей стране.

Таким образом, можно сделать вывод, что в Республике Беларусь основная масса твердых отходов гальванического производства подлежит хранению на территории промышленных объектов, лишь незначительная часть отходов находит применение в производстве строительных материалов [6].

С точки зрения воздействия на окружающую среду основную опасность при складировании отходов гальванического производства представляет возможное загрязнение ионами тяжелых металлов. При-

сутствует вероятность ухудшения качества почв, подземных и поверхностных вод.

При миграции ионов тяжелых металлов в живые организмы они оказывают канцерогенное, мутагенное, аллергизирующее действие, приводят к снижению иммунитета и развитию различного рода заболеваний и др.

При хранении или захоронении отходов гальванического производства не только возникает реальная угроза окружающей среде, но и теряются ценные дефицитные материалы, а именно тяжелые металлы [6].

Состав данных отходов позволяет рассматривать их в качестве сырьевых ресурсов при производстве металлосодержащих продуктов, что является особенно актуальной идеей для страны, не имеющей природных запасов руд. Примерами таких решений являются следующие направления использования отходов гальванического производства:

- применение в сельском хозяйстве (в качестве микродобавок при производстве удобрений и кормовых добавок);
- применение в качестве добавок в металлургической промышленности (например, изготовление легирующих добавок);
- извлечение металлов с последующим их использованием (изготовление катализаторов, реагентов, сорбентов, активной массы аккумуляторных батарей);
- применение в производстве стеклоизделий (получение цветного стекла, стеклоблоков);
- получение цветных глазурей;
- получение пигментов.

Несмотря на разнообразие представленных выше идей, наиболее распространенным в настоящее время является использование гальваношламов и осадков сточных вод в производстве строительных материалов: кирпичей, бетонов, асфальтобетонных смесей, радиационно-защитных конструкций и др.

Также примерами реализации рассматриваемых отходов в качестве наполнителя является применение в керамической промышленности (за исключением строительной керамики), в производстве полимерных материалов и резиновых изделий.

Такое обращение с отходами не может гарантировать полного связывания ионов тяжелых металлов, а значит, получаемая продукция является потенциальным источником загрязнения окружающей среды. Также имеет место нерациональное использование полезных свойств металлов.

На основании вышеизложенного материала можно говорить о том, что тема обращения с отходами гальванического производства является актуальной.

Несмотря на разнообразие решений по обращению с гальваношламами и осадками сточных вод в настоящее время уровень их внедрения в Республике Беларусь остается очень низким, отходы складываются на предприятиях, в редких случаях применяются в производстве строительных материалов.

Требуется проработка данной области знаний и внедрение технологий по переработке отходов гальванического производства на предприятиях страны. Это позволит снизить количество отходов, а также откроет новый источник дорогостоящих сырьевых материалов, импортируемых в Республику Беларусь.

ЛИТЕРАТУРА

1. Экологический бюллетень за 2019 год [Электронный ресурс] – Режим доступа: <https://minpriroda.gov.by/printv/ru/ecoza2019/> – Дата доступа: 10.04.2021.

2. Сравнительный анализ направлений использования осадков сточных вод гальванического производства // Материалы Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» / под ред. В. Н. Марцуль [и др.]. – Минск, 2011. – С. 261-265.

3. Характеристика отходов гальванического производства и способов обращения с ними // Материалы XI Международной научно-практической конференции молодых ученых / А. А. Ковалёва, В. И*. Чепрасова. – Брест, 2019. – С. 317-319.

4. Официальный сайт Республиканское научно-исследовательское унитарное предприятие «Бел НИЦ «Экология». Реестр объектов по использованию отходов. Режим доступа: <http://www.ecoinfo.by/content/90.html>. Дата доступа: 16.04.2021.

5. Реестры объектов по хранению, захоронению и обезвреживанию отходов [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.ecoinfo.by/content/90.html> – Дата доступа: 16.04.2021.

6. Состав гальваношламов и осадков очистных сооружений гальванического производства // Материалы Международной научно-технической конференции «Новые технологии рециклинга отходов производства и потребления» / под ред. В. Н. Марцуль [и др.]. – Минск, 2011. – С. 254-259.

ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ АДСОРБЕНТОВ

Для очистки от загрязняющих веществ сточных вод предприятий, вод поверхностных водных объектов, а также в целях пробоподготовки, используются различные сорбенты. Однако определённые трудности представляет сбор использованных сорбентов. В целях управления сорбентом и для его лучшего сбора с поверхности, твердые сорбенты наделяют ферромагнитными свойствами.

Магнитные сорбенты – твёрдые тела, избирательно поглощающие (сорбирующие) из окружающей среды загрязняющие вещества и обладающие ферромагнитными свойствами.

К числу наиболее перспективных наноразмерных сорбентов относятся магнитные наночастицы (МНЧ) оксидов железа, преимущественно Fe_3O_4 , и магнитные сорбенты на их основе.

Область применения магнитных адсорбентов представлена на рисунке.

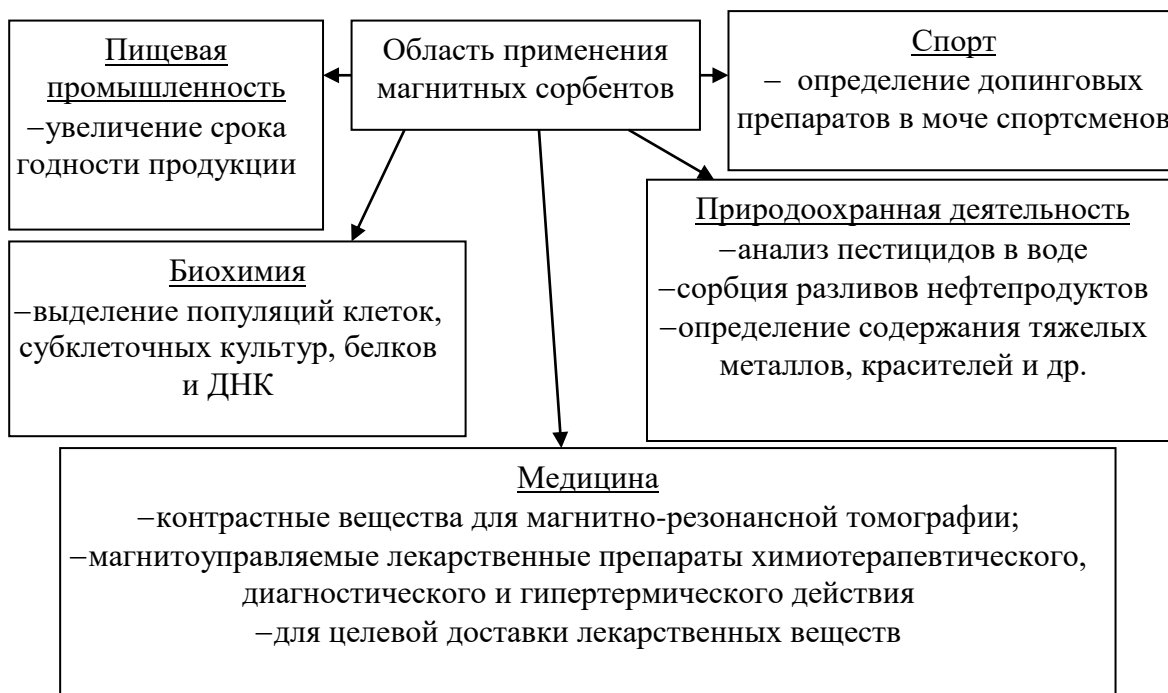


Рисунок – Область применения магнитных адсорбентов

В научно-технической литературе представлены способы получения магнитных сорбентов из чистых веществ, а также химической

модификации полученных МНЧ с целью улучшения их сорбционных свойств. Однако, в последнее время все чаще появляется информация о способах их получения из отходов растительного и животного происхождения с последующим приданием им магнитных свойств, что говорит о возросшем интересе и актуальности данной темы.

Многие железосодержащие отходы (например, железная окалина) вывозятся на полигоны ТКО и захораниваются, вследствие чего происходит загрязнение окружающей среды соединениями железа и другими веществами, содержащимися в отходах. Поэтому в целях охраны окружающей среды, наибольший интерес представляет переработка железной окалины, с целью получения магнитных сорбентов.

В общем случае процесс получения магнитного сорбента из железосодержащих отходов состоит из следующих основных стадий:

- получение солей железа (II, III);
- получение смешанного оксида железа;
- подготовка сорбента к использованию.

В наших исследованиях сорбент получали путем обработки отхода 20 % раствором серной кислоты при температуре 100⁰С с последующей выдержкой суспензии в течение 1-3 суток и обработкой 5 % раствором гидроксида калия при температуре 100⁰С. После фильтрования и промывки полученного материала, его выдерживали в течение суток на открытом воздухе для окисления соединений железа.

Для определения возможности отнесения полученных материалов к сорбентам был проведен пробный эксперимент по очистке сточных вод от ионов меди данными материалами. Для этого использовали модельную сточную воду с концентрацией ионов меди 2 г/дм³. Соотношение сорбент: вода составляло 1:100. Исследования проводились в статических условиях, продолжительность взаимодействия сорбента с водой – 15 часов.

В таблице приведены результаты исследования полученных сорбентов.

Из полученных результатов видно, что температурная обработка не оказывает существенного влияния на качество получаемого материала и на выход сорбента.

Продолжительность взаимодействия кислоты и отхода также не влияет на качество получаемого сорбента, но существенно влияет на выход сорбента. При этом температурная обработка отрицательно сказывается на выходе сорбента. Например, выход сорбента при обработке отхода кислотой в течение 2 суток без температурной обработки на 32 % выше, чем при температурной обработке, а при обработке в течение 3 суток – на 19 %.

**Таблица – Результаты очистки сточных вод от ионов меди
полученными сорбентами**

Условия получения сорбента	Сорбционная емкость сорбента по ионам меди (II), г/г	Эффективность очистки сточных вод от ионов меди (II), %	Остаточная концентрация ионов меди (II), мг/дм ³
Обработка отхода серной кислотой в течение 1 суток	0,279	94,4	0,16
Обработка отхода серной кислотой в течение 2 суток	0,280	96,7	0,10
Обработка отхода серной кислотой в течение 2 суток, при температурной обработке	0,275	95,6	0,13
Обработка отхода серной кислотой в течение 3 суток	0,280	96,1	0,11
Обработка отхода серной кислотой в течение 3 суток, при температурной обработке	0,283	97,5	0,07

Остаточная концентрация ионов меди в сточной воде составила 0,07-0,16 мг/дм³. При этом ПДК меди в воде водоемов санитарно-бытового водопользования составляет 0,1 мг/дм³, что свидетельствует об эффективности применения полученных сорбентов в очистке сточных вод.

Таким образом, разработка адсорбента с высокими адсорбционными и магнитными свойствами на основе отходов местных промышленных предприятий с возможностью его эффективного внесения в загрязнённые воды и быстрого удаления после насыщения с поверхности воды управляемым магнитным полем является актуальной научной и практической задачей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Толмачева, В.В. Магнитные сорбенты на основе сверхсшитого полистирола: синтез, свойства и аналитическое применение для концентрирования тетрациклинов и сульфаниламидов: диссертация кандидата химических наук: 02.00.02 – ФГБОУ ВО МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016.

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКА НА СООРУЖЕНИЯХ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Ультразвук – механические колебания, находящиеся выше области частот, слышимых человеческим ухом (обычно 20 кГц).

Воздействие ультразвуком позволяет интенсифицировать процессы: экстракции, сорбции, фильтрации, сушки, эмульгирования, получения суспензий, смешения, диспергирования, растворения, флотации, дегазации, испарения, коагуляции, коалесценции, полимеризации и деполимеризации, получения наноматериалов.

Во многих случаях использование ультразвука позволяет достичь требуемого результата с меньшими энергозатратами.

Многообразные применения ультразвука, при которых используются различные его особенности, можно условно разделить на три направления [1]:

1) Получение информации с помощью ультразвуковых волн. Ультразвуковые методы широко используются в научных исследованиях для изучения свойств и строения веществ, для выяснения проходящих в них процессов на макро- и микроуровнях. Эти методы основаны главным образом на зависимости скорости распространения и затухания акустических волн от свойств веществ и от процессов, в них происходящих (ультразвуковая диагностика, УЗИ).

2) Воздействие ультразвука на вещество. Активное воздействие ультразвука на вещество, приводящее к необратимым изменениям в нём, или воздействие ультразвука на физические процессы, влияющее на их ход, обусловлено в большинстве случаев нелинейными эффектами в звуковом поле. Такое воздействие широко используется в промышленной технологии, в медицине (стимулирует крово- и лимфообращение, ускоряет регенеративные процессы) и др.

3) Обработка и передача сигналов. Ультразвуковые устройства применяются для преобразования и аналоговой обработки электрических сигналов в различных отраслях радиоэлектроники, например, в радиолокации, связи, вычислительной технике, и для управления световыми сигналами в оптике и оптоэлектронике и т.д.

Использование ультразвука в охране окружающей среды в основном связано с обеззараживанием воды и повышением эффективности биологической очистки сточных вод [2].

Механизм бактерицидного воздействия ультразвука на потенциально опасные микроорганизмы крайне прост: ультразвук наносит живой клетке механические повреждения, вследствие чего происходит ее постепенное разрушение и гибель. Преимуществом использования ультразвука перед многими другими средствами обеззараживания сточных вод служит его нечувствительность к таким факторам, как высокая мутность воды, характер и количество микроорганизмов, а также наличие в воде растворенных веществ. Единственный фактор, который влияет на эффективность обеззараживания сточных вод ультразвуком – это интенсивность ультразвуковых колебаний [3].

Большинство известных методов повышения эффективности биологической очистки основано на управлении процессами жизнедеятельности активной биомассы и ее последующего отделения от очищенных сточных вод. Для интенсификации процессов механической и биологической очистки сточных вод требуется найти такие условия ультразвуковой обработки, которые изменили бы состав фаз активного ила в нужном направлении, способствовали более полному разделению фаз в процессе первичного и вторичного отстаивания, но не приводили бы к снижению активности биомассы, потере ее жизнеспособности.

В технологии биологической очистки сточных вод обработке ультразвуком подвергаются жидкие среды, содержащие активную биомассу – активный ил, иловую смесь (смесь сточных вод и активного ила), избыточный активный ил, сырой осадок [4].

Считается, что процесс деструкции с при ультразвуковой обработке обусловлен действием трех механизмов:

- механохимической деструкции под действием высоких напряжений сдвига;
- термической деструкции (растворения) гидрофобных веществ осадков;
- окисляющего действия свободных радикалов, образующихся под действием ультразвука.

В процессе ультразвуковой обработки активной биомассы выделяют три фазы [5]:

- разрушение флокул и уменьшение размеров частиц;
- разрушение клеток и переход высокомолекулярных соединений в раствор;
- деструкция высокомолекулярных составляющих в низкомолекулярные органические вещества с образованием жирных кислот.

В процессе биологической очистки ультразвуковая обработка

используется для решения ряда задач:

- повышение эффективности очистки и снижение количества избыточного активного ила;
- обеззараживание сточных вод;
- повышение активности биомассы и др.

Положительное влияние ультразвуковой обработки на скорость биохимических превращений оказывает перемешивание, способствующее ускорению фазовых переходов и улучшению проницаемости клеточных мембран в результате ускорения роста микроорганизмов в иле. Увеличение активности микроорганизмов может быть ответной реакцией на механические воздействия и возникающее напряжение как в микроорганизмах, так и в других компонентах, присутствующих в водной среде.

Таким образом, обработка ультразвуком позволяет достигнуть следующие результаты:

- при обработке сырого осадка:
 - а) возрастает концентрация летучих жирных кислот (ЛЖК) (содержание ЛЖК пропорционально удельному расходу энергии);
 - б) увеличивается ХПК и БПК₅;
 - в) расщепляются коллоидные и взвешенные вещества, происходит переход их в растворенное состояние;
 - г) регулируется в определенных пределах содержание тяжелых металлов;
 - д) повышаются влагоотдающие свойства;
 - е) уплотняется сырой осадок;
 - ж) снижается интенсивность запаха;
 - з) уменьшается влажность;
 - и) повышение степени очистки от нефтепродуктов, тяжелых металлов на 10-20 %.
- при обработке активного ила:
 - а) изменение состава твердой и жидкой фазы;
 - б) увеличивается ХПК и БПК₅;
 - в) регулирование в определенных пределах содержания тяжелых металлов;
 - г) повышение флокулирующих свойств;
 - д) повышение ферментативной активности биомассы ила.

Обработанные ультразвуком осадки сточных вод можно использовать в качестве удобрения, для извлечения тяжелых металлов и легкоокисляемых органических веществ из сточных вод.

Проводимые нами исследования, направлены на исследования влияния ультразвуковой обработки на скорость и технологические

параметры компостирования осадков сточных вод.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / И. П. Голямина [и др.] под ред. И. П. Голямина. – М. Советская энциклопедия, 1979. – 400с.
2. Кривобородова, Е. Г. Очистка сточных вод от тяжелых металлов с использованием ультразвука, дис. канд. техн. наук 05.17.08 / Е. Г. Кривобородова. – М., 2006. – 137 с.
3. Головнев, И. Э., Марцуль, В. Н. Изменение состава фаз суспензии активного ила очистных сооружений при ультразвуковой обработке / И. Э. Головнев, В. Н. Марцуль // Вестн. Витебс. гос. технол. ун-та. – 2010. – № 19. – С. 122–128.
4. Марцуль, В. Н., Головнев, И. Э. Использование ультразвуковой обработки для повышения флокулирующих свойств суспензии активного ила очистных сооружений канализации / В. Н. Марцуль, И. Э. Головнев // Вестн. Витебс. гос. технол. ун-та. – 2010. – № 18. – С. 124–128.
5. Головнев, И. Э., Марцуль, В. Н. Влияние ультразвуковой обработки на седиментационные и водоотдающие свойства суспензии активного ила / И. Э. Головнев В. Н. Марцуль // Вестн. Полоц. гос. ун-та. Сер. В, Пром. Прикл. науки. – 2017. – № 11. – С. 122–128/

УДК 504.064.4

Студ. И.Н. Елец
Науч. рук. зав. кафедрой А.В. Лихачева
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

ОСОБЕННОСТИ БИОДЕГРАДАЦИИ ОТХОДОВ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ ЗАО «ВИТЭКС»

Сегодня косметическая отрасль Республики Беларусь насчитывает около 50 предприятий. ЗАО «Витэкс» одно из ведущих предприятий Беларуси по производству косметических средств и товаров бытовой химии, положившее начало развитию косметической отрасли в республике и успешно работающее на рынке более 30 лет.

В 2009 году на предприятии ЗАО «Витэкс» было открыто производство экстрактов из высококачественного растительного сырья, выращиваемого на землях сельскохозяйственных предприятий. Именно это органическое сырье используется при производстве косметической продукции.

Источником образования отходов растительного сырья является

технология производства экстрактов, которая заключается в экстрагировании измельченных растений в экстракторе с помощью экстрагента, который представляет собой пропиленгликоль (20 % или 100 %) или растительное масло.

Процесс длится около 60 минут, после чего его ставят отстаиваться в холодильник не менее чем на трое суток. Далее осуществляют фильтрацию экстракта в фильтрационной установке. После фильтрации производится фасовка и отгрузка на склад хранения сырья.

Данный экстракт является одним из компонентов для производства косметической продукции.

Технология производства экстрактов характеризуется образованием отходов растительного сырья, которые представляют собой измельченные растительные остатки с размерами частиц около 3-5 мм пропитанные пропиленгликолем либо растительным маслом

На сегодняшний день данные отходы не используются, и осуществляется вывоз их на полигон ТКО.

Данный способ обращения с отходами неприемлем, поэтому был сделан вывод, что наиболее целесообразным способом обращения с данными отходами является их компостирование. Поэтому целью нашей работы являлась разработка системы биокомпостирования отходов ЗАО «Витэкс».

На первом этапе исследований были отобраны пробы отходов, и проведен анализ состава данных отходов по таким показателям как влажность, зольность, рН солевой вытяжки, содержание гумуса, азота нитратного, валового фосфора и калия.

На следующем этапе проводили составление компостируемых смесей. При этом в качестве структурообразующей добавки использовали опилки, кору либо листву.

На третьем этапе проводилось непосредственно компостирование отходов в течение 3 месяцев в термостате для ускорения процесса, при этом контролировался такой параметр как влажность компостируемой смеси. Также проводили на данном этапе регулярную аэрацию субстрата путем перемешивания.

По истечению трёх месяцев в полученных продуктах определяли влажность, зольность, рН солевой вытяжки, содержание гумуса, азота нитратного, валового фосфора и калия, а также оценивали фитотоксичность.

Результаты эксперимента показали, что скорость биodeградации данных отходов очень низкая. В ходе проведенного анализа мы предположили, что компостирование замедляет присутствующий в этих

отходах пропиленгликоль либо растительное масло. Поэтому на следующем этапе перед компостированием проводили подготовку отходов, которая включала в себя несколько вариантов: прессование и прессование с последующей промывкой отходов.

Проведенные наблюдения за процессом компостирования показали, что скорость процесса компостирования существенно увеличилась. Процесс проходил с участием различных микроорганизмов, смена которых была видна визуально.

Результаты показывают, что в полученных компостах недостаточное содержание питательных элементов, поэтому для корректировки их содержания в компостируемой смеси и в последующем в компосте при компостировании необходимо использовать минеральные удобрения.

По показателям зольности и органического вещества можно сделать вывод о предпочтительности того или иного варианта компостирования отхода.

Анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что компостировать данные отходы лучше без опилок, а использовать в качестве структурообразующей добавки отход корня лопуха. Он, кроме того, что сам подвергается компостированию, но и играет роль структурообразующей добавки.

Также отмечено, что внесение готового компоста в компостируемую массу приводит к ускорению процесса.

Полученные результаты по определению класса фитотоксичности говорят о том, что нужно максимально извлекать экстрагент из отходов, особенно если им является пропиленгликоль, так как присутствие его подавляет деятельность микроорганизмов.

При изучении особенностей данного процесса компостирования было предположено, что процесс компостирования замедляют не только присутствующие пропиленгликоль и растительное масло, но и также могут замедлять сами свойства отходов.

В соответствии с этим были изучены характеристики всех отходов, которые образуются на предприятии.

На предприятии всего используется около 50 наименований растительного сырья для производства экстрактов. Было установлено, что все отходы целесообразно классифицировать следующим образом:

– отходы, которые обладают антибактериальными свойствами. Они будут замедлять процесс компостирования на первой стадии, так как они будут угнетать микроорганизмы, участвующие в разложении

органических остатков.

– отходы, которым характерны противогрибковые свойства, обладают высокой активностью по отношению к патогенным грибам. Соответственно они будут замедлять процесс компостирования на первой, второй стадии процесса компостирования.

– отходы, содержащие растения, обладающие антигельминтными свойствами. Они будут снижать скорость этапа компостирования, на котором происходит разложение трудно разлагаемых компонентов целлюлозы с участием червей.

– отходы, в состав которых входят растения, содержащие вещества способные оказывать антисептическое действие, которое будут в той или иной степени замедлять деятельность всех микроорганизмов.

– отходы, которые не обладают вышеперечисленными свойствами и, следовательно, способны создавать благоприятные условия для развития микроорганизмов.

Исходя из выполненного анализа, нужно хорошо продумать, как компостировать и какие отходы можно смешивать друг с другом.

Для реализации процесса биокомпостирования отходов ЗАО «Витэкс» необходимо строительство площадки для компостирования, которая представляет собой прямоугольный участок земли, который предварительно асфальтируется.

На площадке должны находиться следующие участки:

- участок хранения отходов и структурообразующей добавки;
- участок приготовления компостируемой смеси;
- участок компостирования;
- участок для хранения и созревания компоста.

Совершенствование системы обращения с отходами растительного сырья на ЗАО «Витэкс» позволит получить готовый продукт, который в качестве почво- и структуроулучшающей добавки, удобрения и в составе почвогрунта может быть использован:

- в сельском хозяйстве,
- зеленом строительстве при благоустройстве населенных пунктов,
- при рекультивации нарушенных земель,
- при закладке выработанных карьеров,
- для выращивания саженцев и комнатных растений,
- для приготовления почвогрунтов и реализации их как товарного продукта.

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ЦИНКОВАНИЯ

При получении пигментов используется дорогое химически чистое сырье. В данной работе показано, что расширить сырьевую базу производства пигментов можно за счет использования производственных отходов, например, таких как отработанные электролиты цинкования. Кроме того, это позволит снизить вредное воздействие гальванического производства на природную среду вследствие предотвращения поступления тяжелых металлов в объекты окружающей среды.

Существуют разные способы получения пигментов, а именно методом осаждения и термическим. В данной работе рассматривается получение пигментов методом осаждения.

Известны следующие способы осаждения цинка из отработанного электролита цинкования для получения пигментов: этилендиамином, уротропином, гидроксидом натрия, карбонатом натрия.

Сравнительная характеристика способов осаждения осадителей цинка из отработанного электролита цинкования представлена в таблице 1.

Таблица 1 – Сравнительная характеристика способов осаждения соединений цинка из отработанного электролита цинкования

Способ осаждения соединений цинка	Выход продукта, %	Характеристика полученного продукта	
		Маслоемкость, г/100 г пигмента	Укрывистость, г/м ²
Осаждение карбонатом натрия	78	40	135
Осаждение гидроксидом натрия	13	62	198
Осаждение этилендиамином	12	54	219
Осаждение уротропином	81	35	120

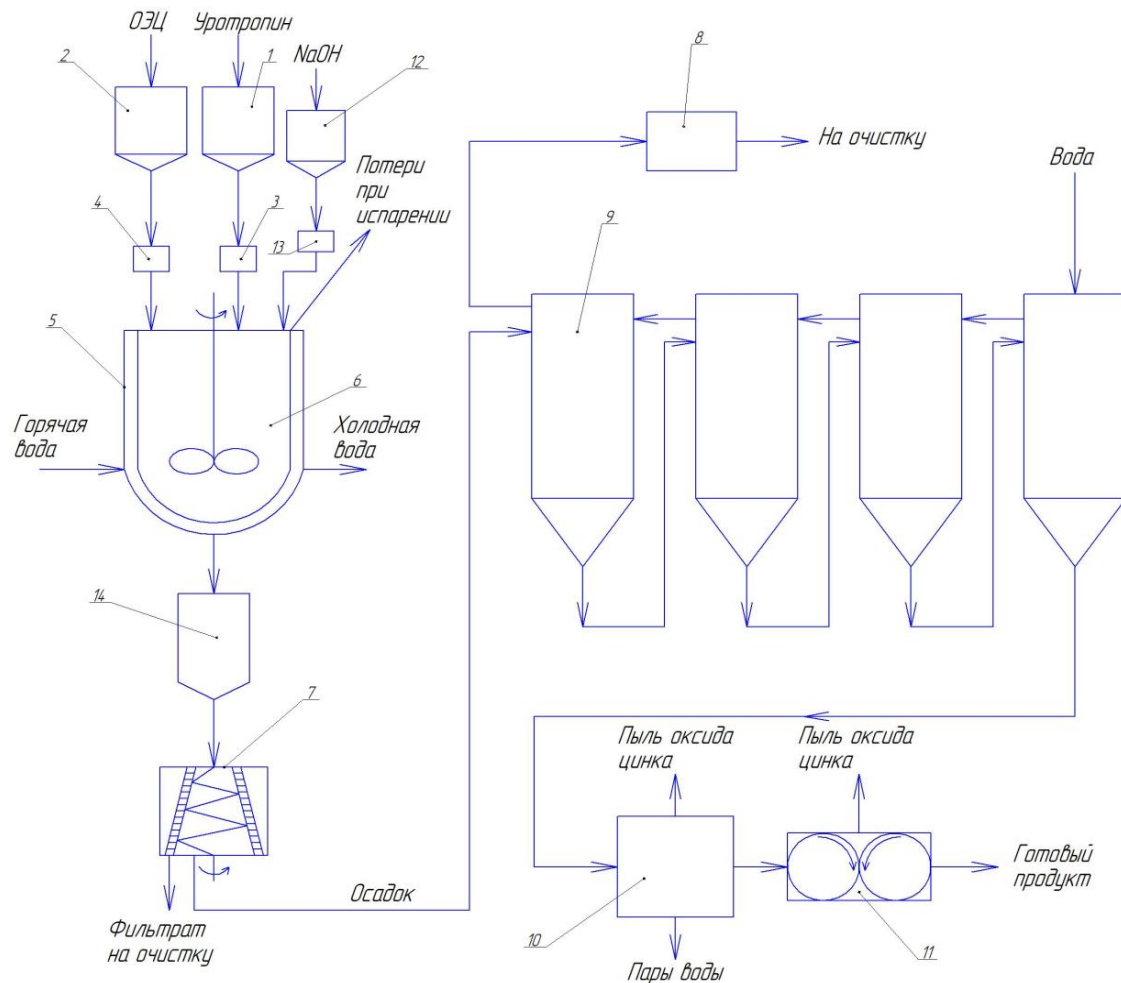
Из таблицы видно, что способы получения оксида цинка из отработанных электролитов цинкования при использовании в качестве осадителей этилендиамина и гидроксида натрия осуществлять нецелесообразно из-за малого выхода готового продукта.

Из оставшихся двух способов был выбран способ осаждения оксида цинка из отработанных электролитов цинкования уротропином, т.к. выход готового продукта выше, чем при использовании в качестве

осадителя карбоната натрия, кроме этого маслостойкость и укрупненность полученного соединения более близка к требуемым.

Технологическая схема производства оксида цинка из отработанного электролита цинкования и уротропина представлена на рисунке 1.

Процесс осаждения осуществляется в реакторе 7, снабженный мешалкой 6, который имеет греющую рубашку 5, для поддержания температуры, на протяжении полутора часов.



- 1 – бункер для уротропина; 2 – емкость для отработанного электролита цинкования; 3 – дозатор уротропина; 4 – дозатор отработанного электролита цинкования; 5 – греющая рубашка; 6 – мешалка; 7 – реактор; 8 – центрифуга; 9 – емкость для промывной воды; 10 – емкость для промывки осадка; 11 – сушилка; 12 – шаровая мельница; 13 – емкость для гидроксида натрия; 14 – дозатор гидроксида натрия; 15 – отстойник.

Рисунок 1 – Технологическая схема процесса получения оксида цинка из отработанного электролита цинкования и уротропина

В реактор из емкости для ОЭЦ 2 дозатором 4 дозируется определенное количество жидкости, в соответствии с соотношением

МОЭЦ: уротропин = 1:2, которая нагревается до температуры 87 °С, после чего в реактор из бункера 1 дозатором 2 добавляется уротропин и гидроксид натрия для доведения значения рН до 11.

После образования в реакторе осадка, данная суспензия поступает в отстойник 15, в котором она находится четыре часа для полного образования кристаллов оксида цинка, после чего фильтрат с осадком направляют на центрифугу 8.

Полученный осадок промывают дистиллированной водой до нейтрального рН (расход воды 250 л/1 кг оксида цинка) в четырех расположенных последовательно емкостях для промывки осадка 10 и только после этого сушат. Промывная вода собирается в емкость для сбора промывной воды 9. Затем промытый осадок высушивают в сушилке 11 и измельчают на шаровой мельнице 12, в результате получается готовый продукт – оксид цинка.

Составленный материальный баланс процесса получения оксида цинка из сернокислого отработанного электролита цинкования показал, что расходные коэффициенты сырья и вспомогательных материалов на 1 кг оксида цинка следующие: отработанный электролит цинкования – 23,9 кг/кг; уротропин – 1,7 кг/кг; гидроксид натрия – 1,2 кг/кг; вода на промывку – 1,1 кг/кг.

При этом удельные коэффициента образования отходов следующие: промывные сточные воды – 1,1 кг/кг; фильтрат (маточный раствор) – 22,9 кг/кг; потери воды за счет испарения – 1,8 кг/кг; выбросы в атмосферный воздух: аммиак – 0,8 кг/кг; формальдегид – 0,4 кг/кг.

Исходя из материального баланса, был рассчитан коэффициент использования сырья для данного процесса, который составил 6,18 %.

Значение коэффициента очень мало из-за большого количества воды, затрачиваемой на промывку и относительно небольшой концентрации цинка в отработанных электролитах цинкования.

Но коэффициент использования сырья может быть увеличен за счет применения противоточной промывки осадка, тогда значение коэффициента составит 13,2 %. Коэффициент использования полезного цинка в данной схеме составил 84,6 %.

Несмотря на перечисленные негативные аспекты осуществления данного процесса, производство цинковых белил из отработанных электролитов цинкования позволит снизить их объем, а также снизить загрязнение гидросферы ионами тяжелых металлов, а также получать такой ценный продукт как оксид цинка, который может быть использован в различных отраслях народного хозяйства.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ
ОАО «КЕРАМИКА» ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТОВ
ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ПРЕДПРИЯТИЯ**

На предприятиях республики образуется более 150 наименований железосодержащих отходов и многие из них могут рассматриваться в качестве сырьевых ресурсов. К числу таких отходов относится смесь окалина и сварочного шлака. Данный отход в больших количествах образуется на предприятиях машиностроительного комплекса при металлообработке, а также на тех предприятиях, на которых есть ремонтно-инструментальные цеха и соответственно выполняются работы, связанные с обработкой металлов. К числу таких предприятий относится и ОАО «Керамика».

Для совершенствования системы обращения с отходами производства ОАО «Керамика» предлагается переработка данного отхода с получением коагулянта и использованием его при очистке сточных вод, образующихся на предприятии.

В соответствии с Классификатором отходов, образующихся в Республике Беларусь, исследуемый отход имеет следующее наименование: смесь железной окалина и сварочного шлака. Он относится к 4 классу опасности.

Описание отхода: окалина представляет собой пластинки различного размера, твердые, неправильной формы, коричневого цвета с металлическим блеском, без запаха, нерастворимые в воде.

Химический состав, % масс.: $Fe_{\text{общ}}$ – 61-72,4, SiO_2 – 0,22-2,70, $CaO \leq 2,02$, $Al_2O_3 \leq 0,40$, MgO – 0,17-4,07, MnO – 0,03-0,86, C – 0,3-4,1, S – 0,011-0,12, P – 0,007-0,03, Ni – 0,025-0,05 [1].

На данный момент отход на предприятии не перерабатывается, а находится на временном хранении для дальнейшего захоронения на ГП «Спецавтобаза» города Витебска.

Для выполнения исследований на территории механического участка ОАО «Керамика» из контейнера, в котором осуществляется временное хранение отхода для последующего захоронения на ГП «Спецавтобаза», была взята проба железной окалина.

На этапе подготовки к проведению исследований было проведено измельчение железной окалина с помощью дискового истирателя до размера 1 мкм.

На первом этапе изучали процесс получения коагулянта из железосодержащего отхода, который заключался в обработке окалины соляной и серной кислотой в разном соотношении, при этом переменными параметрами являлись температура процесса, продолжительность обработки и продолжительность аэрации. Полученные коагулянты отфильтровывали на беззольном бумажном фильтре. Эффективность процесса контролировали с помощью такого параметра, как концентрация в коагулянте общего и трёхвалентного железа.

В результате выполненной работы были определены оптимальные параметры получения коагулянта с наилучшими характеристиками: концентрация раствора соляной кислоты – 7 %, нагрев – 100⁰С; выдержка при комнатной температуре – 24 часа; аэрация воздухом – 2 часа.

На втором этапе использовали полученный коагулянт для очистки сточной воды, образующейся на ОАО «Керамика». Для этого проводили пробное коагулирование и определяли гидравлическую крупность взвешенных частиц.

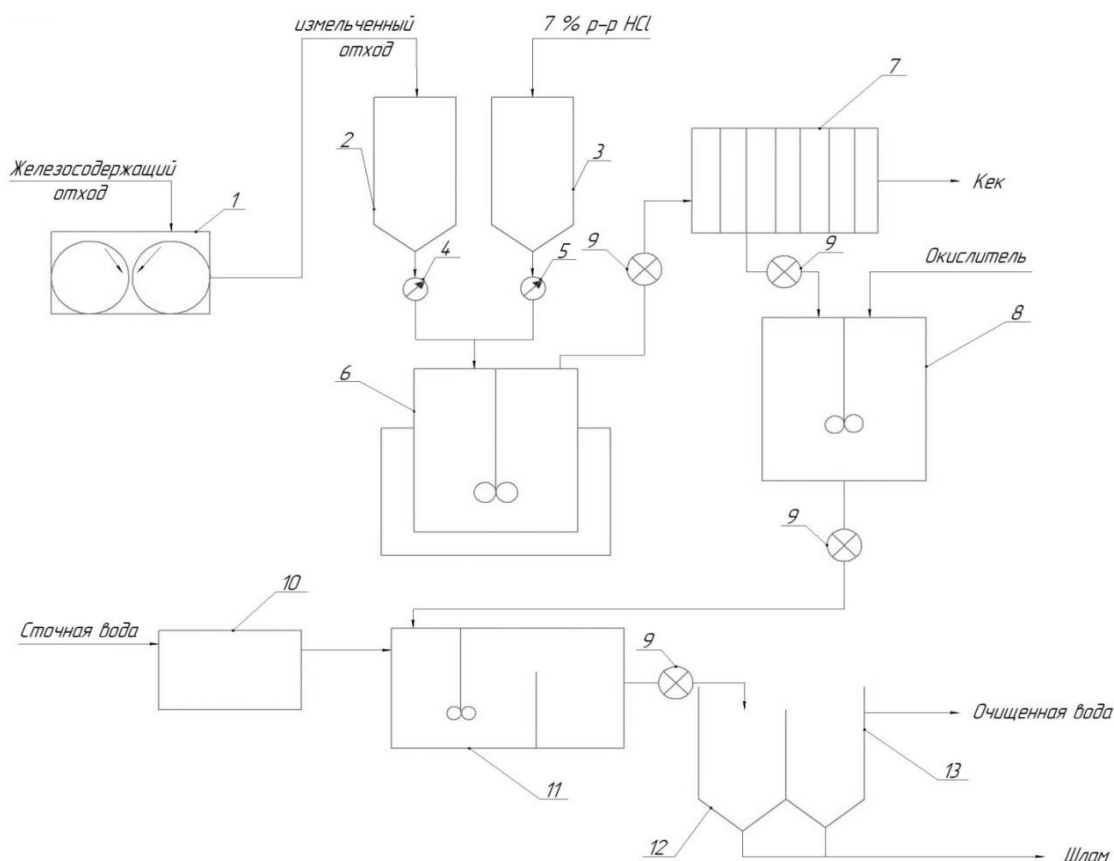
На основании проведенных исследований, установлено, что при оптимальной дозе коагулянта 100 мг/дм³ эффективность очистки сточных вод предприятия составляет 76 %.

На рисунке 1 представлена технологическая схема получения коагулянта из смеси железной окалины и сварочного шлака с последующей очисткой производственных сточных вод.

Железосодержащий отход поступает для измельчения в шаровую мельницу 1. Затем при помощи дозатора 4 поступает в реактор-смеситель рубашкой 6, куда из емкости 3 дозатором 5 дозируется 7 % раствор соляной кислоты. Далее реактор-смеситель с рубашкой герметично закрывается, включается перемешивание (28 оборотов/мин), устанавливается температура 100 0С. После чего нагрев прекращают и выдерживают материал в течении 24 часов. После этого суспензия подается на фильтр-пресс 7, где отделяется твердый шлам от фильтрата, который может быть использован при производстве строительных материалов.

Для получения коагулянта с требуемыми характеристиками фильтрат аэрируют в смесителе 8 для окисления железа (II) до железа (III). Так как сточная вода на предприятии образуется периодически, то предусмотрен резервуар-усреднитель для сбора сточных вод, где происходит усреднение их по составу и расходу. Из резервуара-усреднителя 10 сточная вода поступает в камеру смешения 11, куда из смесителя 8 насосом-дозатором 9 дозируется коагулянт. Из камеры смешения 11 обработанная сточная вода насосом подается в камеру

хлопьеобразования 12, затем в зону отстаивания 13. Отделение образующихся хлопьев происходит в зоне отстаивания под действием силы тяжести, в результате очищенная вода расходуется на производственные нужды, а шлам может быть использован при производстве строительных материалов.



- 1 – шаровая мельница; 2 – емкость для железосодержащих отходов; 3 – емкость для кислоты; 4 – дозатор железосодержащего отхода; 5 – дозатор кислоты; 6 – реактор-смеситель с рубашкой; 7 – фильтр-пресс; 8 – смеситель; 9 – насос-дозатор; 10 – резервуар-усреднитель; 11 – камера смешения; 12 – камера хлопьеобразования; 13 – отстойник

Рисунок 1 – Технологическая схема получения коагулянта из отходов

Оборудование, необходимое для получения коагулянта несложное, что позволяет получать коагулянт непосредственно на самом предприятии по мере необходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Химический состав смеси железной окалины и сварочного шлака [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.brocgaus.ru> – Дата доступа: 10.12.2020.

Студ. А.В. Войтова
Науч. рук. доц., к.т.н. И.М. Терещенко
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ ШТАПЕЛЬНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ ГРАНИТОИДОВ МИКАШЕВИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Базальтовые волокна обладают уникальными свойствами: высоким уровнем физико-механических и химических свойств, повышенной стойкостью в агрессивных средах и к вибрациям, долговечностью, стабильностью свойств при длительной эксплуатации в различных условиях, хорошей адгезией к различным связующим.

В то же время, базальты и им подобные породы являются достаточно сложными объектами с точки зрения технологии получения волокнистых материалов на их основе вследствие непостоянства химического состава, высокой температуры плавления, неизбежности перегрева полученного расплава, содержания тугоплавких включений и склонности к кристаллизации расплавов, низкой теплопроводности.

В Республике Беларусь отсутствуют разрабатываемые месторождения базальтов, однако, имеются месторождения гранодиоритовых пород Микашевичского месторождения, значительная доля которых (до 40 %) так называемые отсевы (фракция <5 мм), используются слабо и загрязняют окружающую среду.

Важнейшим показателем, характеризующим пригодность породы для получения волокон, является вязкость расплава, точнее её зависимость от температуры.

Данный показатель оказывает влияние на весь технологический процесс производства волокна, начиная от плавления и гомогенизации расплава и заканчивая волокнообразованием. По вязкости расплавов горные породы делятся на четыре группы:

- высоковязкие с $\eta \geq 15$ Па·с при 1450°C и $\eta \geq 100$ Па·с при 1300°C;
- вязкие с $\eta = 5-15$ Па·с при 1450°C и $\eta = 20-100$ Па·с при 1300°C;
- средневязкие с $\eta = 3-5$ Па·с при 1450°C и $\eta = 10-20$ Па·с при 1300°C;
- низковязкие с $\eta < 3$ Па·с при 1450°C и $\eta < 10$ Па·с при 1300°C;

При этом высоковязкие и вязкие расплавы пригодны для получения непрерывных волокон, а низковязкие – для штапельных волокон.

Ниже приведены данные температурной зависимости вязкости расплавов полученных на основе пробы отсева гранитоидной породы (рисунок 1).

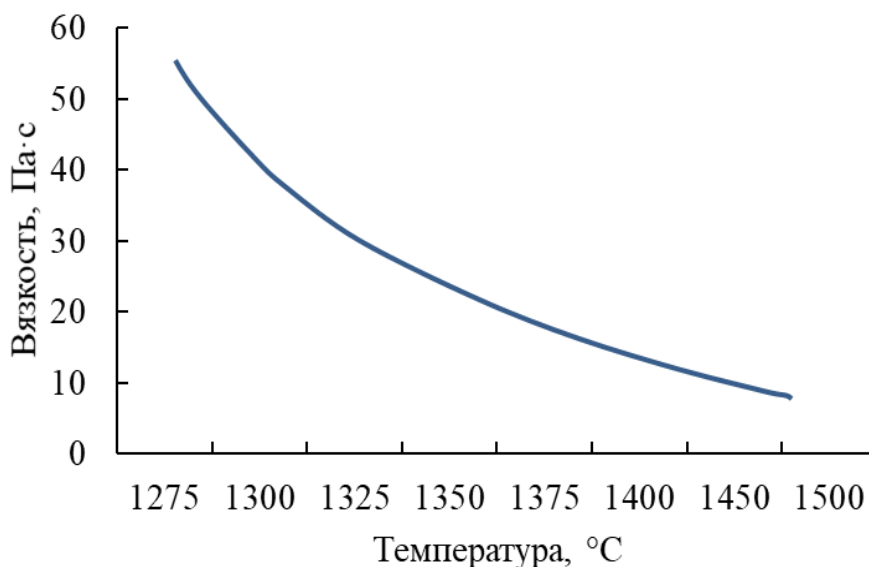


Рисунок 1 – Зависимость вязкости расплавов пробы от температуры

Полученные значения η для пробы при 1450°C и 1300°C (43,49; 38,21) позволяют отнести расплав породы к вязким.

Подобные расплавы, как правило, в достаточной мере устойчивы к кристаллизации, что подтверждается экспериментальными методами.

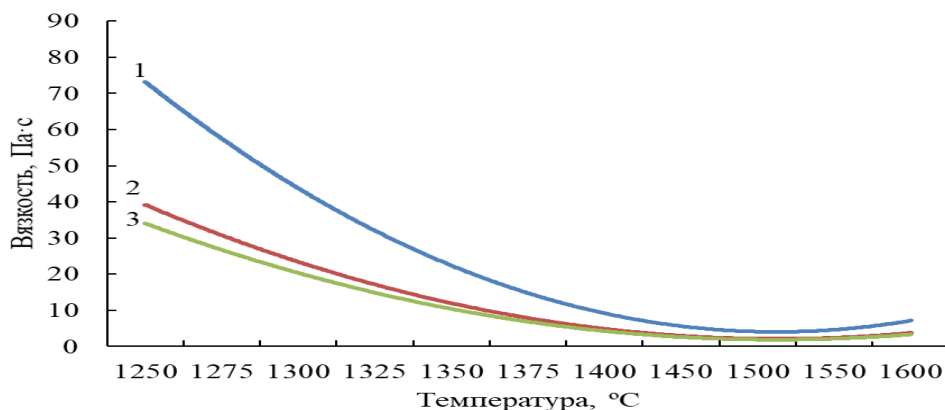
Полученные данные по зависимости $\eta=f(T)$, позволяют утверждать, что исходную породу целесообразно использовать для получения тонкого непрерывного волокна с диаметром 8–15 мкм, поскольку для получения штапельного волокна требуются существенно меньшие значения вязкости ($\eta < 3,0$ Па·с) при температуре волокнообразования.

Другими словами для производства штапельного тонкого волокна на основе рассматриваемого сырья требуется введение модифицирующих добавок, т.е. подшихтовка породы, что в данном случае не представляет особой проблемы ввиду ее дисперсности.

В таблице приведен химический состав шихты на основе пробы №6 при введении доломита и температурной зависимости вязкости (рисунок 2).

Таблица – Химический состав шихты на основе пробы № 6

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	R ₂ O	ППП
Проба	50,49	14,20	7,45	5,71	11,10	9,33	1,72
Д6-5	48,16	13,55	9,16	7,32	10,57	7,12	4,09
Д6-10	45,63	12,84	8,79	7,037	10,022	9,12	6,45



1 – проба; 2 – Д6-5; 3 – Д6-10

Рисунок 2 – Зависимость вязкости расплавов от температуры

Для шихты, содержащей 10 % доломита получены близкие к требуемым технологией значения вязкости $\eta < 3$ Па·с при температуре 1450°C. Полученные стекла характеризуются высокой однородностью, отсутствием газовых включений.

Вывод: Качественное штапельное волокно на основе отсеков дробления может быть получено при условии введения в шихту до 10 % доломита.

УДК 666. 198

Студ. А.С. Доманьков

Науч. рук. доц., к.т.н. И.М. Терещенко
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

ПОЛУЧЕНИЕ НЕПРЕРЫВНОГО ВОЛОКНА НА ОСНОВЕ СОСТАВОВ ДРОБЛЕНИЯ ГРАНИТОИДОВ МИКАШЕВИЧСКОГО МЕСТОРОЖДЕНИЯ

В настоящее время базальтовое волокно из горных пород, обладающее уникальными свойствами, находит широкое применение в разнообразных, в том числе и наукоемких, отраслях промышленности.

Среди новых перспективных материалов наиболее эффективными являются волокнистые изделия, отличающиеся высокой химической стойкостью, сопротивляемостью износу, пожаростойкостью, и хорошими диэлектрическими свойствами.

С другой стороны, следует отметить ряд проблем, связанных с использованием базальтового сырья:

- непостоянство химического состава, как и у всякого природного сырья не прошедшего предварительной подготовки;
- наличие тугоплавких минералов (оливин, кварц, пироксены);

– высокая склонность к кристаллизации расплавов с выделением авгита и магнетита или гематита, процесс волокнообразования является следствием минералогии породы;

– проблемы с достижением гомогенного состояния расплава. В частности, установлено, что температура достижения однородного состояния для расплавов базальтов составляет 1550–1650 °С, то есть необходим значительный перегрев расплава;

– высокое поверхностное натяжение базальтовых расплавов и низкая теплопрозрачность.

В Республике Беларусь имеются разведанные месторождения базальтовых пород, которые, однако, пока не используются. В то же время имеется мощное месторождение гранитодиоритовых пород, на базе которого функционирует РУП «Гранит».

В результате функционирования предприятия ежегодно образуется около 4 млн тонн отходов – отсевов, получаемых при дроблении породы. В настоящее время в отвалах накопилось около 40 млн тонн отсевов, которые, будучи сугубо местным материалом, перевозка которого обходится дороже, чем сам материал, практически не используется. Сложившаяся ситуация отражается на экологической обстановке в регионе.

В ряде случаев для получения непрерывного волокна используют промышленные сосуды и питатели из драгоценных металлов или жаростойких сплавов, в связи с этим важное значение имеет смачиваемость металла расплавом, характеризующаяся краевым углом смачивания θ .

Как известно, одна из проблем при получении базальтовых волокон связана с малыми значениями угла θ (8–13 °) при $T=1300^{\circ}\text{C}$, при контакте с платиной или ее сплавами, то есть материалом, из которого изготавливаются фильеры. Это приводит к затеканию фильерного поля, что препятствует процессу волокнообразования.

В связи с этим было изучено смачивание платины стеклом на основе пробы гранитоидной породы. Краевой угол смачивания определялся на платиновой пластине при растекании на ней образца стекла цилиндрической формы высотой 5 мм и диаметром 10 мм при изотермической выдержке при различных температурах (1200–1350°C). Краевой угол смачивания определялся под микроскопом.

На рисунке 1 приведено графическое представление полученных результатов в сравнении с данными полученными Татаринцевой О.С. [1] для расплавов на основе базальтов и стекол.

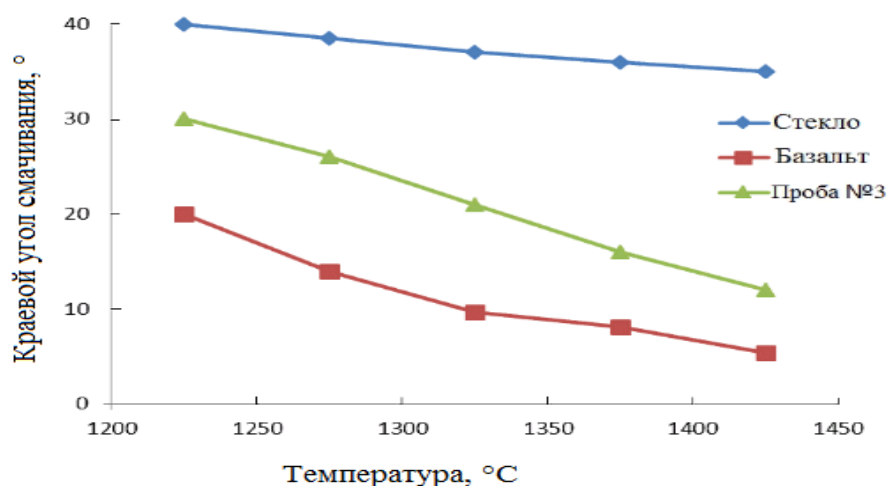


Рисунок 1 – Зависимость краевого угла смачивания от температуры

Как следует из полученных данных, значения краевого угла смачивания для экспериментальных расплавов существенно выше ($\theta=25-27,5^\circ$ при 1300°C), чем для базальтовых, в связи с чем затекания фильерного поля при высоких температурах опасаться не следует.

Склонность к формированию первичных волокон расплавами породы определялась путем внесения затравки (металлический прут) в тигель с расплавом с последующим ее перемещением со скоростью 3–10 м/с. При этом горячий расплав прилипает к холодной поверхности металла и вытягивается в волокно толщиной 0,15–0,32 мм.

Поверхность первичных волокон гладкая, без дефектов, отсутствуют обрывы волокон, длина волокон ограничивается лишь размерами помещения, в котором вытягивается первичное волокно. Оценка способности к волокнообразованию исследуемого расплава – 5 по принятой пятибальной шкале.

Обогащенная гранитоидная порода Микашевичского месторождения может быть использована без подшихтовки в качестве сырья для получения тонкого непрерывного волокна и изделий из него.

Сделанный вывод подтверждается атом полупромышленных испытаний в условиях цеха №12 ОАО «Полоцк-Стекловолокно» от 19.03.20 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Татаринцева О.С. Изоляционные материалы из базальтовых волокон, полученных индукционным способом. Автореферат на соискание степени доктора технических наук / О.С. Татаринцева – Томск, 2006. – 42 с.

МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ БИОЦИДНЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Одним из перспективных направлений в области получения покрытий для керамических плиток является разработка составов медьсодержащих металлизированных глазурей, обладающих антибактериальным эффектом.

Сырьевая композиция для получения металлизированных глазурей включала, мас. %: многокальциевую алюмоборосиликатную фритту 2/154 (производственный состав, применяющийся на ОАО «Керамин») – 22,5–32,5; оксид меди (CuO) – 5,0–17,5; продукты пиролиза резино-технических изделий (РТИ) – 2,5–15,0. Постоянными составляющими в состав композиции входили полевой шпат, доломитовая мука, глинозем, кварцевый песок, глина огнеупорная и каолин, суммарное количество которых составляло 55,0.

Продукты пиролиза РТИ вводились для создания восстановительной среды обжига покрытий, что обеспечивает повышение декоративности цветовых оттенков. Этот продукт получен при пиролизе автомобильных шин при температуре $400\pm 50^\circ\text{C}$ на установке ООО «РТМ групп».

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов в шаровой мельнице Speedy (Италия) по мокрому способу при влажности суспензии 45–48 % до остатка на сите № 0063 в количестве 1,2–1,5 %. Помол производился при соотношении мелющих тел, материала и воды 1,5 : 1 : 0,5. Полученная суспензия с помощью фильеры № 06 наносилась на высушенный до влажности не более 1 % полуфабрикат керамогранита. Заглазурированные опытными составами образцы высушивались при температуре $105\pm 5^\circ\text{C}$ в течении 30 мин, а затем обжигались по скоростному режиму в промышленной печи FMS-2950 ОАО «Керамин» при температуре $1200\pm 5^\circ\text{C}$ в течении 48 мин. В результате синтеза получена серия глазурных покрытий, включающая 20 составов, имеющих сложную окраску от темно-зеленого до темно-синего цветов с различными оттенками.

Исследование включало определение цвета глазурных покрытий по атласу цветов «RAL», блеска – на фотоэлектронном блескомере ФБ-2 (Россия) с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. Определение микротвердости осуществлялось на микротвердомере

марки ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450. Исследование показателя температурного коэффициента линейного расширения (ТКЛР) образцов проводилось на кварцевом горизонтальном dilatометре в интервале температур 20–300°C по ГОСТ 27180. Для испытания истираемости глазурованных плиток использовался абразиметр ISO-8 «Gabtec» (Италия). Химическая стойкость покрытий определялась по ГОСТ 27180. Рентгенофазовый анализ проводился с помощью рентгенофазового дифрактомера ДРОН-2 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей исследуемым веществом в интервале 11–70°. Микроструктура опытных образцов исследовалась с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-5610 LV (Япония). Дифференциально-сканирующая калориметрия (ДСК) осуществлялась на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы Netzsch (Германия).

Показатели блеска глазурных покрытий лежат в интервале от 47 до 100 %. Значения ТКЛР синтезированных покрытий составляют $(68,12–78,91) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Микротвердость покрытий находится в интервале 6587–7231 МПа. Образцы проявили термостойкость при температурах 200–275°C и химическую стойкость к раствору № 3.

Рентгенофазовым анализом поверхностного слоя глазури установлено, что в покрытиях присутствуют следующие фазы: тенорит (CuO), анортит ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), куприт (CuO), Cu, андалузит ($\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), фаялит ($2\text{FeO} \cdot \text{SiO}_2$).

Электронно-микроскопические снимки поверхности глазури оптимальных составов приведены на рис. 1.

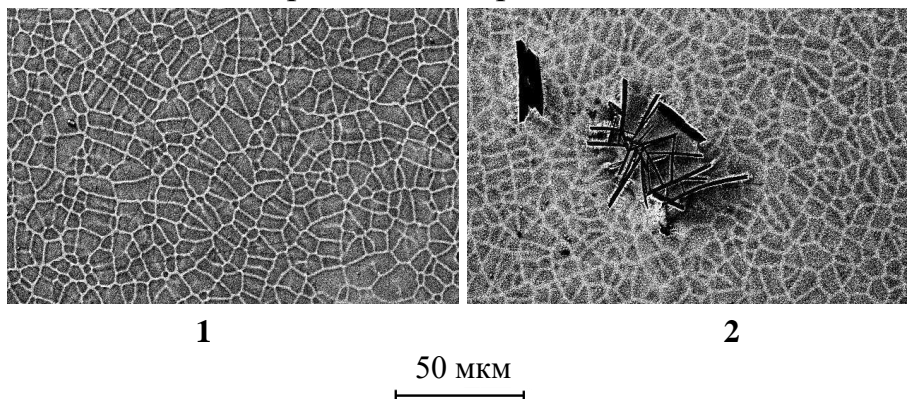


Рисунок 1 – Электронно-микроскопические снимки поверхности глазурных покрытий составов 8 (1) и 14 (2)

На снимке поверхностного слоя глазурного состава 8 наблюдается наличие равномерно распределенных кристаллов, размеры которых составляют от 10 до 40 мкм. Для образца состава 14 характерно присутствие кристаллов призматической формы с длиной около 50 мкм и шириной 20 мкм, а также кристаллов игольчатого габитуса, образующих сферолиты длиной 70 мкм и шириной 83 мкм. Это объяс-

няется повышением содержания оксида меди (II) в составе 14 до 20 масс. %, что привело к увеличению степени кристаллизации покрытия.

Кроме того, проведены исследования бактерицидной активности глазурного покрытия состава 8 в отношении штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 в лаборатории микробиологии РУП «Научно-практический центр гигиены» (г. Минск) в соответствии с ИСО 22196:2011 «Измерение антибактериальной активности поверхности пластмасс и других непористых материалов». Установлено, что глазурное покрытие состава 8 обладает сравнительно высокой антибактериальной активностью в отношении тест-штаммов *Escherichia coli* ATCC 8739 и *Staphylococcus aureus* ATCC 6538, составляющей соответственно 1,51 и 1,97.

На рис. 2 приведена кривая ДСК оптимального состава 8.

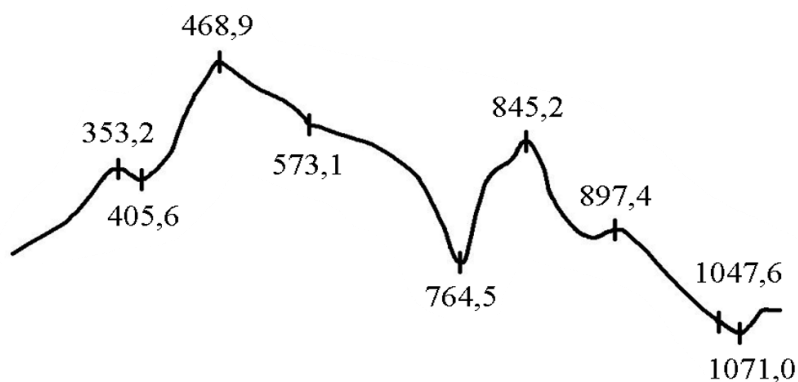


Рисунок 2 – Кривая ДСК оптимального состава 8

Экзотермический эффект при 353,2°C связан с выгоранием органической составляющей, входящей в состав продуктов пиролиза РТИ.

Эндоэффект с максимумом при 405,6°C обусловлен удалением физико-химической влаги; при 573,1°C – модификационным переходом β-кварца в α-кварц.

Эндотермический эффект при 764,5°C связан с разложением карбоната магния, входящего в состав доломита, а экзоэффект при 845,2°C – кристаллизацией анортита. При 1047,6 °C эндоэффект обусловлен разложением куприта по реакции $2\text{Cu}_2\text{O} = 4\text{Cu} + \text{O}_2$. При 1071,0°C эндотермический эффект обусловлен несколькими процессами: диссоциацией тенорита по реакции $4\text{CuO} = 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2$ и последующим плавлением смеси двух оксидов меди (CuO и Cu₂O).

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

Магистрант А.Д. Подсосонная
Науч. рук. ассистент, канд. техн. наук А.Н. Шиманская
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

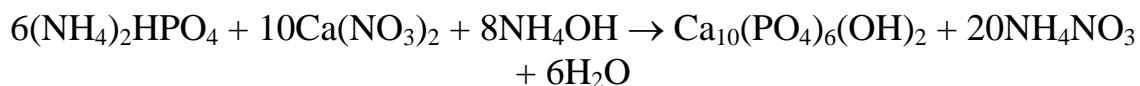
РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС КАЛЬЦИЙФОСФАТНОЙ КЕРАМИКИ, ПРИГОДНОЙ ДЛЯ 3D-ПЕЧАТИ ИЗДЕЛИЙ

Традиционные методы производства керамики, как правило, позволяют получать изделия только простой геометрической формы, а последующая механическая обработка является дорогостоящим и трудозатратным процессом, зачастую требующим использования твердосплавных и алмазных инструментов. Во многих случаях механическая обработка может составлять до 80 % от общей стоимости изготовления керамических изделий. В связи с этим с каждым годом возрастает значение аддитивных технологий, позволяющих изготавливать керамические изделия сложной формы напрямую на основе данных компьютерной модели, что обеспечивает снижение стоимости и сроков изготовления. Следует отметить, что применение 3D-печати является особенно перспективным в области получения керамических биоматериалов, поскольку позволяет изготавливать имплантаты индивидуально для каждого пациента.

В связи с этим целью работы является разработка научных основ получения пористых керамических изделий на основе фосфатов кальция с помощью аддитивных технологий.

В настоящем исследовании в качестве основного компонента керамической массы выбран гидроксипатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$. Как известно, фосфаты кальция обладают биосовместимостью, остеокондуктивностью, а также биоактивностью, что позволяет применять их в медицине для изготовления имплантатов [1].

Синтез гидроксипатита осуществлялся по реакции [2]:



NH_4OH вводился для поддержания pH – 10. 1М водный раствор соли нитрата кальция помещался в химический стакан, объемом 500 мл с мешалкой, и нагревался до температуры 60°C, после чего в него с помощью бюретки добавлялся 1М раствор диаммонийфосфата по каплям. Полученный в результате синтеза маточный раствор с осадком подвергали воздействию электромагнитного излучения СВЧ-диапазона мощностью 700 Вт в течение 30 мин, затем отфильтровы-

вали и промывали до нейтрального значения pH на фильтре, сушили при 80 °С в сушильном шкафу SNOL 58/350 (Литва).

С помощью рентгенофазового анализа установлено, что синтезированный порошок является гидроксиапатитом, который характеризуются размером частиц от 20 до 50 мкм. Наиболее распространены частицы размером 10–20 мкм.

Керамические массы, используемые для 3D-печати, должны быть хорошо усреднены, достаточно однородными с отсутствием воздушных включений, а также характеризоваться заданным дисперсным составом при равномерном распределении связующей добавки в объеме композиции; отклонение от требуемых параметров может вызвать образование дефектов и разрушение изделия при термической обработке (сушке и обжиге); не должны растекаться во время печати, то есть обеспечивать сохранение требуемой формы.

Значительное влияние на структурно-реологические свойства керамических масс оказывает влажность, поэтому в настоящей работе изучена зависимость динамической вязкости суспензии гидроксиапатита от показателя pH среды, который регулировался введением NH₄OH (рисунок 1а), а также от влажности (рисунок 1б). Значение pH контролировалось электронным pH-метром HI 8314 HANNA Instruments (Германия). Для определения динамической вязкости суспензии гидроксиапатита (ГАП) использовали вискозиметр марки VISCOMETR B-ONE PLUS LR. Измерения проводились со скоростью вращения шпинделя L4 50 об/мин, на протяжении 300 с.

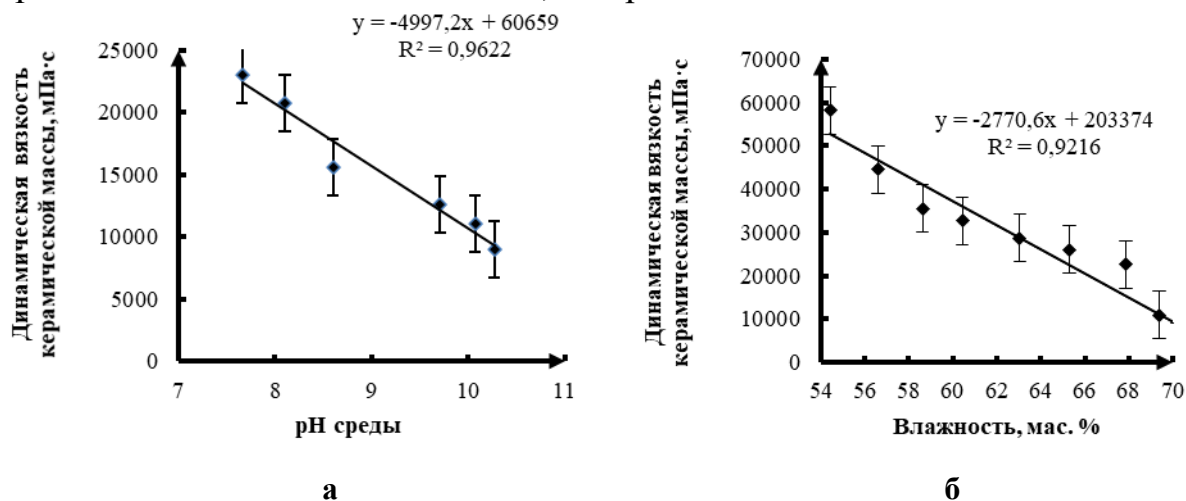


Рисунок 1 – Зависимость динамической вязкости суспензии гидроксиапатита:

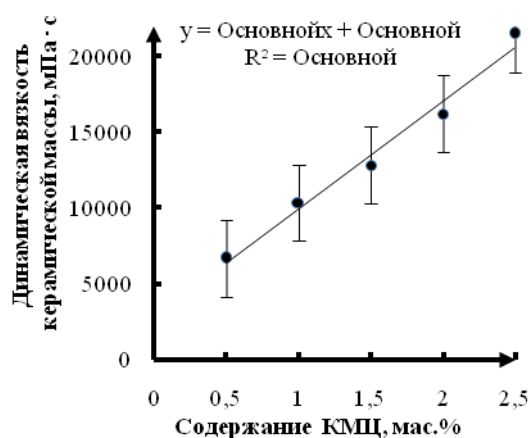
а – от влажности при pH – 8; б – от pH среды при влажности мас. 65 %

Как видно из рисунка 1, увеличение влажности и pH приводит к закономерному уменьшению значений вязкости.

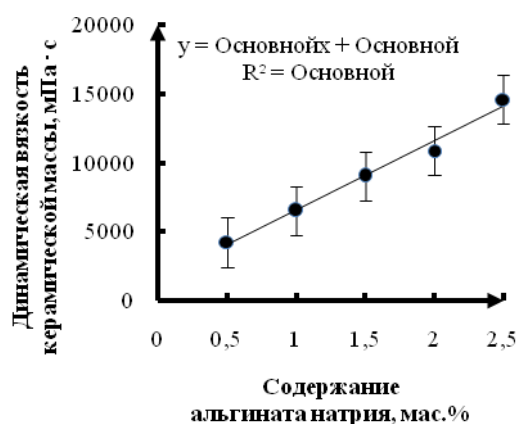
На следующем этапе для приготовления керамических масс в качестве связующих компонентов использовались карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ) и альгинат натрия.

Образцы получали путем тщательного перемешивания гидроксиапатита и связующей добавки. Содержание КМЦ и альгината натрия в массе составляло 0,5–2,5 мас. % сверх 100%. При этом влажность суспензии составляла 70 мас. % и рН – 8. После достижения однородности изучали вязкость полученной суспензии (рисунок 2).

Исходя из данных рисунка 2, можно сделать вывод, что при увеличении количества органического связующего динамическая вязкость повышается.



а



б

Рисунок – Зависимость динамической вязкости суспензии ГАП от содержания: а – КМЦ, б – альгината натрия (влажность 70 мас. %, рН – 8)

На данном этапе исследований можно сделать вывод, что суспензии гидроксиапатита влажностью 66–68 мас. %, так же, как и массы на его основе, влажностью 70 мас. %, полученные с использованием в качестве связующего альгината натрия в количестве от 2,0–2,5 мас. % сверх 100%, могут быть использованы для 3D-печати изделий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Hench, L. L. Bioceramics / L. L. Hench //Journal of the American Ceramic Society. – 1998. – Vol. 81, iss.7. – P. 1705–1728.
2. Синтез гидроксиапатита для биоактивных материалов /Н.Е. Торопков [и др.] // Новые технологии создания и применения биокерамики в восстановительной медицине: материалы IV Международной научно-практической конференции, 13–15 октября 2016 г. – Томск: Изд-во ТПУ, 2016. – С. 130–134.

Студ. А.В. Бука
Науч. рук. доц., к.т.н. Е.М. Дятлова
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ КЕРАМИЧЕСКОГО МУЛЬТИФЕРРОИКА ОРТОФЕРРИТА ВИСМУТА И ПОЛИМЕРОВ

Современный мир невозможно представить без композиционных материалов (КМ), которые находят применение в электронной технике, машиностроении и других отраслях промышленности. КМ представляют собой материалы, которые изготовлены из двух и более компонентов. Одной из ключевых особенностей композитов является нивелирование отрицательных свойств исходных компонентов с сохранением их положительных качеств.

Мультиферроики – это кристаллы, которые одновременно сочетают в себе свойства ферромагнетиков и антиферромагнетиков, сегнетоэлектриков и антисегнетоэлектриков, а также проявляют свойства сегнетоэластичности.

Сегнетоэлектричество определяется наличием спонтанной поляризации в кристалле в определенном интервале температур без приложения электрического поля. Сегнетоэлектрические домены могут быть переориентированы в присутствии напряженности электрического поля и общая поляризация кристалла возрастёт.

Ферромагнетизм – обладание намагниченностью в отсутствии внешнего магнитного поля.

Сегнетоэластичность определяется деформацией кристаллической решетки при фазовом переходе, в результате данного процесса возникают сегнетоэластичные домены [1].

Полимеры представляют собой макромолекулы, состоящие из отдельных звеньев (мономеров), соединенных между собой посредством химической или координационной связи [2].

Целью данной научно-исследовательской работы является синтез композиционных материалов на основе системы «мультиферроик-полимер» и изучение их физических, физико-химических и электрофизических характеристик во взаимосвязи с составом и технологическими параметрами.

В качестве керамической субстанции в системе «мультиферроик-полимер» выбран модифицированный ортоферрит висмута BiFeO_3 (модифицирующий ион La^{3+}), синтезированный химическим нитрат-цитратным методом (НЦМ) и ортоферрит висмута, синтезиро-

ванный методом высокотемпературного спекания (ВС), а в качестве полимерной составляющей выбран ряд часто используемых полимеров: полиэфирэфиркетон (4ПЭЭК), термо-эластопласт Б2-ИБ, полиамид-6.

Для синтеза ортоферрита висмута (НЦМ) применяли кристаллогидраты солей металлов: 5-водный нитрат висмута $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 9-водный нитрат железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, раствор нитрата модифицирующего иона – $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, в качестве восстановителя использовали лимонную кислоту, а в качестве окислителя – нитрат аммония и кислород воздуха. Синтез проводился путём смешивания растворов до образования геля, затем полученный осадок медленно обезвоживался при температуре 95°C на электрической плитке и одновременно с этим происходила экзотермическая реакция. Полученный материал измельчался в микрошаровой мельнице и спекался в электрической печи при температуре 950°C в течении 60 мин, затем повторно проводилась диспергация.

Ортоферрит висмут (ВС) получен согласно классической керамической технологии, порошки оксидов Bi_2O_3 , Fe_2O_3 и La_2O_3 подвергались совместному помолу, согласно стехиометрии соединения BiFeO_3 , в микрошаровой мельнице и обжигались в электрической печи при температуре 850°C , с выдержкой при максимальной температуре – 1 ч. Полимеры в предварительной подготовке не нуждались, так как материалы имели заданный гранулометрический состав.

Для получения композита порошки полимеров и сегнетокерамики смешивались в соотношении от 25:75 до 75:25 с шагом 25 мас. %, в агатовой ступке. В таблице 1 представлены составы композитов на основе феррита висмута, синтезированного различными методами, и полимеров.

Таблица 1 – Составы композитов на основе ортоферрита висмута и полимеров

Наименование компонентов	Номера составов и содержание компонентов, мас. %							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Ортоферрит висмута (ВС)	25	50	75	50	50	–	–	–
Ортоферрит висмута (НЦМ)	–	–	–	–	–	25	50	75
Полиамид-6	75	50	25	–	–	–	–	–
Термоэластопласт Б2-ИБ	–	–	–	50	–	–	–	–
Полиэфирэфиркетон	–	–	–	–	50	75	50	25

С помощью гидравлического пресса получены образцы в виде дисков с диаметром 12 мм и толщиной 3 мм, в качестве связки применялся поливиниловый спирт (ПВС), давление прессования составляло от 20 до 60 МПа, использовалось двухступенчатое прессования в це-

лях недопущения запрессовки воздуха. Затем образцы подвергались термической обработке в электрической печи в диапазоне температур от 220 до 400°C, термическая обработка проводилась в соответствии с температурой деструкции полимеров, определенной по кривой ДСК.

Физико-химические свойства образцов композитов: водопоглощение – от 1,15 до 12,8 %; открытая пористость – от 1,25 до 20 %; кажущаяся плотность – от 1103 до 2543 кг/м³. С увеличением количества вводимого полимера уменьшаются значения водопоглощения, открытой пористости, кажущейся плотности, ввиду того, что при термообработке полимер плавится и равномерно заполняет все поры вокруг частиц керамики, образуя прочную оболочку.

Диэлектрическая проницаемость опытных образцов находится в пределах от 5000 до 90000 и зависит от состава композита (рис. 1).

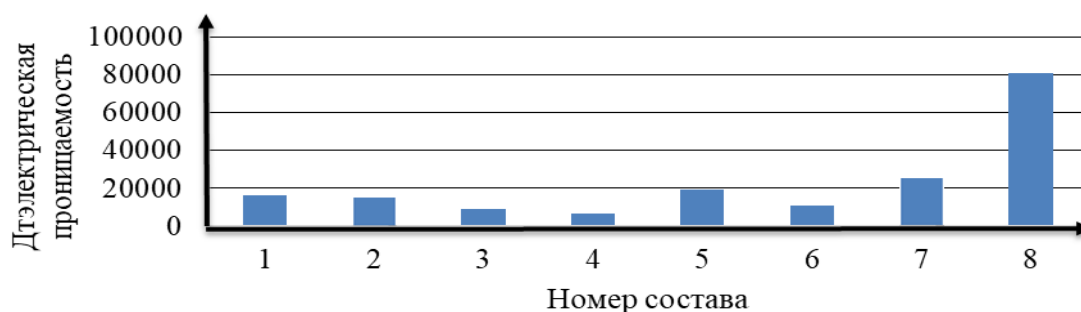


Рисунок 1 – Гистограмма зависимости диэлектрической проницаемости опытных образцов от состава композита

На данном рисунке видно, что состав 8 имеет наибольшее значение диэлектрической проницаемости, это объясняется тем, что в качестве керамической субстанции используется ортоферрит висмута (НЦМ), а в качестве полимера – 4ПЭЭК. Ортоферрит висмута (НЦМ) является нанодисперсным и обладает большей степенью тетрагональности перовскитовой структуры, чем BiFeO_3 (BC), так как метод традиционного спекания не позволяет получить частицы наноразмерного диапазона. 4ПЭЭК практически не влияет на электро-физические свойства композиции, что обусловлено структурой и природой полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мультиферроики [Электронный ресурс] / ООО «Олбест». – М.2000–2020. – Режим доступа: <https://otherreferats.allbest.ru/chemistry/007261200.html>. – Дата доступа: 27.03.2021.

2. Полимеры [Электронный ресурс] / «МПласт» – М. 2021. – Режим доступа: <https://mplast.by/encyklopedia/polimeryi/>. Дата доступа: 27.03.20

ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ТИТАНСОДЕРЖАЩИЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ КЕРАМОГРАНИТА

Применение диоксида титана в составах глазурных покрытий для керамогранита обеспечивает высокую степень глушения, а также требуемую химическую и термическую стойкость и износостойкость покрытий. Кроме того, обеспечивается уничтожение патогенных бактерий и вирусов в условиях ультрафиолетового излучения и самоочистки поверхности глазурного слоя [1].

Основной кристаллической фазой, формирующейся в процессе высокотемпературного обжига, чаще всего является рутил, сообщающий покрытиям окраску желтого цвета с различными оттенками. Вместе с тем в составах титансодержащих глазурей возможен синтез глазурей высокой белизны за счет формирования в них кристаллической фазы сфена $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$ [2–3], что явилось задачей данных исследований.

Сырьевая композиция для получения глазурей включала следующие переменные составляющие, мас. %: многокальциевую алюмоборосиликатную фритту прозрачной глазури М6 (производственный состав ОАО «Березастройматериалы») – 20,0–30,0; полевой шпат ПШС-0,02-21 – 22,5–32,5; глинозем марки – NO-105 – 7,5–15. Постоянными компонентами в композиции являлись доломит класса 4 марки А; диоксид титана технический; кварцевый песок марки ВС-050; глина огнеупорная «Гранитик-Веско», каолин марки АК Prime и волластонитовый концентрат в установленных соотношениях, суммарное количество которых составляло 13 мас. %.

Глазурная суспензия приготавливалась из высушенных до постоянной массы, не превышающей 1,5–2,0 %, сырьевых материалов методом совместного мокрого помола в шаровой мельнице типа Speedy (Италия) до остатка на сетке № 0056 (10085 отв./см²) в количестве 0,1–0,3 % с введением сверх 100 % составляющих суспензии 0,2 % триполифосфата натрия с целью повышения реологических характеристик суспензии. Влажность глазури составляла 45–50 %, рабочая плотность – 1720±20 кг/м³.

Глазурные покрытия наносились на поверхность высушенного до влагосодержания не более 0,5 % керамогранита методом полива, с сушкой при температуре 105±1°С и последующим обжигом в про-

мышленной конвейерной пламенной печи РКК 250/63 в заводских условиях ОАО «Березастройматериалы» при температуре $1200 \pm 2^\circ\text{C}$ с общей продолжительностью процесса 43 ± 2 мин.

Составы синтезируемых покрытий для синтеза глазурей представлены на рисунке.

В результате получена обширная область качественных глазурных покрытий с равномерным разливом и глушением, и отсутствием дефектов. Сформированные покрытия характеризовались преимущественно белым цветом. Присутствовали составы, имеющие желтоватую окраску. Все покрытия имели матовую фактуру поверхности.



Рисунок – Составы синтезируемых глазурных покрытий

Установлено, что цвет формирующихся покрытий определяется коэффициентом, выражаемой формулой [2]:

$$K = (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_3) / (\text{RO}(\text{CaO} + \text{MgO}) + \text{R}_2\text{O}(\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}))$$

Проведенные нами расчеты данного коэффициента позволили установить, что в синтезированных полуфриттованных покрытиях белого цвета его значения составляют 1,98–2,26, что согласуется с исследованиями, полученными в работах [2, 3]. Соотношения TiO_2/CaO

в синтезированных нами составах белого цвета составляют 0,51–0,58, что также согласуется с данными работы [3].

Значения белизны синтезированных покрытий составляют 65–70 %, показатели блеска – от 7 до 15 %. Температурный коэффициент линейного расширения в интервале 20–400°C глазурей находится в интервале $(62,9–75,2) \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$. Покрытия имеют высокую микротвердость, составляющую 7013–7783 МПа.

Все синтезированные глазурные покрытия являлись химически стойкими при воздействии раствора № 3 в течение 6 ч по ГОСТ 27180, их термостойкость составляет 180°C. Степень износостойкости – 3.

Основной кристаллической фазой глазури являются сфен $\text{CaTiO}[\text{SiO}_4]$. Присутствует также анортит $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$.

Структура синтезированных покрытий представлена кристаллами призматического габитуса с размерами от 1,0 до 10 мкм, густо и сравнительно равномерно распределенными по их поверхности. Стекловидная фаза в поверхностном слое огневого зеркала глазурного слоя составляет 16–20 %, в глубинных слоях ее количество было несколько выше и не превышает 30 %.

Дифференциально-сканирующей калориметрией установлены эндотермические эффекты, обусловленные удалением гидроксильной влаги их глинистых составляющих (495–498 °C), разложением MgCO_3 , входящего в состав доломита (749–770°C), плавлением компонентов шихты (1143–1173°C). Экзотермический эффект при 863–872°C обусловлен процессом кристаллизации.

Глазурь оптимального состава апробирована в производстве керамогранита на ОАО «Березастройматериалы» с положительным результатом, которые подтвердили их соответствие требованиям ГОСТ 6787-2001 «Плитки керамические для полов. Технические условия».

ЛИТЕРАТУРА

1. Photocatalytic disinfection using titanium dioxide: spectrum and mechanism of anti-microbial activity / Н. А. Foster [et al.] // *Applied Microbiology and Biotechnology*. – 2007. – Vol. 90, iss. 6. – P. 1847–1868.

2. Влияние некоторых компонентов на свойства титановых глазурей / П. Г. Паукш [и др.] // *Неорганические стекла, покрытия и материалы*: Сб. ст. – Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1983. – Вып. 2. – С. 163–169.

3. Бобкова, Н. М. Фазообразование в титансодержащих системах, используемых для получения глазурей / Н. М. Бобкова, Л. В. Болобан, С. А. Гайлевич // *Стекло и керамика*. – 1997. – № 1. – С. 17–19.

СТЕКЛОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЖАРОСТОЙКОЙ ПОСУДЫ

Производство жаростойкой посуды играет важную роль в народном хозяйстве, так как является неотъемлемой частью жизни людей. Сегодня изделия из термостойкого ситалла представляют собой товары массового потребления, пользуются большим спросом у потребителей. Изделия из жаропрочных ситаллов – это кастрюли, крышки, миски. Несомненным преимуществом жаропрочной ситалловой посуды является устойчивость к нагреву до высоких температур. Она идеально подходит для всех видов микроволновых печей и духовых шкафов. В ней можно готовить на газовых конфорках, подложив снизу металлический рассекатель пламени. Вся посуда легко моется, на ее гладкой поверхности не удерживаются загрязнения, она не впитывает запахи и остается гигиеничной. Ее можно мыть в посудомоечных машинах с использованием обычных моющих средств. Ежегодно технологические процессы производства жаростойкой посуды совершенствуются, ассортимент продукции постоянно обновляется и расширяется. В настоящее время в Республике Беларусь производство жаростойкой посуды не организовано. Основными поставщиками на рынок страны являются предприятия стран Европы и США. Компания Pyroflam (Франция) поставляет жаропрочную посуду из белой стеклокерамики; Vision (США) – жаропрочную посуду из прозрачного креолового (затененного) стекла; Wolomin (Польша) производит посуду из жаропрочного стекла с повышенной термической, механической и химической устойчивостью и т.д. Таким образом, разработка новых составов и технологии получения стеклокристаллических материалов для жаростойкой посуды является актуальной задачей.

На основе аналитического обзора литературы для исследования выбрана система $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{BaO}-\text{ZnO}-\text{ZrO}_2-\text{TiO}_2-\text{CeO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, что обусловлено возможностью получения стеклокристаллических материалов с низким температурным коэффициентом линейного расширения (ТКЛР). Область исследуемых составов стекол включает, мас. %: SiO_2 62–68; Li_2O 3–9; Al_2O_3 18–24; MgO 1,5; BaO 2; ZnO 2; TiO_2 2; ZrO_2 3; CeO_2 0,5. Стекла синтезированы в газопламенной печи при температуре 1500°C с выдержкой 1 ч. Температура отжига стекол составила 580°C. В зависимости от состава, наблюдалась опалесцен-

ция или полное глушение стекол. Стекла кристаллизуются в интервале температур 880–1000°C. Высокая кристаллизационная способность стекол подтверждена методом термического анализа. Изучены зависимости свойств стекол от химического состава. Температура начала размягчения стекол составляет 615–770°C; ТКЛР изменяется в пределах $(39,14–72,37) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$; плотность изменяется от 2403 до 2453 кг/м³; по химической устойчивости стекла относятся к III гидролитическому классу, микротвердость стекол изменяется от 3696 до 3921 МПа, водостойкость составила 0,22–0,45 %. Изменение структурных особенностей экспериментальных стекол изучено с использованием метода рамановской спектроскопии (рис.1).

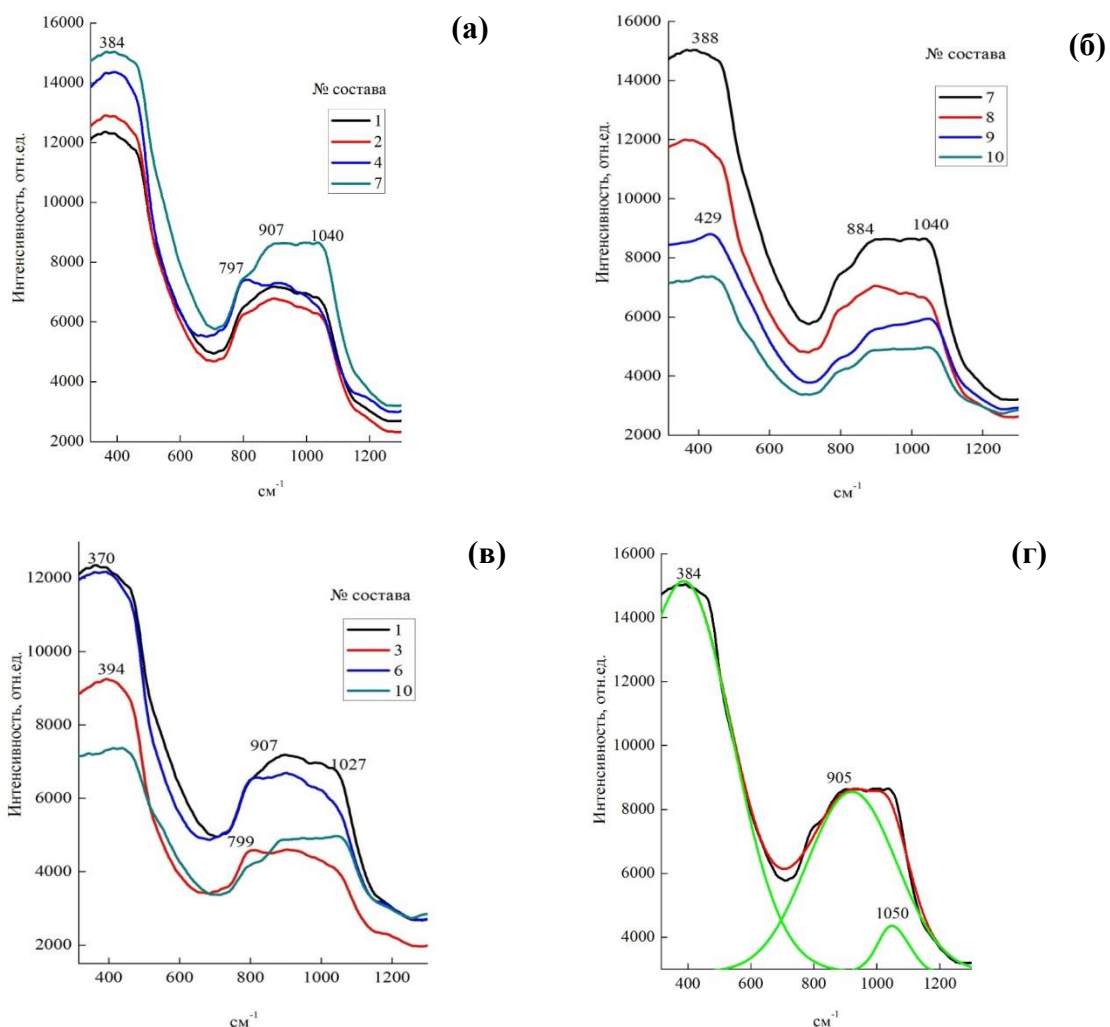


Рисунок 1 – Рамановские спектры стекол (а–в) и разложение на гауссовы компоненты спектра стекла № 7 (г)

Анализ структуры стекол № 1, 2, 4 и 7 (рис.1, а), для которых характерно повышение содержания Al₂O₃ от 18 до 24 мас.% позволило выделить три основные полосы при 384, 905 и 1050 см⁻¹ в соответ-

ствии с разложением состава № 7 на гауссовы компоненты (рис. 1, г). Однако, для ряда составов четко выражена полоса и при 797 см^{-1} . Полоса рассеивания при 1050 см^{-1} может отвечать колебаниям Si–O–Si в слоистой структуре (группы дисиликатного типа), а при 907 см^{-1} – Si–O–Si в цепочно-ленточной структуре (группы метасиликатного типа). Полоса рассеивания при 979 см^{-1} отвечает группам $[\text{AlO}_4]$. Полоса при 384 см^{-1} может быть отнесена к колебаниям связей Li–O или групп $[\text{AlO}_6]$, что хорошо согласуется с полосами, характерными для литиевых алюмосиликатов и корунда в базе данных рамановских спектров. Для составов стекол № 7, 8, 9, 10 (рис 1, б), для которых характерно повышение содержания Li_2O от 3 до 9 мас.% наблюдаются полосы, обусловленные колебаниями Si–O–Si в слоистой структуре (группы дисиликатного типа) при 1040 см^{-1} и островной группы $[\text{SiO}_4]$ при 884 см^{-1} . Нечеткая полоса при 790 см^{-1} , характерной для групп $[\text{AlO}_4]$. Полоса рассеивания при 388 см^{-1} смещается до 429 см^{-1} и обуславливает наличие групп $[\text{AlO}_6]$. С повышением содержания оксида кремния (рис. 1, в) наблюдается изменение структуры, обусловленной переходом от островных групп $[\text{SiO}_4]$ для состава 10 (содержание SiO_2 62 мас. %) до слоистой структуры (содержание SiO_2 68 мас.%).

Синтезированные стекла подвергнуты двухступенчатой термообработке. Нагрев исходного стекла производился со скоростью $300^\circ\text{C}/\text{ч}$ до температуры 580°C и выдержкой 6 ч при данной температуре, далее нагрев до температуры 880°C с выдержкой 4 ч и затем инерционное охлаждение в печи. В результате термообработки получены ситаллы белого цвета с различными оттенками и различной структурой. ТКЛР стеклокристаллических материалов изменяется $(15,6\text{--}23,6)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$; плотность стеклокристаллических материалов изменяется от 2278 до $2474\text{ кг}/\text{м}^3$.

Фазовый состав закристаллизованного стекла оптимального состава представлен кристаллической фазой β -сподумена ($\text{Li}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_6$), без присутствия примесных фаз, что подтверждается рамановской спектроскопией. Стекло-кристаллический материал данного состава характеризуется ТКЛР равным $15,6\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$.

По комплексу полученных свойств разработанные материалы могут быть рекомендованы для производства жаростойкой посуды.