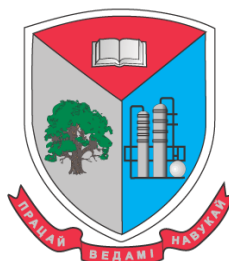


МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ  
Учреждение образования  
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ  
УНИВЕРСИТЕТ»



**65-я НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ  
КОНФЕРЕНЦИЯ СТУДЕНТОВ  
И МАГИСТРАНТОВ**

21–26 апреля 2014 г.

СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ

В 3-х частях

Часть 2

Минск 2014

УДК 005.745:378.66(063)(476)

ББК 66.75

Ш52

**65-я научно-техническая конференция студентов и магистрантов:** сб. науч. работ : в 3-х ч. – Минск : БГТУ, 2014. – Ч. 2. – 492 с.

ISBN 978-985-530-378-8

ISBN 978-985-530-380-1 (Ч. 2)

Сборник научных работ студентов и магистрантов университета составлен по итогам 65-й студенческой научно-технической конференции Белорусского государственного технологического университета, проведенной с 21 по 26 апреля 2014 г. На конференции было заслушано 1530 доклада, лучшие из них представлены в данном сборнике. Материалы содержат результаты научных исследований студентов, посвященные актуальным вопросам лесоводства, лесостроительства, лесозащиты, технологии и техники лесной промышленности, химической технологии и техники, неорганических веществ, вяжущих материалов, технологии стекла и керамики, технологии электрохимических производств, экологии, синтеза новых органических и неорганических материалов, экономики, издательского дела и полиграфии, информационных технологий. Также представлены доклады, посвященные энергосбережению, безопасности технологических процессов и производств, контролю качества и безопасности веществ, материалов и изделий.

Сборник предназначен для использования специалистами соответствующих отраслей народного хозяйства, научными работниками и преподавателями, а также студентами и аспирантами.

Рецензенты:

декан факультета ХТиТ

Ю.А. Климош

декан факультета ТОВ

Ю.С. Радченко

Редакционная коллегия:

профессор кафедры ТНСиППМ, д-р техн. наук

Э.Т. Крутько

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

И.А. Левицкий

д-р техн. наук, зав. кафедрой ХПД

Н.В. Черная

доцент, канд. физ.-мат. наук, зав. кафедрой ФХМСП

С.С. Ветохин

доцент, канд. биол. наук, зав. кафедрой БТиБЭ

В.Н. Леонтьев

ассистент кафедры БТиБЭ,

канд. техн. наук

М. В. Рымовская

доцент кафедры промышленной экологии,

канд. техн. наук

О.С. Залыгина

доцент, зав. кафедрой Х,ТЭПиМЭТ, канд. хим. наук

А.А. Черник

ISBN 978-985-530-378-8

© УО «Белорусский государственный

ISBN 978-985-530-380-1 (Ч. 2)

технологический университет», 2014

## ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

- Дормешкин О.Б. – проректор по научной работе, председатель;
- Касперович С.А. – проректор по учебной работе, зам. председателя;
- Насонов М.Д. – начальник учебного отдела;
- Черник Е.О. – зав. сектором ИВОНД;
- Левитская А.А. – инж. сектора ИВОНД;
- Шиман Д.В. – ответственный за НИРС факультета ЛХ, канд. с/х. наук, доцент кафедры лесоводства;
- Симанович В.А. – ответственный за НИРС факультета ТТЛП, канд. техн. наук, доцент кафедры лесных машин и технологии лесозаготовок;
- Рымовская М.В. – ответственная за НИРС факультета ТОВ, канд. техн. наук, ассист. кафедры биотехнологии и биоэкологии;
- Залыгина О.С. – ответственная за НИРС факультета ХТиТ, канд. техн. наук, доцент кафедры промышленной экологии;
- Шишло С.В. – ответственный за НИРС факультета ИЭ, канд. эконом. наук, ст. преп. кафедры экономической теории и маркетинга;
- Медяк Д.М. – ответственная за НИРС факультета ИДиП, канд. техн. наук, доцент кафедры полиграфических производств;
- Подручный М.В. – ответственный за НИРС кафедры философии и права, ассистент;
- Крючек П.С. – ответственный за НИРС кафедры истории Беларуси и политологии, канд. истор. наук, доцент.

**Секция  
ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ  
ВЕЩЕСТВ**

УДК 620.179

Студ. А. С. Семеньков

Науч. рук. доц. Н. И. Заяц

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

### **КАЛИБРОВКА РЕНГЕНОВСКОГО ТОМОГРАФА**

Самой инновационной методикой лучевой диагностики 21 века явилось создание и активное внедрение в амбулаторную практику трехмерных дентальных компьютерных томографов. Дентальная или челюстно-лицевая объемная томография – 3D компьютерная томография, позволяет получать цифровое увеличенное и высококачественное рентгеновское изображение зубочелюстной системы и челюстно-лицевой области в трех взаимноперпендикулярных плоскостях (фронтальной, сагиттальной и аксиальной) с соблюдением норм радиационной безопасности для пациентов, медицинского персонала и населения.

В настоящее время под термином челюстно-лицевой компьютерной томографии все чаще подразумевают томографию с использованием конусно-лучевого метода. Конусно-лучевая компьютерная томография (КЛКТ) стала доступна в Европе с 1999 года, в странах СНГ с 2004 года и на данный момент получила широкое распространение из-за ряда преимуществ по сравнению со спиральной компьютерной томографией при исследовании челюстно-лицевой области.

Сканирование конусным лучом – идеальный метод получения изображений именно челюстно-лицевой области, так как в этом методе применяется луч пирамидальной формы для сканирования всей исследуемой области за один проход полукруглой формы, в отличие от медицинской компьютерной томографии, где используется получение большого количества осевых срезов за большое количество проходов по полному кругу. Объемные изображения объединяются компьютерными программными средствами в одно цилиндрическое изображение для просмотра. В ходе сканирования каждое изображение формируется с помощью короткого рентгеновского импульса, а не непрерывного облучения. Полное время сканирования для одной объемной области составляет 18–26 с, но фактическое время экспозиции составляет всего 3 с.

К достоинствам метода относятся: высокая разрешающая способность томографа, относительно низкая лучевая нагрузка на пациента и сравнительно более низкая стоимость исследования.

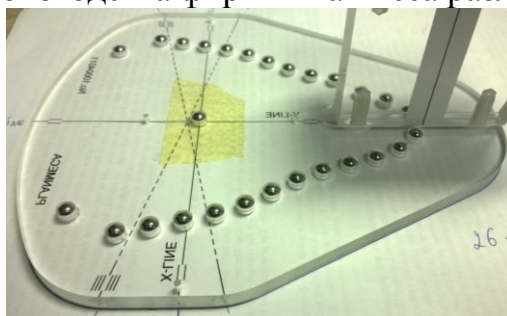
В настоящее время контроль эксплуатационных характеристик томографа осуществляется по его техническим параметрам, касающимся в первую очередь радиационной безопасности населения. К таким параметрам относятся: время экспозиции, напряжение и ток рентгеновской трубки. Поскольку томографы используются при выполнении рутинных рентгенологических исследований: ортопантограмм

первичным пациентам, а также при планировании хирургического, ортопедического и ортодонтического лечения, радиовизиографического контроля качества эндодонтии, телерентгенограмм для выполнения цефалометрического анализа, необходимо высокое качество получаемого изображения с высокой точностью геометрических размеров.

Возникает потребность в уточнении правильности проецирования и отклонения полученного изображения от реального физического образца, которое вызвано в первую очередь несовершенством механизма пространственного перемещения системы рентгеновская трубка – датчик относительно пациента (виртуальной точки вращения). Усложнение данной системы, а соответственно и механизма, в первую очередь обусловлено уменьшением лучевой нагрузки на пациента, расширением возможности самого аппарата.

Для оценки возможных геометрических искажений полученного изображения необходимо проводить калибровку. Для ее проведения необходим стандартизированный образец, который не будет рентгеноконтрастным при его засвечивании, будет хранить и передавать единицу величины, со временем не будет изменять своих геометрических параметров и не приведет к порче дорогостоящего рентгенографического оборудования.

Для данных целей был разработан эталон, представляющий собой пластину из органического стекла с вмонтированными в нее металлическими шариками с заведомо известными расстоянием между их центрами (рисунок 1). Линия расположения этих шариков повторяет усредненное расположение зубов верхней челюсти человека. Эталон изготовлен для аппарата производства фирмы Planmeca различных серий.



**Рисунок 1 – Стандартный образец для калибровки**

Расстояние между центрами двух ближайших шариков равно 10 мм. При просвечивании данного образца получаем развернутую панораму, представляющую собой линейную последовательность шариков на одной прямой, с расстоянием между ними, которое должно составлять 10 мм (рисунок 2). С использованием стандартного образца была проведена калибровка томографа Planmeca ProMax 3D.

Расстояние между центрами определяли с использованием штангенциркуля с погрешностью 0,01 мм.

Результаты калибровки представлены в таблице 1.

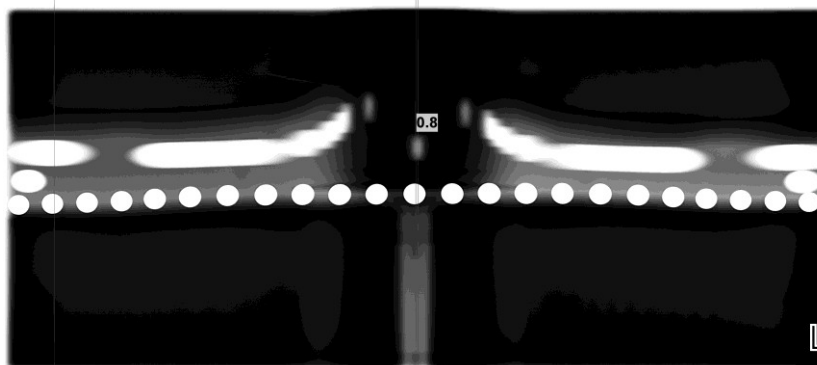


Рисунок 2 – Рентгенограмма стандартного образца

Таблица 1 – Результаты калибровки томографа

Номер точки	Расстояние, мм		Среднее арифметическое, мм	Отклонение, мм	Отклонение, %
1	10,10	9,97	10,04	0,04	0,4
2	9,97	10,03	10,00	0	0
3	10,12	10,02	10,07	0,07	0,7
4	10,04	10,02	10,03	0,03	0,3
5	10,11	9,98	10,05	0,05	0,5
6	10,04	10,15	10,09	0,09	0,9
7	10,19	10,05	10,12	0,12	1,2
8	10,08	10,04	10,06	0,06	0,6
9	10,24	10,15	10,19	0,19	1,9
10	9,98	10,04	10,01	0,01	0,1

Расчеты неопределенности калибровки показали, что расширенная неопределенность не превышает 4 %.

Таким образом, разработанная методика позволяет проводить калибровку рентгеновского томографа с высокой точностью.

УДК 633.88:547.814

Студ. С. Н. Шемет, Е. В. Мороз, Н. В. Брушко

Науч. рук. доц. О. В. Стасевич

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

### **ПРИМЕНЕНИЕ ГЕЛЬ-ХРОМАТОГРАФИИ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ФЕРУЛОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛА**

Феруловая кислота (ФК) относится к классу природных фенольных соединений. Она содержится в виде соолигомеров, образуя простые и сложные эфирные связи с лигнинами и полисахаридами (чаще всего – с арабинозой) в различных растениях. Феруловая кислота обладает ярко выраженными антиоксидантными свойствами, проявляет

антимикробное и консервирующее действие, вследствие чего представляет значительный интерес для использования в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности [1]. Ранее было показано, что максимальное содержание ФК среди растений, культивируемых в РБ, обнаружено в кожуре корнеплодов свеклы (391,96 мг /100 г сухого материала) [2].

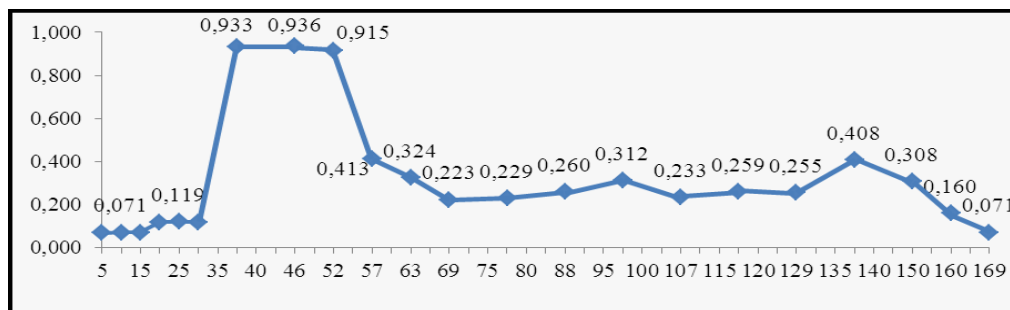
Целью данного исследования является выделение ФК из кожуры корнеплода свеклы посредством применения методов экстракции и препаративной гель-хроматографии.

В качестве объектов исследования использовали сорта свеклы белорусской селекции «Веста» и «Гаспадыня» урожая 2013 г., выращенные в РУП «Институт овощеводства» с содержанием ФК 374,88 мг /100 г сухого материала и 391,96 мг /100 г сухого материала соответственно. Для извлечения ФК предварительно высушенный измельченный материал подвергали гидролизу обработкой 4М раствором NaOH в течение 24 ч при комнатной температуре для разрушения сложноэфирных связей. Далее проводили кислотный гидролиз (4М HCl, pH= 2) в течение 3 ч для разрушения простых эфирных связей, полученный гидролизат (pH=4) подвергали экстракции этилацетатом при тех же условиях. Все образцы упаривали при пониженном давлении и температуре, не превышающей 60°C во избежание разложения ФК.

Для получения обогащенной фракции феруловой кислоты экстракт подвергали разделению при помощи препаративной гель-хроматографии. В качестве неподвижной фазы был выбран сорбент Sephadex-LH20, являющийся декстрановым эпоксимодифицированным полимером. Преимуществами Sephadex-LH20 по сравнению с другими сорбентами являются его универсальность при разделении различных классов соединений растительного происхождения и высокая стабильность в кислых и щелочных средах. Перед вводом пробы в колонку высушенный экстракт растворяли в 2 см<sup>3</sup> 50%-ного водного этанола. В качестве элюентов использовали дистиллированную воду и 50%-ный водный этанол. Анализ собранных фракций проводили на фотоколориметре КФК 3-01-30МЗ, фиксируя оптическую плотность растворов при длине волны 320 нм. По результатам анализа был построен профиль элюции. Фракции, соответствующие пикам на профиле элюции, анализировали с помощью метода ТСХ на пластинах Kieselgel 60 F254 (США). В качестве подвижной фазы использовали элюирующую систему вода : пропанол-2 : 25%-ный водный раствор аммиака (1 : 8 : 1). Детектирование осуществляли в УФ-свете при 254 и 365 нм, а также пластины проявляли в парах йода. Феруловую кислоту в экстракте и фракциях идентифицировали по показателю  $R_f = 0,5$ , значение которого совпадало со значением  $R_f$  стан-



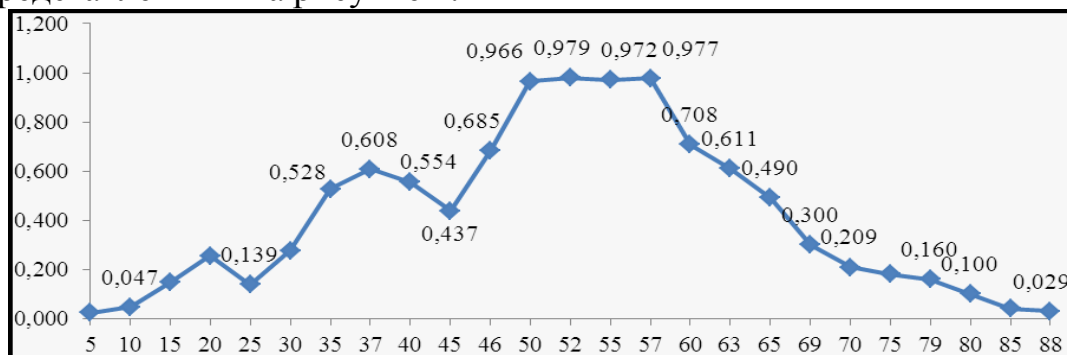
дартного образца феруловой кислоты (Sigma, США). В результате разделения экстракта, содержащего ФК, с применением дистиллированной воды был получен профиль элюции, представленный на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Профиль элюции на геле Sephadex-LH20 при использовании в качестве подвижной фазы дистиллированной воды**

Как видно из рисунка, экстракт разделялся, однако феруловая кислота в полученных фракциях методом ТСХ не была обнаружена, это может быть связано с ее плохой растворимостью в воде, что повлекло за собой кристаллизацию ФК при введении ее в колонку.

Поскольку хроматографирование дистиллированной водой оказалось неэффективным, в качестве подвижной фазы использовали 50%-ный водный этанол. В результате был построен профиль элюции, представленный на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Профиль элюции на геле Sephadex-LH20 при использовании в качестве подвижной фазы 50%-ного водного этанола**

Фракции, соответствующие пикам профиля элюции, подвергали ТСХ-анализу для обнаружения ФК. В результате было выявлено, что фракции, содержащие ФК, выходили из колонки при элюировании 50%-ным водным этанолом объемом 50–60 см<sup>3</sup>. Выход фракции, содержащей ФК, по отношению к введенному экстракту составил 18,34 %, а по отношению к сухому растительному сырью – 0,49 %.

Таким образом, было определено, что при выделении ФК посредством разделения экстракта из кожуры свеклы с использованием гель-хроматографии (в качестве неподвижной фазы выступал сорбент

Sephadex-LH20) наиболее оптимально применение в качестве подвижной фазы 50%-ного водного этанола.

*Работа выполнена при поддержке БРФФИ (договор № Б13 М-112)*

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Preparation of ferulic acid from agricultural wastes: it's improved extraction and purification/ A.Tilay [et al.] // The Journal of Agricultural and food chemistry. – 2008. – Vol. 56. – P. 7644–7648.

2 Количественное определение феруловой кислоты в растительных объектах / О. В. Стасевич, Е. С. Лихтарович// Тезисы докладов VIII Всероссийской научной конференции «Химия и технология растительных веществ», Сыктывкар-Калининград, 7–10 октября 2013 г. – Сыктывкар-Калининград, 2013. – С. 206.

УДК 005:658.56

Студ. Я. А. Позняк

Науч. рук. ассист. Е. Н. Зеленкова

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

#### **АКТУАЛИЗАЦИЯ МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ РЕЗУЛЬТАТИВНОСТИ ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ СИСТЕМЫ МЕНЕДЖМЕНТА КАЧЕСТВА НА СООО «АКВАТРАЙПЛ»**

Одним из основных инструментов совершенствования деятельности организации в области качества, согласно стандарту СТБ ISO 9001-2009, является измерение результативности действующей системы менеджмента качества (СМК). В частности, в пункте 8.4 данного стандарта установлено требование: «Организация должна определять, собирать и анализировать соответствующие данные, чтобы продемонстрировать пригодность и результативность системы менеджмента качества, а также оценить, где можно проводить постоянное повышение результативности системы менеджмента качества» [1]. Результативность же означает степень реализации запланированной деятельности и достижения запланированных результатов [2].

Следует отметить, что методы определения результативности в СТБ ISO 9001-2009 не регламентируются, поэтому каждое предприятие сталкивается с проблемой выбора своего механизма определения эффективности СМК. Процедура оценки результативности функционирования СМК СООО «АкваТрайпл» представлена в описании процесса ОП-8.4-2011 «Анализ данных СМК и улучшение». Она заключается в ежегодном составлении отчета-анализа на основе данных, предоставляемых подразделениями предприятия, а также оценке степени достижения целей в области качества предприятия. Практика существующей оценки показала, что данная процедура имеет ряд недостатков: трудоемкость,

непрозрачность, трудность в прослеживании динамики результативности СМК, отсутствие итоговой границы успешности СМК.

В связи с этим целью настоящей работы была актуализация методики оценки результативности функционирования СМК на СООО «АкваТрайпл». Для достижения данной цели была предложена методика, основанная на оценке результативности процессов СМК, функционирующих на предприятии, с последующим определением комплексного показателя результативности функционирования СМК.

Результативность каждого процесса оценивается по отдельным показателям, которые определяет Совет по качеству СООО «АкваТрайпл». Каждый показатель имеет свой коэффициент весомости, устанавливаемый экспертным методом ранжирования. Результативность процессов СМК рассчитывается по формуле:

$$R_i = \sum_j k_j \cdot A_j, \quad (1)$$

где  $R_i$  – результативность  $i$ -ого процесса СМК;  $k_j$  – коэффициент весомости  $j$ -ого показателя результативности  $i$ -ого процесса;  $A_j$  – оценка  $j$ -ого показателя результативности  $i$ -ого процесса СМК, %;  $n$  – число показателей результативности  $i$ -ого процесса СМК.

Затем Совет по качеству экспертным методом устанавливает коэффициенты весомости процессов СМК. Результативность функционирования СМК рассчитывается по формуле:

$$R_{смк} = \sum_i K_i \cdot R_i, \quad (2)$$

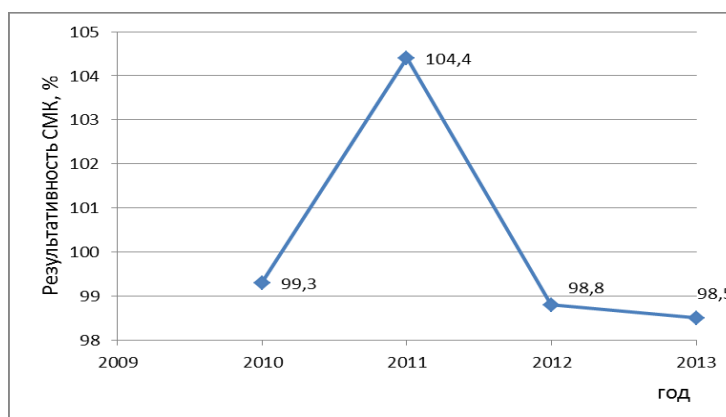
где  $R_{смк}$  – результативность функционирования СМК;  $K_i$  – коэффициент весомости  $i$ -ого процесса СМК;  $R_i$  – результативность  $i$ -ого процесса СМК.

По разработанной методике на основании отчетов подразделений о функционировании процессов была рассчитана результативность функционирования СМК с 2010 по 2013 гг. Результаты расчета результативности процессов представлены в таблице. Результативность функционирования СМК на СООО «АкваТрайпл» представлена на рисунке.

Проанализировав представленные данные, можно сделать вывод о том, что в период с 2010 по 2013 гг. результативность функционирования СМК СООО «АкваТрайпл» находилась на высоком уровне. Однако можно наблюдать небольшой спад результативности в период 2011-2013 годов. В связи с этим руководству организации необходимо обратить внимание на разработку предупреждающих действий для поддержания достигнутых результатов и дальнейшего совершенствования СМК.

**Таблица – Результативность процессов СМК СООО «АкваТрайпл»**

Наименование процесса СМК	Коэффициент весомости процесса СМК	Результативность процесса СМК, %			
		2013 г.	2012 г.	2011 г.	2010 г.
Подготовка и обучение персонала	0,07	78,16	90,8	99,7	98,9
Санитарно-гигиеническое обеспечение	0,14	99,43	99,8	99,5	99,6
Маркетинг и реклама	0,03	102,3	102,4	107,5	106,5
Разработка и постановка продукции на производство	0,08	107,1	103,4	164,8	100
Закупка	0,1	100	100	99,4	100
Производство	0,2	98,4	97,2	97,1	98,6
Сохранение соответствия	0,17	99,9	99,9	99,9	99,9
Лабораторный контроль	0,21	99,9	99,9	99,5	98,9



**Рисунок – Результативность функционирования СМК на СООО «АкваТрайпл»**

Таким образом, была актуализирована методика оценки результативности функционирования СМК, которая может быть использована для эффективного анализа данных и улучшения СМК на СООО «АкваТрайпл».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Системы менеджмента качества. Требования: СТБ ISO 9001-2009. – Введ. 01.06.2009. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2009. – 44 с.

2 Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь: СТБ ИСО 9000-2006. – Введ. 01.05.2007. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2007. – 32 с.

**ПРИМЕНЕНИЕ ДЕСКРИПТОРНО-ПРОФИЛЬНОГО  
МЕТОДА ПРИ РАЗРАБОТКЕ НОВОГО ВИДА КОНФЕТ  
С УЛУЧШЕННЫМИ ПОТРЕБИТЕЛЬСКИМИ  
ХАРАКТЕРИСТИКАМИ**

На сегодняшний день для предприятий кондитерской отрасли Беларуси наблюдается отрицательное сальдо внешнеторговой деятельности. С целью решения данной проблемы была разработана Программа развития организаций кондитерской отрасли Республики Беларусь на 2011-2015 г. Данная программа предусматривает увеличение объемов экспорта и сокращение импорта. Перед СОАО «Коммунарка», как ведущим производителем кондитерских изделий, были поставлены задачи по организации производства новых видов кондитерских изделий, созданию аналогов тех, которые сегодня активно завозятся из-за рубежа и пользуются повышенным спросом у населения.

Поскольку на рынке наблюдается интерес потребителей к комбинированным кондитерским изделиям, то актуально разработать новый вид конфет глазированных с комбинированным корпусом, отвечающих ожиданиям потребителей.

Чтобы выяснить предпочтения потребителей относительно нового вида конфет, использовался дескрипторно-профильный метод дегустационного анализа. Данный метод очень нагляден и прост, позволяет увидеть недостатки продуктов в комплексе и выявить пути достижения нужных органолептических свойств продукта; удобен для оценки качества продуктов со сложной характеристикой признаков; его можно применять для характеристики профилей отдельных показателей качества продуктов: внешнего вида, запаха, вкуса или консистенции.

Исходя из вышеперечисленного, целью данной работы является применение дескрипторно-профильного метода при разработке нового вида конфет с улучшенными потребительскими характеристиками.

Для достижения данной цели были поставлены следующие задачи:

- 1) составить панель дескрипторов для таких показателей качества конфет глазированных, как запах, вкус и консистенция;
- 2) провести маркетинговые исследования среди целевой группы потребителей;

3) на основе проведенных маркетинговых исследований построить «идеальные» профили запаха, вкуса, консистенции данных конфет;

4) изготовить опытные образцы конфет;

5) оценить органолептические характеристики опытных образцов.

С целью решения поставленных задач была выбрана целевая группа потребителей: лица средней покупательской способности возрастом от 10 до 60 лет. Также в исследованиях приняла участие дегустационная комиссия СОАО «Коммунарка», в составе 5-ти человек.

Для построения «идеальных» профилей запаха, вкуса, консистенции конфет глазированных с комбинированным корпусом авторами была разработана панель дескрипторов, представленная в таблице. Экспертным методом из данной панели были выбраны наиболее значимые дескрипторы, которые в дальнейшем использовались для построения профилей (выделены в таблице жирным шрифтом).

**Таблица – Панель дескрипторов конфет глазированных с комбинированным корпусом**

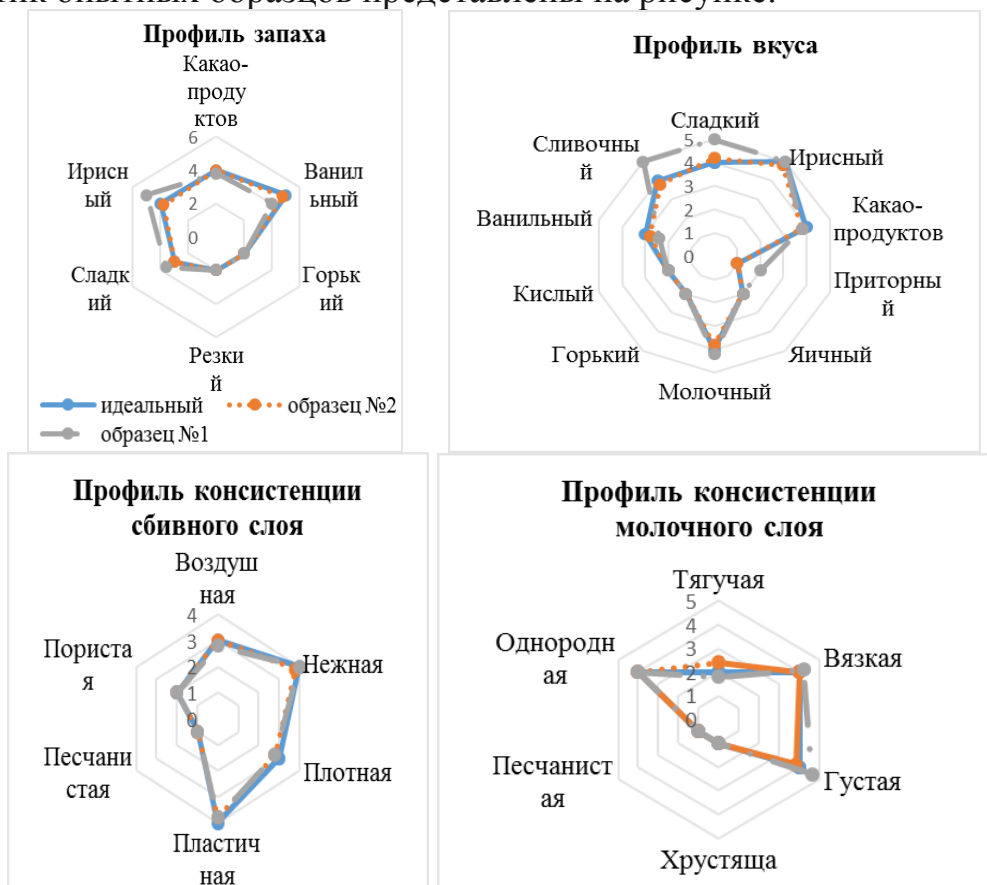
Запах	Вкус	Консистенция	
		сбивного слоя	молочного слоя
<b>Какао-продуктов</b>	<b>Сладкий</b>	<b>Воздушная</b>	<b>Тягучая</b>
<b>Ванильный</b>	Сгущенного молока	<b>Нежная</b>	<b>Вязкая</b>
Яичный	<b>Ирисный</b>	Мягкая	<b>Густая</b>
Карамельный	Карамельный	Упругая	Жидкая
<b>Горький</b>	<b>Какао-продуктов</b>	<b>Плотная</b>	Твердая
<b>Резкий</b>	<b>Приторный</b>	<b>Пластичная</b>	<b>Хрустящая</b>
Прогорклый	<b>Яичный</b>	Эластичная	<b>Песчанистая</b>
<b>Сладкий</b>	<b>Молочный</b>	Сухая	Липкая
<b>Ирисный</b>	<b>Горький</b>	<b>Песчанистая</b>	Мажущаяся
Молочный	<b>Кислый</b>	<b>Пористая</b>	<b>Однородная</b>
	<b>Ванильный</b>	Мучнистая	Сухая
	Соленый	Хрустящая	Мучнистая
	<b>Сливочный</b>	Влажная	Пастообразная
	Жирный		
	Растительного масла		
	Молочно-сливочный		
	Крем-брюле		

Интенсивность каждого дескриптора определяли с помощью 5-балловой шкалы: 1 – признак отсутствует; 2 – слабая интенсивность; 3 – умеренная интенсивность; 4 – сильная; 5 – очень сильная интенсивность.

Основываясь на ожиданиях и предпочтениях целевой группы потребителей, созданы «идеальные» профили запаха, вкуса, консистенций конфет, с учетом которых были изготовлены опытные образцы. Образец №1 представляет собой комбинированный двухслойный корпус конфет: первый слой сбивной, второй слой тоффи (молочная масса). Обра-

зец №2 – это комбинированный трехслойный корпус: первый и третий слои сбивные, второй слой тоффи.

Результаты оценки целевой группой потребителей и дегустационной комиссией СОАО «Коммунарка» органолептических характеристик опытных образцов представлены на рисунке.



**Рисунок – Результаты оценки органолептических характеристик опытных образцов конфет**

Из рисунка видно, что наиболее близки к «идеальным» профили образца №2, его целесообразно поставить на производство.

В результате проведения исследования можно сделать вывод, что дескрипторно-профильный метод дегустационного анализа позволил выявить предпочтения потребителей относительно нового вида конфет в виде «идеальных» профилей запаха, вкуса, консистенции. С помощью данного метода были оценены органолептические характеристики опытных образцов и выбрана наиболее оптимальная рецептура. Таким образом, дескрипторно-профильный метод позволил разработать новый вид конфет, который будет пользоваться спросом у потребителей.

## **РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОСТИ ВОДЫ В МЯСНЫХ ПРОДУКТАХ**

Активность воды является одним из наиболее важных факторов, определяющих качество и безопасность потребляемых продуктов, поскольку отражает протекающие процессы порчи. Активность воды, а не содержание воды, определяет нижний предел имеющейся влаги, доступной для роста микроорганизмов. Кроме влияния на микробную порчу продуктов, активность воды может играть существенную роль при определении активности ферментов и витаминов пищи, а также оказывать решающее влияние на цвет, вкус и аромат (запах) [1].

В нашей стране для характеристики содержания воды в пищевых продуктах используется единственный показатель – это «массовая доля влаги», или влажность продукта. Этот количественный показатель не отражает всего комплекса взаимодействий, которые присутствуют в пищевом продукте и участником которых является вода, тогда как показатель «активность воды» является основным критерием и широко применяется во всем мире, как для прогнозирования технологических свойств продуктов, так и является мощным инструментом регулирования качества пищевого продукта и сроков его хранения. Определение активности воды сегодня является международным требованием, так как включено в систему стандартов ISO 9000, а также используется при анализе рисков по критическим контрольным точкам (ХАССП). Рекомендации по определению активности воды указаны в международном стандарте ISO 21087:2004 [2]. В Республике Беларусь определение данного показателя предусмотрено при установлении сроков годности продукции [3].

Таким образом, определение активности воды имеет важнейшее теоретическое и прикладное значение, так как играет существенную роль при разработке и обосновании инновационных технологий продукции, прогнозировании и определении сроков годности. Поэтому цель данной работы – разработка методики определения активности воды в мясных продуктах.

Объектом исследования была свежемороженая мясная продукция ОАО «Бобруйский мясокомбинат»: колбаса вареная «Вкусная Гранд» высшего сорта, сосиски варенные мясные «Молочные люкс» высшего сорта, продукт из свинины «Грудинка Польская».

Отбор образцов мясной продукции осуществлялся со складских помещений ОАО «Бобруйский мясокомбинат» в марте 2014 г. согласно СТБ 1036 [4]. Экспериментальные исследования выполнялись в ак-



кредитованной производственной лаборатории ОАО «Бобруйский мясокомбинат» и в научно-исследовательской лаборатории кафедры физико-химических методов сертификации продукции БГТУ.

В отобранных образцах мясной продукции измеряли активность воды на приборе «Rorometer RM-10». Исследуемые образцы отрезали по размеру пластиковой емкости с высотой не более 2/3. Пробы в открытой пластиковой ёмкости выдерживали в измерительной ячейке прибора 2–3 мин., после чего проводили измерение в трёхкратной повторности. Для каждого измерения одного и того же объекта исследования готовили отдельные пробы. Кроме этого, определяли количество мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов по ГОСТ 10444.15–94 [5], количество бактерий группы кишечных палочек в 1 г продукта – по ГОСТ 30518–97 [6], присутствие патогенных микроорганизмов, в том числе микроорганизмов рода *Salmonella* в 25 г продукта – по ГОСТ 30519–97 [7], сульфитредуцирующие клостридии в 0,1 г продукта – по ГОСТ 9958–81 п.4.6, *S.aureus* в 1 г продукта – по ГОСТ 9958–81 п.4.5 [8].

Результаты активности воды и микробиологических исследований мясных продуктов приведены в таблицах 1, 2.

**Таблица 1 – Активность воды мясных продуктов**

№ опыта	Сосиски варенные мясные «Молочные люкс»	Продукт из свинины «Грудинка Польская»	Колбаса вареная «Вкусная Гранд»
1	0,731±0,009	0,687±0,007	0,751±0,008
2	0,757±0,009	0,751±0,008	0,767±0,005
3	0,770±0,009	0,751±0,008	0,809±0,003

Полученные результаты позволяют сделать вывод о том, что исследуемая продукция благоприятна для развития следующих групп микроорганизмов: гнилостных бактерий, микрококков, молочнокислых бактерий, плесеней и дрожжевых грибов.

**Таблица 2 – Микробиологические показатели свежизготовленных мясных продуктах**

Показатель	Сосиски варенные «Молочные люкс»	Продукт из свинины «Грудинка Польская»	Колбаса вареная «Вкусная Гранд»
КМАФАнМ	$1,2 \cdot 10^2$	$1,4 \cdot 10^2$	$2,5 \cdot 10^2$
БГКП (колиформы) в 1,0 г	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
Сульфитредуцирующие клостридии, в 0,01 г	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
Сальмонеллы в 25 г	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено
<i>S. aureus</i> в 1,0 г.	не обнаружено	не обнаружено	не обнаружено

На основании полученных результатов была рассчитана внутрилабораторная сходимость и следующие характеристики методики:

стандартное отклонение повторяемости – 0,014; стандартное отклонение воспроизводимости – 0,055.

Согласно результатов микробиологических исследований, вся продукция соответствует действующим санитарным требованиям [9], что свидетельствует о безопасности готовой продукции для потребителя. Полученные результаты будут использованы при разработке методики определения активности воды и представлены при ее дальнейшем согласовании и утверждении.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Срок годности пищевых продуктов: Расчет и испытание / под общ. ред. Р. Стеле. – СПб.: Профессия, 2006. – 480 с.

2 Microbiology of food and animal feeding stuffs. Determination of water activity: ISO 21807:2004. – Introd. 07.05.2008. – ISO, 2004. – 8p.

3 Санитарные нормы, правила и гигиенич. нормативы «Государственная санитарно-гигиенич. экспертиза сроков годности и условий хранения продовольств. сырья и пищевых продуктов»: утв. Пост. Мин-ва здравоохранения Респ. Беларусь, 1 сент. 2010 г. №119 [Электронный ресурс] / Респ. центр гигиены, эпидемиологии и обществ. здоровья, Мин-во здравоохр. Респ. Беларусь. – Минск, 2012. – Режим доступа: <http://www.rchepb.by>. – Дата доступа: 05.03.2014.

4 Продукты пищевые и продовольственное сырье. Методы отбора проб для определения показателей безопасности: СТБ 1036–97. – Введ. 01.07.2000. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2000. – 68 с.

5 Продукты пищевые. Методы определения количества мезофильных аэробных и факультативно-анаэробных микроорганизмов: ГОСТ 10444.15–94.– Введ. 01.07.96. – М.: Изд-во стандартов, 1995.–5 с.

6 Продукты пищевые. Методы выявления и определения количества бактерий группы кишечных палочек (колиформных бактерий): ГОСТ 30518–97. – Введ. 01.06.99. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 12с.

7 Продукты пищевые. Метод выявления бактерий рода Salmonella: ГОСТ 30519–97. – Введ. 01.06.99. – М.: Изд-во стандартов, 1999. – 16 с.

8 Изделия колбасные и продукты из мяса. Методы бактериолог. анализа: ГОСТ 9958-81. Введ 01.01.1983. - Госстандарт, 1992. – 20 с.

9 Санитарные нормы и правила «Требования к продовольственному сырью и пищевым продуктам», гигиенический норматив «Показатели безопасности и безвредности для человека продовольственного сырья и пищевых продуктов»: утв. Пост.М-ва здравоохр. Респ. Беларусь от 21 июня 2013г. № 52.

УДК 637.523:637.523.68

Студ. О. Н. Смирнова

Науч. рук. ассист. А. Н. Никитенко

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ ВИДА ОБОЛОЧЕК НА КАЧЕСТВО ВАРЕННЫХ КОЛБАС**

В условиях рынка Республики Беларусь вареные колбасы являются наиболее распространенными и востребованными мясными продуктами, что вызывает рост спроса и приводит к необходимости увеличения их срока годности при сохранении исходных качественных показателей.

Решением этой проблемы является использование современных упаковочных материалов, в частности оболочек, к которым предъявляется ряд требований. Оболочка должна быть эластичной, механически прочной, выдерживать значительные напряжения в процессе набивки фаршем и тепловой обработки, а также обладать способностью к усадке при термообработке и определенной водо-, газо- и паропроницаемостью. Кроме того, оболочки не только придают форму колбасным изделиям, но и предохраняют их от воздействия внешней среды, а также служат источником информации о продукте.

Для увеличения сроков годности продукции производители вынуждены искать более технологичные и привлекательные варианты упаковки колбасных изделий. В связи с этим, цель данной работы – сравнить качество вареных колбас при хранении в зависимости от вида используемой оболочки.

Объектами исследований при выполнении являлись вареные колбасы высшего сорта «Мясная держава NEW», упакованные в полиамидную оболочку «Амифлекс», а также в натуральной оболочке «Мортаделла премиум». Опытные образцы колбас были выработаны в производственных условиях. Готовые изделия хранили в холодильной камере при температуре 0–6 °С и относительной влажности воздуха 70–80 %. Продолжительность хранения вареной колбасы в натуральной оболочке составила 3 суток, в полиамидной оболочке – до 10 суток. Разный срок хранения колбасных изделий обусловлен видом колбасной оболочки. Контрольные точки у колбасы вареной в натуральной оболочке были на 0, 1, 2, и 3 сутки хранения; у вареной колбасы в оболочке «Амифлекс» – на 0, 2, 3, 5 и 10 сутки хранения. Результаты качественной оценки вареных колбас представлены в таблице 1.

На основании исследований по влиянию вида колбасной оболочки на рассмотренные показатели и срок сохранности вареных колбас можно сделать следующие выводы.

Таблица 1 – Качественная оценка вареных колбас

Продолжительность хранения, сут.	Органолептическая оценка, балл	Массовая доля влаги, %	Значение pH	Микробное число, КОЕ/г
«Мортаделла премиум» в натуральной оболочке				
0	8,2	67,9	6,11	$2,8 \cdot 10^2$
1	7,5	66,6	6,18	$4,4 \cdot 10^2$
2	6,8	65,7	6,24	$5,9 \cdot 10^2$
3	5,9	64,4	6,30	$7,0 \cdot 10^2$
«Мясная держава NEW» в полиамидной оболочке «Амифлекс»				
0	8,0	68,0	6,10	$2,8 \cdot 10^2$
2	7,5	67,7	6,15	$3,4 \cdot 10^2$
3	7,3	67,4	6,20	$5,1 \cdot 10^2$
5	6,5	66,4	6,26	$7,0 \cdot 10^2$
10	5,8	65,5	6,31	$8,2 \cdot 10^2$

1 Срок годности вареных колбас и их качественная характеристика зависят от вида колбасной оболочки. Показатели качества вареных колбас, упакованных в натуральную и искусственную оболочку на протяжении всего срока хранения при температуре 0–6 °С соответствовали требованиям СТБ 126, СанПин и ГН от 21.06.2013 № 52.

2 В колбасных изделиях в натуральной оболочке в процессе хранения потери влаги составили более 5% от первоначального ее содержания, в отличие от вареной колбасы, выработанной в полиамидной оболочке «Амифлекс». При хранении вареных колбас за счет понижения влажности их консистенция становится более твердой.

3 Выявлено, что при хранении вареных колбасных изделий в полиамидной оболочке активная кислотность сдвигается в щелочную сторону менее интенсивно, чем в изделиях в натуральной оболочке. Это объясняется барьерными свойствами полиамидных оболочек и меньшим содержанием продуктов распада белков (азотистых оснований, аммиака, аминов и др.), образующихся в результате жизнедеятельности остаточной микрофлоры в колбасах.

4 Определена динамика развития остаточной микрофлоры в колбасных изделиях при их хранении. Установлено, что при использовании полиамидной оболочки «Амифлекс» происходит удлинение сроков хранения вареных колбас (до 10 суток). По результатам испытаний образцов вареной колбасы в натуральной и полиамидной оболочке на начало и конец срока хранения, бактерии группы кишечной палочки в мясопродуктах обнаружены не были. Таким образом, поскольку искусственная оболочка лучше сохраняет исходные качественные характеристики вареных колбас, то для их упаковки с целью продления срока годности предпочтительнее использовать искусственную упаковку «Амифлекс».

УДК 658.6

Студ. В. В. Старовойтов

Науч. рук.: доц. С. С. Ветохин; доц. С. В. Черепица  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ИНФОРМАЦИОННАЯ СИСТЕМА В ИСПЫТАТЕЛЬНОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

Современное развитие вычислительной техники и средств коммуникаций вывело информационные технологии на новый уровень создания, хранения, управления и обработки данных во всех сферах деятельности, включая делопроизводство и организацию труда. Использование информационных систем позволило оптимизировать рабочие процессы, повысить производительность труда, качество предоставляемых услуг и товаров, снизить расходы производства.

На сегодняшний день в государственном регистре информационных систем Беларуси зарегистрировано более 90 ИС [1]. Большинство этих систем являются разработками зарубежных IT-компаний и категоризируются как системы электронного документооборота.

Ощутимые результаты приносит использование таких систем в лабораторной практике. Лабораторные информационные системы (ЛИС), представляющие собой аппаратно-программные комплексы для сбора, обработки и накопления информации, автоматизации технологических процессов, процессов управления и коммуникации, соответствуют требованиям стандарта СТБ ИСО/МЭК 17025, обеспечивают соблюдение регламентных бизнес-процессов, упрощение взаимодействия лаборатории со смежными подразделениями предприятия, минимизацию количества ошибок при выполнении лабораторных исследований, исключение случаев потери информации.

Целью любого предприятия является получение прибыли. Задача состоит в том, чтобы прибыль была максимальна, а затраты минимальны.

Аналитическая служба предприятий выполняет разнообразные функции:

- контроль входного сырья и материалов;
- контроль параметров технологического процесса;
- контроль качества готовой продукции;
- контроль стоков и выхлопов (экологический мониторинг) и т.д.

Каждая технологическая лаборатория имеет свой парк физико-химических приборов. Основная ее задача – контроль технологических процессов, стоков и выбросов производства. Контроль и проведение испытаний должны охватывать все стадии производства – от поступления сырья до получения товарной продукции.

Автоматизация лаборатории в этих условиях стала насущной необходимостью, обеспечения качественных лабораторных результатов.

Единственным разумным решением является наиболее полная автоматизация лабораторных процессов. Это освобождает исследователей для выполнения первичных задач по производству аналитической информации, таким образом, лаборатория может работать наиболее эффективно и производительно.

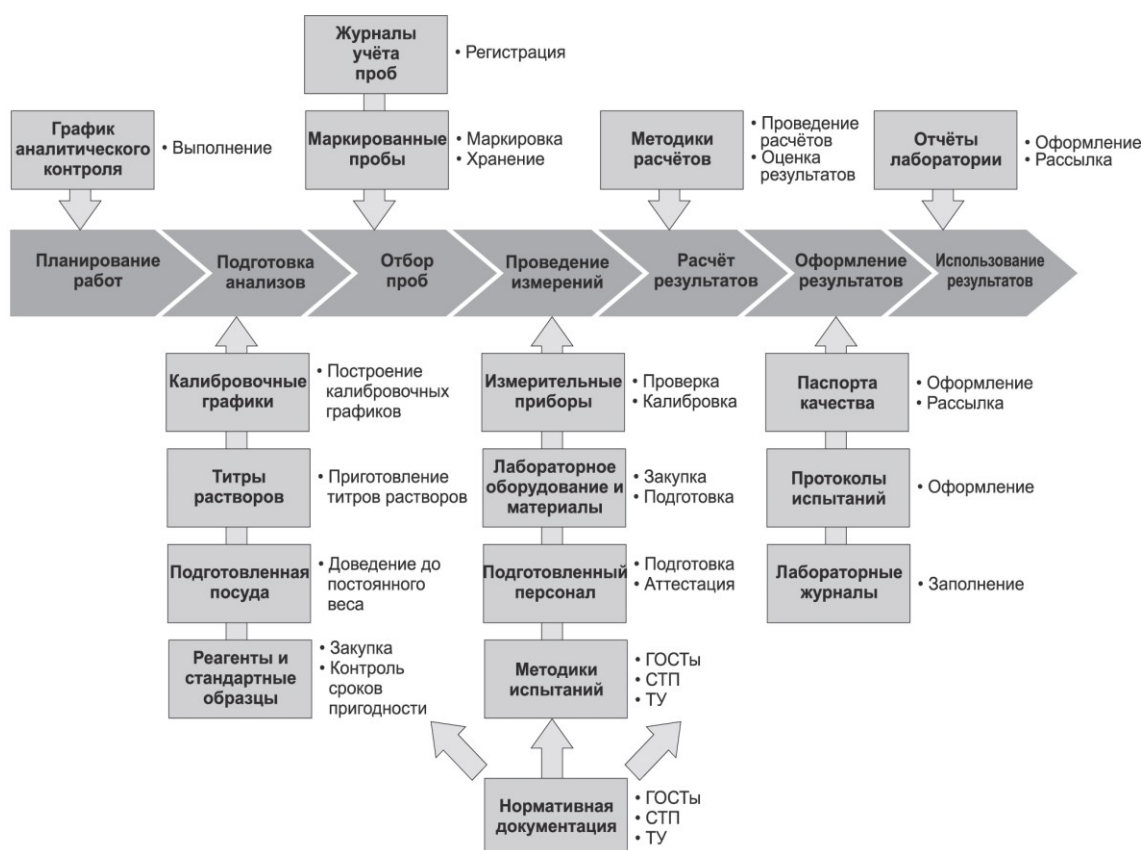
На каждом из этапах требуется информация из лаборатории.

1 Информация о качестве готовой продукции или исходного сырья.

2 Информация о сырье, полуфабрикатах и готовой продукции.

3 Оперативная информация из лаборатории. Это позволяет обслуживающему персоналу сравнивать требуемые параметры с действительными и регулировать процесс, не дожидаясь, пока он выйдет из-под контроля и приведет к ухудшению качества продукции.

В случае интеграции всех указанных информационных систем предприятия с перечисленными задачами решаются наиболее эффективно. Упрощенная типичная схема бизнес-процесса приведена на рисунке, где помимо основных функций бизнес-процесса, указаны используемые ресурсы и основные виды документов и действий.



**Рисунок – Типовая схема процесса получения информации о качестве продукции**

Ошибка на любом этапе выполнения бизнес-процесса влияет на достоверность конечного результата. Например, на достоверность результата анализа могут влиять такие факторы, как:

- правильность приготовления образцов или титров растворов для калибровки;
- сроки годности стандартных образцов;
- отсутствие ошибок в маркировке пробы;
- подготовка измерительного прибора (своевременность поверки, калибровки);
- точное соблюдение методики выполнения измерений (МВИ) в соответствии с нормативно-технической документацией (НТД);
- отсутствие ошибок при проведении расчетов и оценке результатов измерений на соответствие НТД;
- отсутствие ошибок в оформлении результатов испытаний.

Вероятность ошибки растет с увеличением количества выполняемых действий [2].

Автоматизация практически всех составляющих бизнес-процесса контроля качества позволяет снизить роль «человеческого фактора», повысить достоверность получаемых результатов и эффективность управления бизнес-процессом контроля качества выпускаемой продукции и тем самым увеличить её конкурентоспособность на рынке.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Черепица, С. В. Электронная система контроля качества и управления запасами горючих и смазочных материалов «E-lab ГСМ» / С. В. Черепица, А. Л. Мазаник, А. Н. Коваленко, Н. В. Кулевич, Н. М. Макоед, А. А. Семашко, Д. Л. Радивончик, С. Н. Сытова; НИИ ЯП БГУ. – Мн.: 2013. – 85 с.

2 Идзиковский, В.И. Современная лабораторная практика / В. И. Идзиковский, Е. А. Горшков; ЛАБВЭА СНГ. – Москва: 2012 г. – С. 10-24.

УДК 676.15;66.022

Студ. А. Ю. Корбут

Науч. рук. ст. преп. Е. В. Дубоделова, ассист. В. В. Горжанов  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ СПОСОБНОСТИ ВОЛОКНИСТЫХ ПОЛУФАБРИКАТОВ К СТАРЕНИЮ**

Основными компонентами бумаги, применяемыми в мировой практике бумажного производства, являются волокнистые полуфабрикаты, а именно древесная целлюлоза из хвойных и лиственных пород; полуцеллюлоза и целлюлоза высокого выхода; древесная масса – белая, бурая и химическая; целлюлоза из сырцовых волокон хлопка, линтера, льна, пеньки и других лубяных волокон, а также макулатуры.

Одним из негативных свойств бумаги и в частности волокнистых полуфабрикатов является ее способность к старению.

Старение – это необратимое изменение свойств бумаги, особенно механической прочности, при длительном хранении.

По мере увеличения устойчивости волокнистых полуфабрикатов к старению их можно расположить в следующий ряд: древесная масса → сульфитная целлюлоза → сульфатная целлюлоза → льняные волокна → хлопковые волокна [1].

В качестве объектов изучения были выбраны хвойная сульфатная целлюлоза как наиболее традиционно применяемая в композиции бумаги и хлопковые волокна, состоящие более чем из 96 %  $\alpha$ -целлюлозы без примесей лигнина и гемицеллюлоз.

Для оценки долговечности современных бумаг используют стандартизированные методы искусственного (ускоренного) старения, основанные на более интенсивном воздействии на бумагу основных внешних факторов – воздуха, тепла и солнечного света.

К экспресс-методам искусственного старения бумаги, в той или иной мере воспроизводящим процессы, происходящие в ней при естественном хранении, можно отнести [2]:

- метод термовлажностного старения в камере ТАВАІ при температуре 80 °С и относительной влажности 65 %. Трое суток старения в этих условиях приравняются к 25 годам естественного старения;
- ускоренного светового старения при облучении УФ-лучами;
- помещение образцов бумаги в воздушную среду, содержащую 0,5% сернистого газа, в атмосферу с повышенным содержанием кислорода, озона;
- метод «печного старения» при повышенной температуре.

Недостатком стандартизированных методов оценки снижения долговечности является отсутствие возможности получения данных об изменениях, которые происходят в структуре самой бумаги в процессе старения. Эти недостатки позволяет устранить использование нестандартизированных методов.

В качестве таких методов рассматривались метод ИК-спектроскопии с Фурье-преобразователем и метод комплексного термического анализа. ИК-спектроскопия была выбрана, т.к. она позволяет установить изменение структуры волокнистых полуфабрикатов в процессе старения. Комплексный термический анализ дает возможность оценить изменения термостабильности компонентов бумаги до и после испытаний на старение.

ИК-спектроскопический анализ проводили при помощи спектрометра «FTIR NEXUS» компании «Thermo Nicolett» (США) с Фурье преобразованием в области частот 300 – 4000 см<sup>-1</sup>. Образцы исследуемых веществ готовили методом прессования в матрице из бромиды калия



В ходе исследования было выявлено, что спектры хвойной и хлопковой целлюлозы почти идентичны.

Инфракрасный спектр древесины представляет собой не просто сумму полос поглощения ее отдельных компонентов, но включает в себя полосы, характеризующие связи, существующие между макромолекулами целлюлозы, лигнина и гемицеллюлоз, а также полосы так называемой «области отпечатков пальцев» (от 1300 до 625 см<sup>-1</sup>).

ИК-спектр целлюлозы определяется в основном поглощением трех гидроксильных групп, находящихся в составе каждого глюкопиранозного звена. Из-за образования водородных связей между собой, кислородными атомами глюкозидных звеньев и кислородными мостиками существует ряд стабильных кристаллических надмолекулярных структур, которые связаны между собой неупорядоченными областями полимера. В области 3700 – 3100 см<sup>-1</sup> ИК-спектра целлюлозы проявляются валентные колебания гидроксильных групп. Практически все ОН-группы целлюлозы вовлечены в водородные связи. ИК-поглощение свободных гидроксильных групп при 3650 см<sup>-1</sup> проявляется только в разбавленных растворах целлюлозы или некоторых ее производных. Показано, что С<sub>3</sub>-ОН группы целлюлозы вообще не существуют в свободном состоянии, образуя внутримолекулярные водородные связи с атомом кислорода глюкопиранозного кольца, а С<sub>6</sub>-ОН и С<sub>2</sub>-ОН группы вовлечены в межмолекулярные водородные связи.

Максимум поглощения гидроксильных групп, вовлеченных в водородную связь, на спектре хлопка смещен на 20 см<sup>-1</sup> в область более высоких частот, что свидетельствует о большей упорядоченности целлюлозы хлопка. На спектре хвойной целлюлозы присутствует слабая полоса при 810 см<sup>-1</sup>, которая, вероятно, принадлежит остаточному лигнину.

При комплексном термическом анализе проводили термическую обработку образцов в области температур до 500 °С. Испытания проводили на деривотографе ТА-4000 фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария). Условия записи следующие: скорость нагрева 5°/мин, навеска образца 15–16 мг, скорость протока воздуха 2 мл/мин.

В изучаемой области температур параллельно протекают два процесса, приводящие к потере массы образца:

– дегидратация, сопровождающаяся деструкцией пиранозного цикла и карбонизацией с образованием большого количества диоксида углерода и сложной смеси летучих продуктов;

– разрушение гликозидных связей между глюкопиранозными остатками целлюлозы при сохранении гидроксильных групп, что сопровождается перегруппировкой пиранозных циклов с преимущественным образованием одного из летучих продуктов – левоглюкозана.

Превалирующее развитие того или другого направления деструкции определяется как условиями термообработки, так и тонкой структурой целлюлозы.

Сравнивая кривые TG, DTG и DSC различных видов целлюлозы, определили, что у хлопка по сравнению с хвойной целлюлозой термоэффекты несколько расширены и смещены на 10–20 °С в область более высоких температур. Это может быть следствием различной степени кристалличности хлопковой (69–73%) и хвойной целлюлозы (42–45%). В аморфных зонах фрагменты макромолекулы целлюлозы приобретают больше свободы для колебания и вращения, поэтому и энергия активации разрыва связей оказывается более низкой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Загуляева, З. А. Хранение и реставрация документов: методические рекомендации / З. А. Загуляева. – Москва: Реликвия, 2008 г. – 136 с.

2 Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Н. Г. Базарнова [и др.]. – Барнаул: Изд - во Алт . гос . ун - та, 2002. – 160 с.

УДК 676.15;66.022

Студ. А. К. Павлович

Науч. рук.: ст. преп. Е. В. Дубоделова; ассист. В. В. Горжанов  
(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ДЛЯ ОЦЕНКИ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК, ВВОДИМЫХ В БУМАГУ, НА ПРОЦЕСС ЕЕ СТАРЕНИЯ**

Существует множество методов исследования состава и свойств добавок к бумаге. К таким методам относятся: оптический, гравиметрический, хроматографический, метод электронной микроскопии и многие другие [1]. Для изучения были выбраны такие методы как комплексный термический анализ и метод ИК-спектроскопии.

Термический анализ представляет собой метод физико-химического анализа, основанный на регистрации тепловых эффектов превращений, протекающих в исследуемом образце в условиях программируемого изменения температуры. Является универсальным средством определения термической стабильности материалов, а также позволяет судить о суммарной скорости процессов, протекающих при нагреве образца. В основу этих анализов положена разница в массе образца до и после опытов.

Для проведения испытаний использовали термоанализатор TGA/SDT1 фирмы «Mettler Toledo» (Швейцария), который позволяет одновременно производить термогравиметрические и дифференциально-термические измерения. Рабочий диапазон температур от 20 до

1100 или 1600°C, скорость нагрева от 0,01 до 100 °C/мин; время охлаждения от 1000°C до 100°C – 20 мин.

Метод инфракрасной спектроскопии является универсальным физико-химическим методом, который применяется в исследовании структурных особенностей различных органических и неорганических соединений. Метод основан на явлении поглощения группами атомов испытуемого объекта электромагнитных излучений в инфракрасном диапазоне.

Для регистрации спектров используют классические спектрофотометры и фурье-спектрометры. Основные части классического спектрофотометра – источник непрерывного теплового излучения, монохроматор, неселективный приемник излучения. Выходной сигнал имеет вид обычной спектральной кривой. В фурье-спектрометрах отсутствуют входная и выходная щели, а основным элементом – интерферометр. ИК-спектроскопический анализ проводили при помощи спектрометра «FTIR NEXUS» компании «Thermo Nicolett» (США) с Фурье преобразованием в области частот 300–4000 см<sup>-1</sup>.

Подготовку образцов для регистрации их инфракрасных спектров осуществляли с помощью прессования таблеток с галогенидами щелочных металлов. Использовали метод прессования таблеток с KBr, так как используемые образцы нерастворимы в обычных растворителях, аморфны и не содержат ионов, способных к обмену.

Для выяснения процессов, происходящих с бумагой во время старения, были исследованы методом комплексного термического анализа такие добавки как крахмал, поливиниловый спирт и полиамидно-эпилхлоридная смола Melapret.

Крахмал является одним из основных компонентов, повышающих прочностные свойства бумаги. Потеря массы образца катионного крахмала начинается при температуре 50°C и в интервале 25-100°C составляет 9,25%. Полученные данные представлены в таблице 1.

В интервале температур до 150°C для всех крахмалов наблюдается потеря массы за счет удаления сорбционной влаги, количество которой не превышает 14%. Термоокислительная деструкция крахмалов при 150°C не происходит.

**Таблица 1 – Потери массы катионного крахмала**

Наименование добавки	Интервал температур, °C	Потеря массы, %
Окисленный крахмал	26,75-99,98	9,82
	99,98-209,95	4,49
	209,95-336,31	52,21
	336,31-382,41	7,27

В полученном ИК-спектре крахмала можно выделить интенсивные полосы валентных колебаний О-Н связей, включенных в Н-связь, с максимумом при 3410-3425 см<sup>-1</sup>, а также узкая полоса при 2920 см<sup>-1</sup>,

отвечающая валентным колебаниям С-Н и СН<sub>2</sub>-связей. Так, в спектре окисленного крахмала наблюдается сильное поглощение при 1634 см<sup>-1</sup> (обусловлено адсорбированной влагой или  $\nu_{C=C}$ ). В области спектра 1200-1500 см<sup>-1</sup> имеется набор перекрывающихся полос средней интенсивности с максимумами при 1458, 1421, 1375 и 1237 см<sup>-1</sup>, которые относят к деформационным колебаниям О-Н, С-Н и СН<sub>2</sub>-связей. По полученному спектру нельзя сделать вывод об устойчивости крахмала к окислительной термодеструкции.

Melapret PAE – продукт конденсации меламина с эписхлоргидрином, широко используется как пластифицирующая добавка к бетону, которую в последнее время вводят и в бумажную массу для повышения влагопрочности бумаги, т. е. прочности бумаги во влажном состоянии. В результате термического анализа получены данные, приведенные в таблице 2.

**Таблица 2 – Потери массы добавки мелапрет**

Наименование добавки	Интервал температур, °С	Потеря массы, %
Мелапрет	26,68-179,81	10,92
	179,81-296,32	18,76
	296,32-310,11	3,09
	310,11-419,85	23,06

При нагревании до 150°С теряется 5,5% от массы образца, что обусловлено потерей связанной воды. Таким образом, добавка мелапрет не подвергается окислительной термодеструкции в данном интервале температур.

В ИК-спектре мелапрета обнаруживается несколько полос поглощения: при 3068 ( $\nu_{N-H}$ , включенной в Н-связь), 1642 ( $\nu_{C=N}$  в циклических иминах), 1380 ( $\nu_{C_{ap}-N}$ ) и 1250 см<sup>-1</sup> ( $\nu_{C-N}$  первичных и вторичных аминов), которые обусловлены наличием в его структуре остатка 2,4,6-триамина-1,3,5-триазина. Таким образом, можно констатировать, что существенных химических изменений при кратковременном нагревании мелапрета не наблюдается.

Поливиниловый спирт (ПВС), содержащий спиртовые гидроксильные группы, образует с макромолекулами целлюлозы, находящимися на поверхности волокон, водородные связи. Это уменьшает пылимость и повышает поверхностную прочность бумаги. Потеря массы образца поливинилового спирта начинается при температуре выше 30°С и до 200°С составляет 6,31%. Потери массы при других температурах представлены в таблице 3. Термоокислительная деструкция при температурах выше 200°С обусловлена протеканием термоокислительной деструкции с удалением гидроксильных групп и об-

разованием двойных связей, разрывом двойных связей с сопутствующим окислением и разложением образующихся продуктов. При нагревании до 150°C происходит удаление связанной воды, количество которой составляет 6%. Термоокислительной деструкции в этом интервале температур не происходит.

**Таблица 3 – Потери массы ПВС**

Наименование добавки	Интервал температур, °С	Потеря массы, %
Поливиниловый спирт	30-200	6,31
	200-85	57,77
	385-450	15,36
	450-500	19,54

На ИК-спектре ПВС можно отметить полосы поглощения при 3400 см<sup>-1</sup>, соответствующие  $\nu_{O-H}$  в Н-связи, при 2920 см<sup>-1</sup> характерные для  $\nu_{C-H}$ , и область 1400-1460 см<sup>-1</sup> соответствующая  $\delta_{CH_2}$ . По полученному спектру сложно судить о процессах, происходящих при окислительной термодеструкции в образце.

Анализируя результаты термического анализа крахмалов и синтетических веществ можно отметить, что термоокислительная деструкция всех веществ начинается при достаточно высокой температуре – выше 200°C. В диапазоне температур до 150°C все образцы не подвергаются термоокислительной деструкции, а потеря массы происходит за счет сорбированной воды. Основные компоненты, придающие бумаге прочность, устойчивы к воздействию температуры при 150°C и потерю прочности бумаги при процедуре старения нельзя объяснить их термической деструкцией. Однако при производстве бумаги данные компоненты подвергаются дополнительной обработке (например, размол целлюлозы) и взаимодействуют между собой, что может способствовать снижению температуры их термодеструкции.

Согласно полученным экспериментальным данным все три добавки могут использоваться в качестве компонента, улучшающего свойства бумаги, и повышающего стойкость бумаги к старению. Более стойкой добавкой в интервале температур до 150°C является меллаплет, потеря массы которого составила 5,5%. Таким образом, метод комплексного термического анализа и ИК-спектроскопии возможен для изучения влияния добавок на старение бумаги.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Методы исследования древесины и ее производных: Учебное пособие / Н. Г. Базарнова [и др.]. – Барнаул : Изд - во Алт . гос . ун-та, 2002. – 160 с.

**РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ РАСЧЕТА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ  
ИЗМЕРЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ФУРАЦИЛИНА  
СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ**

Пригодность и качество результатов измерений в значительной степени определяется точностью, с которой эти результаты были получены. При этом очень важно, чтобы все результаты измерений, выдаваемые метрологическим институтом или калибровочной или испытательной лабораторией, снабжались единой характеристикой точности, которой на сегодняшний день в соответствии с международными требованиями является неопределенность.

В связи с существующей необходимостью оценивания неопределенности была разработана методика расчета неопределенности измерений содержания фурацилина спектрофотометрическим методом, в соответствии с которой оценена неопределенность результатов, полученных в ходе осуществления эксперимента.

Объектом исследования являлся лекарственный препарат «Фурацилин, раствор для наружного применения 0,2 мг/мл». Исследования проводили в химической лаборатории отдела контроля качества ОАО «Несвижский завод медицинских препаратов».

Лекарственный препарат представляет собой прозрачный раствор желтого цвета, состоящий из нитрофурала (фурацилина), натрия хлорида и воды для инъекций.

В различных сериях препарата в течение 20 дней проводили определение содержания фурацилина спектрофотометрическим методом в соответствии с ФСП РБ 0660-12 [1].

Для определения содержания фурацилина в лекарственном препарате готовили раствор рабочего стандартного образца (РСО) фурацилина и испытуемый раствор.

Приготовление раствора рабочего стандартного образца фурацилина осуществляли следующим образом.

Раствор А: 20 мг фурацилина взвешивали в бюксе. Навеску препарата количественно переносили в мерную колбу вместимостью 100 мл, прибавляли 80 мл воды очищенной и нагревали на водяной бане до полного растворения. Доводили до метки водой очищенной и тщательно перемешивали.

Раствор В: 2 мл полученного раствора помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, объем раствора доводили водой до метки тем

же растворителем и тщательно перемешивали. Раствор использовали свежеприготовленным.

Для приготовления испытуемого раствора 2 мл лекарственного препарата помещали в мерную колбу вместимостью 50 мл, доводили объем раствора до метки водой очищенной, перемешивали.

Измеряли оптическую плотность испытуемого раствора на спектрофотометре при длине волны 375 нм, в кювете с толщиной слоя 10 мм, используя в качестве раствора сравнения воду очищенную.

Параллельно измеряли оптическую плотность раствора рабочего стандартного образца фурацилина.

Проводили три параллельных испытания пробы.

Содержание фурацилина ( $X$ ) в лекарственном средстве, мг/мл, вычисляли по формуле:

$$X = \frac{D_1 \times m_0 \times 10 \times 1}{D_0 \times 1 \times 100 \times 1} = \frac{D_1 \times m_0}{D_0 \times 100},$$

где  $D_1$  – оптическая плотность испытуемого раствора;  $D_0$  – оптическая плотность раствора РСО фурацилина;  $m_0$  – масса навески РСО фурацилина, мг.

Полученные результаты статистически обрабатывали.

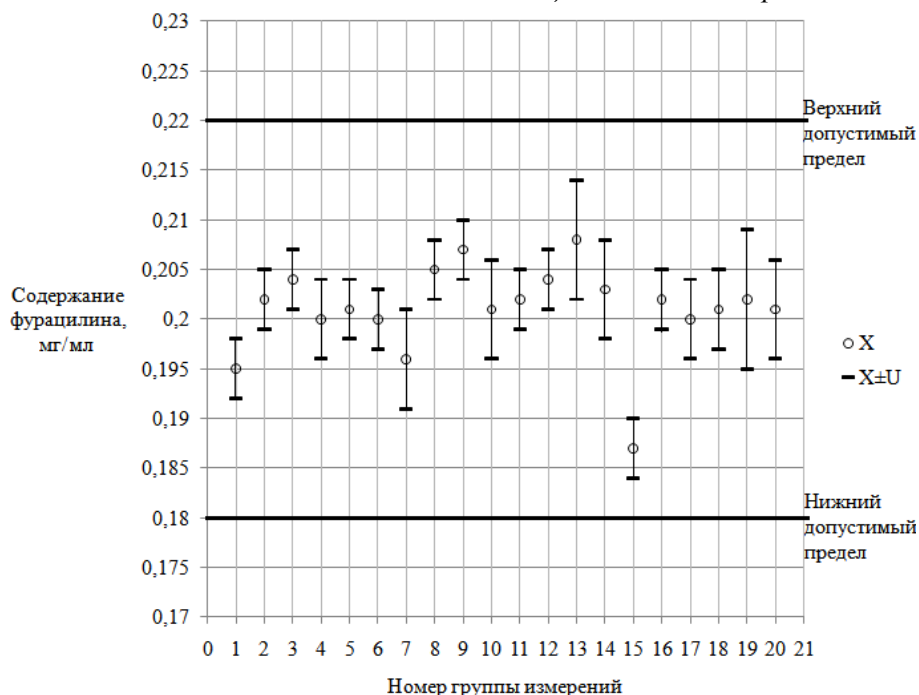
Экспериментальные данные использовали для разработки методики расчета неопределенности. Методику расчета неопределенности разрабатывали в соответствии с требованиями Руководства по выражению неопределенности и Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». В соответствии с разработанной методикой оценивали неопределенность измерений содержания фурацилина, рассчитывали процентный вклад каждой входной величины в неопределенность результатов.

Для установления соответствия содержания фурацилина в лекарственном препарате нормативным требованиям сравнили полный результат измерения с допустимыми пределами. Результат сравнения представлен на рисунке 1.

Из рисунка 1 видно, что результаты измерений с учетом неопределенности соответствуют нормативным требованиям [1].

Расчет процентного вклада в неопределенность результатов показал, что наибольший вклад в неопределенность вносят случайные факторы и операция взятия аликвоты мерной пипеткой.

Разработанная методика позволяет оценить точность результатов измерений содержания фурацилина и, тем самым, принять решение о соответствии лекарственного препарата нормативным требованиям.



**Рисунок 1 – Неопределенность и соответствие заданным пределам**

Методика расчета неопределенности будет использована в деятельности химической лаборатории отдела контроля качества ОАО «Несвижский завод медицинских препаратов».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 ФСП РБ 0660-12. Фурацилин, раствор для наружного применения 0,2 мг/мл в бутылках для крови 200 мл в упаковке №1, №20, №40 и 400 мл в упаковке №1, №12, №2. – Введ. 06.04.12. – Минск: Министерство здравоохранения Республики Беларусь.

УДК 674.055:621.934(043.3)

Студ. Т. В. Галковский, А. С. Волчок

Науч. рук. доц. В. В. Чаевский (кафедра физики, БГТУ)

#### **КОМБИНИРОВАННАЯ ГАЛЬВАНИЧЕСКАЯ И КИБ ОБРАБОТКА ЛЕЗВИЙ НОЖЕЙ ФРЕЗЕРНОГО ИНСТРУМЕНТА**

Для резания древесины, пропитанной антисептиками, склеенной различными клеями, древеснослоистых пластиков необходимо применение режущего инструмента с ножами повышенной износостойкости, т. к. различные кристаллические включения и клеевая прослойка обладают значительными абразивными свойствами, быстро изнашивающими металл ножа. В Республике Беларусь наблюдается тенденция расширения ассортимента обрабатываемых материалов на основе древесины, поэтому задачи, направленные на увеличение периода стойкости приме-



няемого дереворежущего инструмента, являются актуальными, технически и экономически обоснованными.

В настоящее время одним из направлений развития модификации поверхности деталей из металлов и сплавов является осаждение сплавов железо-никель из сульфатных электролитов [1]. Среди наиболее эффективных способов обработки поверхности лезвий ножей дереворежущих инструментов является метод конденсации вещества (например, тугоплавких металлов Ti, Mo, Cr, Zr и др.) из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности (КИБ), существенно увеличивающий эксплуатационные свойства резцов [2].

Целью данной работы было исследование являлось получение из сульфатных электролитов покрытий сплавом Fe-Ni и ZrN-покрытий методом КИБ на поверхности двухлезвийных стальных ножей хвостовых фрез и исследование износостойкости лезвий ножей с покрытиями при резании ламинированных древесностружечных плит (ДСП) с учетом фазового и элементного состава сформированных слоев.

ZrN-покрытия осаждались методом КИБ на установке типа «Булат» в два этапа. Проводилась предварительная обработка ионами циркония в вакууме  $10^{-3}$  Па при отрицательном потенциале подложки -1 кВ. Покрытия наносились при опорном напряжении 120 В при токе горения дуги катода 120 А в атмосфере азота при давлении  $10^{-1}$  Па. Температура при осаждении соответствовала 400–450 °С. Толщина покрытий не превышала 2 мкм.

Гальванические покрытия сплавом Fe-Ni наносили на подготовленную стальную поверхность из сернокислого электролита, содержащего  $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 100 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  – 50 г/дм<sup>3</sup>,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  – 30 г/дм<sup>3</sup>, 1,4-бутиндиол – 1–3 г/дм<sup>3</sup>, при температуре 40–50° С и pH = 2,5. Толщина Fe-Ni-покрытий не превышала 10 мкм.

Фрактографические исследования морфологии и элементного состава режущих кромок лезвий ножей, определение износостойкости ножей исследовались с помощью методов рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV (Япония). Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа (РСА) при помощи дифрактометра Ultima IV (Rigaku, Япония) в  $\text{Cu-K}_\alpha$  излучении. Микротвердость испытуемых покрытий определялась при помощи микротвердомера ПМТ-3 по методу Виккерса при нагрузке 50 г.

Методом РСА установлено, что полученное методом КИБ ионно-плазменное ZrN-покрытие состоит из нитрида ZrN, имеющего грабецентрированную кубическую структуру с текстурой (111), формирование которой обусловлено ростом зерен в направлении плазменного потока.

Данные РСА показывают, что гальванические покрытия сплавом Fe-Ni являются двухфазными: образуется твердый раствор (Ni, Fe), имеющий гранцентрированную кубическую структуру, и отдельная фаза кобальта с гексагональной решеткой (рисунок 1).

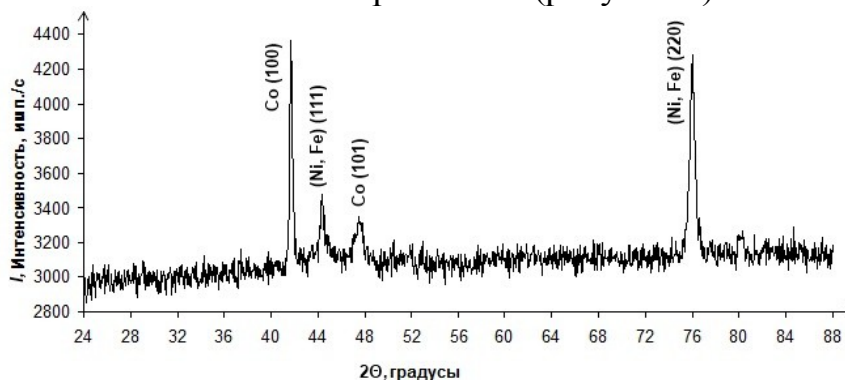


Рисунок 1 – Рентгенограмма покрытия сплавом Fe-Ni

Среднее значение микротвердости ZrN-покрытия на стальной основе составило 320 HV, а Fe-Ni-покрытия – 400 HV, что практически в 2 раза превышает величину микротвердости подложки из Ст20. Результаты снятого точно РСМА (рисунок 2, таблица) подтверждают состав гальванического покрытия сплава Fe-Ni и ножа из стали Ст20.

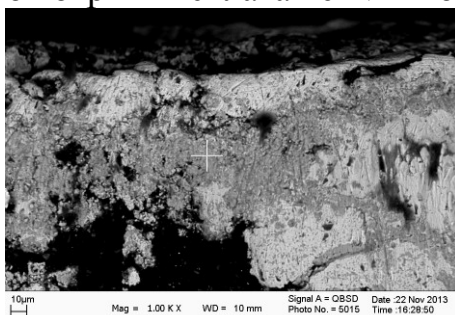


Рисунок 2 – РЭМ-снимок поверхности лезвия ножа с Fe-Ni покрытием

Таблица – Результаты РСМА поверхности лезвия ножа с Fe-Ni покрытием

Элемент	Концентрация, ат. %
C	33,3 ± 6,1
Fe	64,8 ± 9,6
Ni	1,9 ± 0,6

Анализ СЭМ-снимков изломов лезвия ножей после резания ДСтП, проведенный по сравнению радиуса закругления режущей кромки лезвия, показывает, что степень износа лезвия ножей с ZrN-покрытием значительно меньше, чем в случае лезвия ножей без покрытия. Данный результат исследования подтверждается проведенными на ОАО «Минскдрев» (г. Минск) производственными испытаниями фрезерного инструмента с ZrN-покрытиями лезвий ножей, которые показали увеличение его периода стойкости до 50% по сравнению с инструментом без покрытий.

ЛИТЕРАТУРА

1 Функциональные покрытия на основе сплавов железа / С. С. Попова [и др.] // Гальванотехника и обработка поверхности. – Т. 9, № 1. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2001. – С. 34–39.

2 Эффективность применения TiN-, ZrN-, Ti–Zr–N- и Ti- покрытий на твердосплавных резцах при обработке ламинированных древесностружечных плит концевыми фрезами / А. А. Гришкевич [и др.] // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – 2008. – Вып. XVI. – С. 52–54.

УДК 531.19; 539.682

Студ. В.Б. Клышко

Науч. рук. проф. И.И. Наркевич

(кафедра физики, БГТУ)

**РАСЧЁТ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛЯРНОГО ПОЛЯ  
МИКРООБРАЗЦА СФЕРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ  
С ОДНОРОДНЫМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ МОЛЕКУЛЫ  
ВЕЩЕСТВА**

**Введение.** При статистическом описании равновесных свойств молекулярных систем нужно рассчитывать среднюю энергию взаимодействия выделенной молекулы среды со всеми остальными молекулами, которые распределены статистически в макроскопическом объеме  $V$ . В случае кристаллического состояния вещества это распределение является сильно неоднородным, поскольку унарная функция распределения локализована в окрестности узлов кристаллической решетки. В связи с этим необходимо в качестве первого шага рассчитать средний потенциал взаимодействия выделенной молекулы среды в микроячейке  $\omega_i$  с молекулой, распределенной в окрестности узла микроячейки  $\omega_j$ . Из электростатики известно, что аналогичная задача в общем случае решается с помощью принципа суперпозиции либо при наличии элементов симметрии в распределении зарядов можно использовать теорему Гаусса [1], аналог которой для молекулярных сил был доказан в работе [2, 3] для поля в сферической полости однородной молекулярной среды. При этом учитывалось действие Ван-дер-ваальсовых сил, имеющих степенную зависимость относительно расстояния  $r$  между молекулами:  $F \sim 1/r^n$ , где  $n = 7$  и  $13$  для сил притяжения и отталкивания соответственно.

На рисунке 1 схематично представлены зависимости сил притяжения, отталкивания и их результирующей силы в зависимости от расстояния  $r$  между первой и второй молекулами.

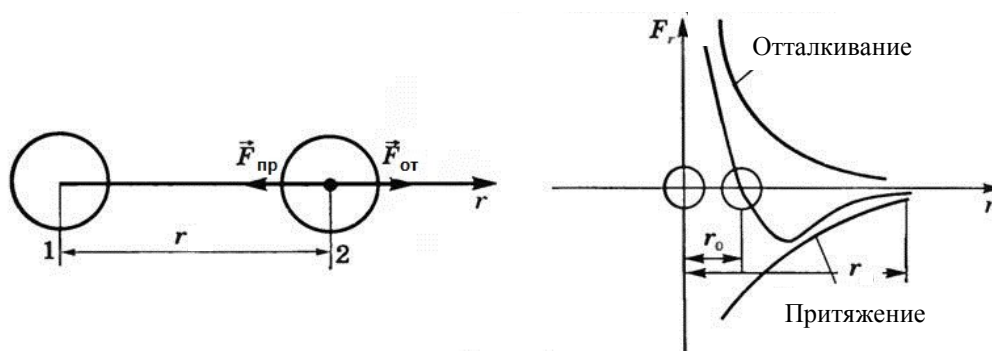


Рисунок 1 – Зависимости сил притяжения, отталкивания и их результирующей силы от расстояния  $r$  между молекулами

Силовое взаимодействие вида  $F \sim 1/r^n$  для простых молекулярных систем описывается с помощью потенциала Леннард-Джонса:

$$\Phi = \varepsilon \left( \frac{12}{r^{12}} - \frac{6}{r^6} \right), \quad (1)$$

где  $\varepsilon$  – энергетический параметр, определяющий глубину потенциальной ямы, а  $\sigma$  – линейный параметр, определяющий такое расстояние между молекулами, при котором потенциал Леннард-Джонса равен нулю, причем при  $r < \sigma$  преобладают силы отталкивания, и на зависимости потенциала  $\Phi(r)$  имеется потенциальный барьер бесконечной высоты.

При проведении расчетов удобно перейти к безразмерному расстоянию  $\rho = r/\sigma$  и безразмерному потенциалу  $\varphi(\rho) = \Phi(r)/\varepsilon$ , тогда потенциал Леннард-Джонса преобразуется к следующему виду:

$$\varphi(\rho) = \left( \frac{12}{\rho^{12}} - \frac{6}{\rho^6} \right). \quad (2)$$

Примем во внимание, что унарная функция  $F_1$  распределения молекулы сильно локализована вблизи узлов решетки. Для аналитического выполнения усреднения потенциала (2) заменим локализованную функцию  $F_1$ , имеющую сильно выраженный максимум, на функцию распределения с однородным распределением внутри сферы радиуса  $b$  с центром в узле решетки.

Воспользовавшись в сферической системе координат условием нормировки для функции  $F_1(\rho, \theta, \varphi)$ , установим связь между ее значением  $F_1^*$  для случая однородного распределения внутри сферы радиуса  $b$  и значением этого радиуса. Тогда получим:

$$\int_V = \Rightarrow \int_{\rho} \int_{\theta} \int_{\varphi} \quad ) \theta \varphi \rho = \frac{4}{3} \pi = \Rightarrow$$

$$F_1^* = \pi \quad . \quad (3)$$

**Расчёт среднего потенциала для сил притяжения и отталкивания с помощью принципа суперпозиции.** Для выполнения усреднения воспользуемся сферической системой координат, начало которой совмещено с точкой поля, находящейся на расстоянии  $r$  от центра  $C$  шара радиуса  $b$  (рисунок 2). В этой системе координат элемент объема

$$dV = \pi \rho \quad \theta \theta \rho ,$$

поэтому вероятность попадания молекулы в объем  $dV$  равна  $F_1^* dV$ , а среднее значение потенциала  $\phi_6$  получим в результате вычисления интеграла по переменным объема  $dV$ :

$$\phi_6 = - \int_V \quad \int_{r_1}^{\rho} \int_{r_2}^{\rho} \quad \sim -$$

$$= - \pi \int_{\rho_1}^{\rho_2} \quad \rho . \quad (4)$$

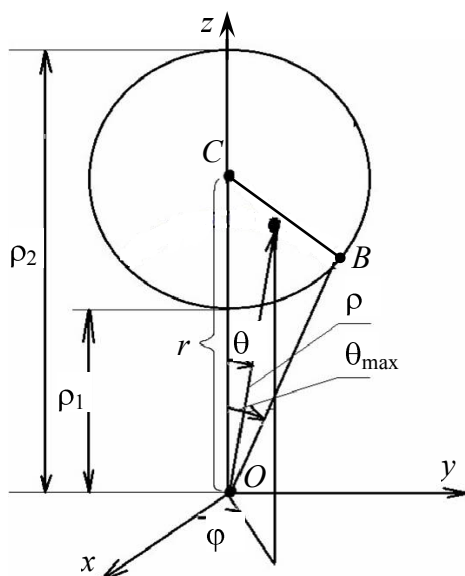


Рисунок 2 – Схема для интегрирования в сферической системе координат

Из треугольника  $OCB$  (рисунок 2) с помощью теоремы косинусов  $b^2 = r^2 + \rho^2 - 2r\rho \cos \theta$ , находим значение  $\cos \theta$ :

$$\cos \theta = \frac{r^2 + \rho^2 - b^2}{2r\rho} . \quad (5)$$

После подстановки выражения (5) в формулу (4) выполним интегрирование по радиальной координате  $\rho$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{\rho} &= -\pi \int_{\rho}^{\rho} \left( \frac{1}{\rho^2} \left( \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \right) \right) \\ &= -\pi \left( \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \right) \\ &= -\frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (6)$$

Проведя аналогичные расчеты для сил отталкивания, получим выражение для среднего потенциала  $\varphi_{12}$ :

$$\begin{aligned} \varphi_{\rho} &= \pi \left( \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \right) \\ &= \frac{1}{9} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

Сложив потенциалы  $\varphi_6$ ,  $\varphi_{12}$  и выполнив математические преобразования, получаем окончательное выражение для усредненного потенциала молекулярного поля молекулы, распределенной внутри сферы радиуса  $b$ :

$$\varphi_{\rho} = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) + \frac{1}{9} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \right] \quad (8)$$

Видно, что при  $b \rightarrow 0$  выражение для  $\varphi_{\text{ср}}$  совпадает с выражением для точечного потенциала Леннарда-Джонса.

**Расчет напряженности  $G$  молекулярного поля.** Воспользуемся известным соотношением для напряженности  $G$  и потенциала  $\varphi$  ( $G = -\text{grad } \varphi$ ). После вычисления градиента  $\varphi$  для центрально-симметричного поля, получим следующее выражение:

$$G = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) + \frac{1}{9} \left( \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{\rho} \right) \right] \quad (9)$$

Наличие аналитических выражений для  $\varphi$  и  $G$  молекулярного поля позволит рассчитывать внутреннюю и свободную энергии молекулярных систем в кристаллическом состоянии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наркевич, И. И. Физика / И. И. Наркевич, Э. И. Волмянский, С. И. Лобко. – Минск: Новое знание, 2004.
2. Клышко, В. Б. Аналог теоремы Гаусса для молекулярного поля в однородной среде / В. Б. Клышко // 64-я НТК студентов и магистрантов: сб. науч. работ: в 3-х ч. – Минск: БГТУ, 2013. – Ч. 2. С. 28–31.
3. Клышко, В. Б. Сравнительный анализ расчета молекулярного поля в однородной среде с помощью принципа суперпозиции и аналога теоремы Гаусса для Ван-дер-ваальсовых сил / В. Б. Клышко // VII-я науч. конф. студентов, магистрантов и аспирантов факультета «Технология органических веществ»: тезисы докладов. – Мн.: БГТУ, факультет ТОВ, 2013. – С. 34.

УДК 539.1.06:539.23.234

Студ. Д. А. Литвинов

Науч. рук. доц. В. В. Тульев (кафедра физики, БГТУ)

**ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРА  $J_i / J_a$  ( $J_i$  – ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА АССИСТИРУЮЩИХ ИОНОВ;  $J_a$  – ПЛОТНОСТЬ ПОТОКА АТОМОВ ОСАЖДАЕМОГО ПОКРЫТИЯ) НА ТОЛЩИНУ ПОКРЫТИЯ В СТРУКТУРАХ Cu/Al, ПОЛУЧЕННЫХ МЕТОДОМ ДИНАМИЧЕСКОГО АТОМНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ**

Модификация приповерхностных слоев материалов и изделий пучками заряженных частиц и потоками плазмы активно исследуется в последние десятилетия [1–3]. Одним из методов ионно-лучевого модифицирования поверхности материалов является метод динамического атомного перемешивания (ДАП). Суть этого метода состоит в том, что процесс осаждения покрытий на подложку сопровождается облучением ионами инертных газов. Применение этого метода также обеспечивает хорошее сцепление осаждаемого покрытия с подложкой, при этом размеры по толщине и состав наносимых слоев не ограничиваются.

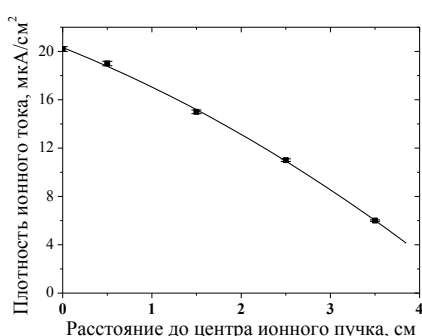
В данной работе на алюминиевую подложку наносилось медное покрытие при ассистировании процесса осаждения потоком ускоренных ионов  $Ag^+$  с энергией 6 кэВ. Скорость осаждения покрытия  $r$  составляла  $(0,120 \pm 0,005)$  нм/с, время осаждения покрытия –  $(130 \pm 2)$  с. Толщина покрытия, осаждаемого на подложку без ионного ассистирования, составляла  $(15,6 \pm 0,3)$  нм. В качестве ассистирующих ионов использовались ионы  $Ag^+$ . Диаметр ионного пучка составлял  $\sim 10$  см. Плотность тока  $j$  в центре ионного пучка была равна  $(20,2 \pm 0,2)$  мкА/см<sup>2</sup>. По мере удаления от центра пучка плотность ионного тока уменьшалась. Зависимости плотности  $j$  ионного тока и параметра  $J_i / J_a$  от расстояния до центра ионного пучка пред-

ставлены на рисунках 1 и 2. Изменение  $j$  в ионном пучке приводит к тому, что интегральный поток ( $\Phi$ ) ассистирующих ионов аргона в лах ионного пучка изменяется от  $0,7 \cdot 10^{16}$  до  $1,6 \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>. Используя  $j$  и  $r$  по формуле (1) можно рассчитать параметр  $J_i / J_a$ .

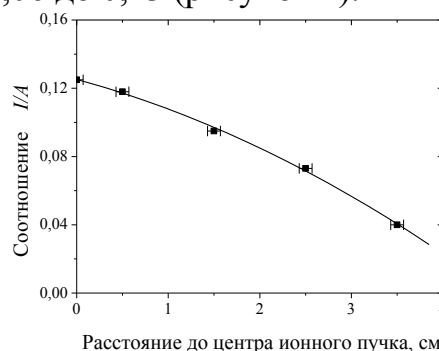
$$\frac{J_i}{J_a} = \frac{F \cdot j}{r \cdot \rho}, \quad (1)$$

где  $F$  – постоянная Фарадея;  $j$  – плотность ионного тока;  $r$  – скорость осаждения покрытия;  $M$  – молярная масса и  $\rho$  – плотность меди.

Расчеты показали, что используемый ионный пучок позволяет изменять параметр  $J_i / J_a$  в интервале от 0,06 до 0,13 (рисунок 2).



**Рисунок 1 – Зависимость  $j$  от расстояния до центра ионного пучка**



**Рисунок 2 – Зависимость параметра  $J_i / J_a$  от расстояния до центра ионного пучка**

При расчете толщины покрытия учитывались интегральные потоки ассистирующих ионов и нейтральных атомов, а также распыление атомов покрытия:

$$d = \frac{S \cdot J_i}{J_a \cdot \rho}, \quad (2)$$

где  $d_0$  – толщина покрытия, получаемого при осаждении без ионного ассистирования;  $S$  – коэффициент распыления меди ионами аргона. Элементный состав и распределение компонентов по глубине полученных структур изучали методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) ионов гелия. Экспериментальный спектр РОР от сформированной структуры Cu/Al показан на рисунке 3.

На спектре РОР мы наблюдаем сигналы от атомов подложки Al, атомов осажденного покрытия Cu, атомов Ag и атомов сопутствующей примеси O. Используя компьютерное моделирование, были построены концентрационные профили композиционного состава структур Cu/Al (рисунок 4).



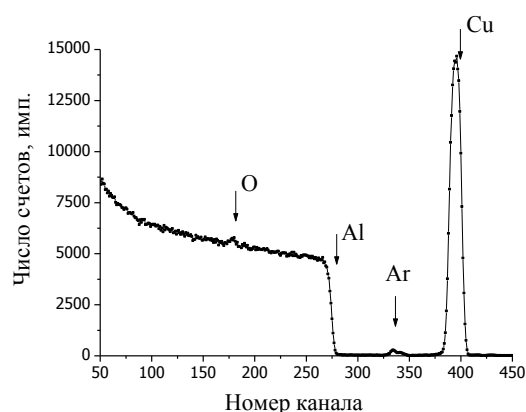


Рисунок 3 – Спектр РОР ионов гелия от структуры Cu/Al

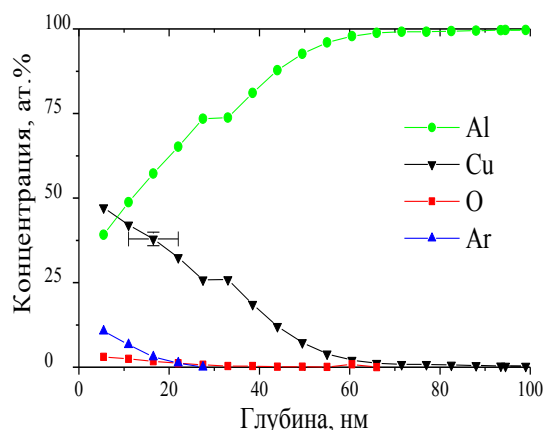


Рисунок 4 – Распределение компонентов по глубине в структуре Cu/Al

По данным компьютерного моделирования и используя методику [3], были экспериментально определены толщины покрытия при различных значениях параметра  $J_i / J_a$ . Сравнительные данные приведены на рисунке 5. Из рисунка видно, что при значениях  $(J_i / J_a) = 0,07-0,13$  экспериментально определенная толщина покрытия выше рассчитанной толщины, а при значениях  $(J_i / J_a) < 0,07$  приближается к рассчитанной.

Так как при расчете толщины покрытия мы учитывали только покрытия мы учитывали только распыление атомов меди ионами аргона, то наблюдаемое различие, по нашему мнению, связано с тем, что помимо распыления атомов меди, происходит преимущественное распыление атомов оксидной пленки и атомов алюминия из подложки. И при более интенсивных потоках ассистирующих ионов (больших значениях  $J_i / J_a$ ), когда процессы распыления играют существенную роль, количество атомов меди в пленке больше теоретически ожидаемого. Вследствие этого, экспериментально определенная толщина покрытия больше рассчитанной. При уменьшении  $J_i / J_a$ , определяющим является процесс распылению атомов меди, и толщина модифицированного слоя приближается к теоретически рассчитанной.

**Выводы.** Методом резерфордовского обратного рассеяния ионов гелия в сочетании с компьютерным моделированием определено, что при осаждении медного покрытия на алюминий методом динамического атомного перемешивания, в котором в качестве ассистирующих ионов использовались ионы  $Ar^+$  с энергией 6 кэВ и интегральными потоками  $(0,7-1,6) \cdot 10^{16}$  ион/см<sup>2</sup>, формируются покрытия толщиной  $\sim(10-15)$  нм. Установлено что толщина сформированного покрытия зависит от параметра  $J_i / J_a$  (отношение плотности потока  $J_i$  ассистирующих ионов к плотности потока  $J_a$  атомов осаждаемого покрытия). Следует отметить, что при расчете толщины покрытия необходимо учитывать не только процессы распыления атомов осаждаемой

пленки, но и процессы распыления атомов подложки и атомов сопутствующих примесей.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Соболев, О. В. Влияние условий получения на фазовый состав, структуру механические характеристики вакуумно-дуговых покрытий системы  $Zr - Ti - Si - N$  / О. В. Соболев, А. Д. Погребняк, В. М. Береснев // Физика металлов и металловедение. – 2011. – Т. 112, № 2. – С. 199–206.

2 Блинков, И. В. Многофазность материала покрытий как фактор, влияющий на формирование наноструктуры и их свойств / И. В. Блинков, А. О. Волхонский, А. Г. Юдин // ФХОМ. – 2011, – № 6. – С. 57–64.

3 Изучение металлсодержащих (Ti, Co) покрытий, осажденных на кремний при ионном ассистировании, ядерно-физическими методами / О. Г. Бобрович [и др.] // ФХОМ. – 2006. – № 1. – С. 54–58.

УДК 539.21

Студ. Е. С. Пугачев

Науч. рук. доц. А. В. Мисевич (кафедра физики, БГТУ)

### **РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ ФЕРМИ ОРГАНИЧЕСКОГО ПОЛУПРОВОДНИКА В ПРИБЛИЖЕНИИ КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ**

В настоящее время активно разрабатываются электронные устройства (газовые сенсоры, светоизлучающие диоды, солнечные элементы) на основе органических веществ и в частности на основе молекулярных кристаллов (фталоцианинов, периленов и др.). Для теоретического описания электрофизических свойств таких материалов необходимо знать, как влияет кристаллическая структура и наличие дефектов в кристалле на положение уровня Ферми. Широко известно выражение для энергии Ферми классического полупроводника, полученное в предположении малой концентрации легирующей примеси и малой степени компенсации [1]

$$\mu = 0,61 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon}, \quad (1)$$

где  $e$  – элементарный заряд,  $\epsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\epsilon$  – диэлектрическая проницаемость материала,  $r$  – среднее расстояние между атомами легирующей примеси.

Данное выражение часто используется при описании свойств молекулярных кристаллов, однако оправданность такого приближения никем

не доказана. Цель данного исследования – расчет энергетической плотности локализованных состояний и энергии Ферми в приближении кулоновского взаимодействия носителей заряда с заряженными примесями в кристаллах с наиболее простыми типами кристаллических решеток – кубической и тетрагональной.

В основу моделирования были положены следующие исходные положения: 1) рассматривалась решетка размерами  $10 \times 10 \times 10$  элементарных ячеек; 2) дефекты решетки имели отрицательный элементарный заряд и распределялись по объему решетки случайным образом; 3) доля дефектов варьировалась в пределах  $0,001 - 0,01$ ; 4) диэлектрическая проницаемость среды принималась равной 1; 5) концентрация узлов решеток варьировалась в пределах  $10^{27} - 10^{28} \text{ м}^{-3}$ ; 6) степень отклонения тетрагональной решетки от кубической характеризовалась параметром  $t = c/a$ , где  $c$  и  $a$  – параметры элементарной ячейки.

Алгоритм моделирования кулоновского расщепления зоны проводимости следующий:

1 Расчет параметров элементарной ячейки, исходя из концентрации узлов  $n$  и параметра тетрагональности  $t$

$$a = \sqrt[3]{t \cdot n}, \quad c = t \cdot a; \quad (2)$$

2 Расчет числа заряженных дефектов  $N_y$ , исходя из их доли  $y$  в решетке

$$N_y = y \cdot N_a \cdot N_b \cdot N_c, \quad (3)$$

где  $N_a \cdot N_b \cdot N_c$  – размер решетки.

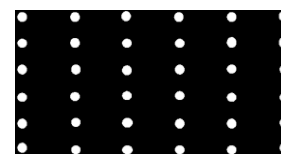
3 Случайное распределение заряженных дефектов по объему решетки (рисунок 1а).

4 Расчет кулоновского потенциала, создаваемого заряженными дефектами в узлах решетки.

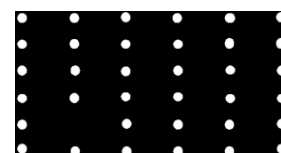
5 Размещение первого носителя заряда (дырки) в узле с наибольшим потенциалом (рисунок 1б).

6 Расчет кулоновского потенциала, создаваемого заряженными дефектами и носителем заряда в узлах решетки.

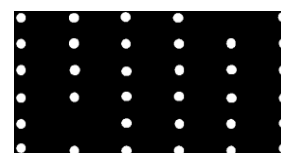
7 Размещение следующего носителя заряда (дырки) в узле с наибольшим потенциалом (рисунок 1в).



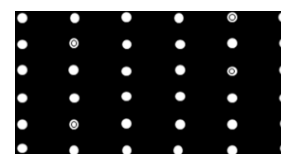
а)



б)



в)



г)

**Рисунок 1 – Размещение носителей заряда (двойные кружки) в решетке, содержащей заряженные дефекты (черные точки)**

8 Повторение действий. 6 и 7, до тех пор, пока все носители заряда, число которых равно числу дефектов, не займут наиболее выгодные положения в решетке (рисунок 1г).

9 Расчет результирующего кулоновского потенциала на всех узлах решетки.

10 Построение функции плотности электронных состояний решетки. На рисунке 2 в качестве примера показана функция плотности состояний для простой кубической решетки при  $n = 10^{27} \text{ м}^{-3}$  и  $y = 0,005$ .

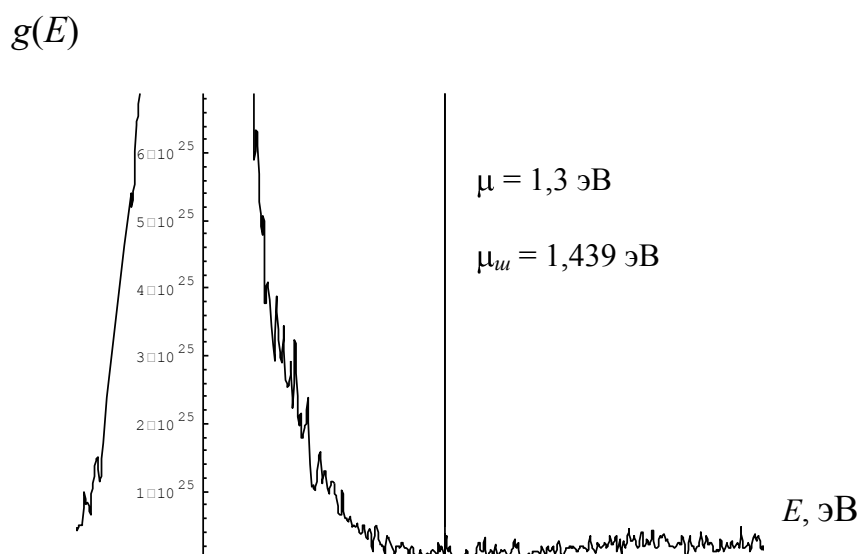


Рисунок 2 – Функция плотности электронных состояний для простой кубической решетки при  $n = 10^{27} \text{ м}^{-3}$  и  $y = 0,005$

11 Расчет энергии Ферми, исходя из полученной плотности состояний. Для функции плотности состояний, показанной на рисунке 2, значение энергии Ферми составило 1,3 эВ, тогда как расчет по формуле (1) дает значение 1,439 эВ.

Для простой кубической и тетрагональной решеток по данному алгоритму были рассчитаны зависимости энергии Ферми  $\mu$  от доли заряженных дефектов решетки  $y$ , параметра  $t$ , характеризующего тетрагональность решетки, и от доли примесных центров локализации в узлах решетки.

Анализ результатов моделирования позволяет сделать следующие выводы:

1) В простой кубической и тетрагональной кристаллических решетках плотность электронных состояний имеет кулоновскую щель в окрестности уровня Ферми.

2) Формула (1) дает заниженные значения энергии Ферми для простой кубической и тетрагональных кристаллических решеток.

3) Энергия Ферми в кубических и тетрагональных кристаллических решетках не зависит от доли заряженных дефектов решетки.

4) Увеличение параметра  $t$  тетрагональной кристаллической решетки приводит к возрастанию энергии Ферми.

5) Энергия Ферми в решетке, содержащей примесные центры локализации, зависит главным образом от концентрации тех состояний, энергетические уровни которых расположены ближе к уровню Ферми.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шкловский, Б. И. Электронные свойства легированных полупроводников / Б. И. Шкловский, А. Л. Эфрос. – М.: Наука, 1979. – 416 с.

УДК 547.594

Студ. Д. А. Литвинов

Науч. рук.: зав. кафедрой, доц. С. Г. Михалёнок;  
проф. В. С. Безбородов (кафедра органической химии, БГТУ)

### АРОМАТИЗАЦИЯ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННЫХ ЦИКЛОГЕКСЕНОВ

Многие вещества содержат в своей структуре шестичленные циклы, как насыщенные, так и ненасыщенные. Исходным фрагментом для синтеза таких веществ наиболее часто выступает циклогексенон. Это обусловлено тем, что он может вступать в широкий ряд реакций с образованием как циклогексановых производных [1], так и гетероциклических соединений.

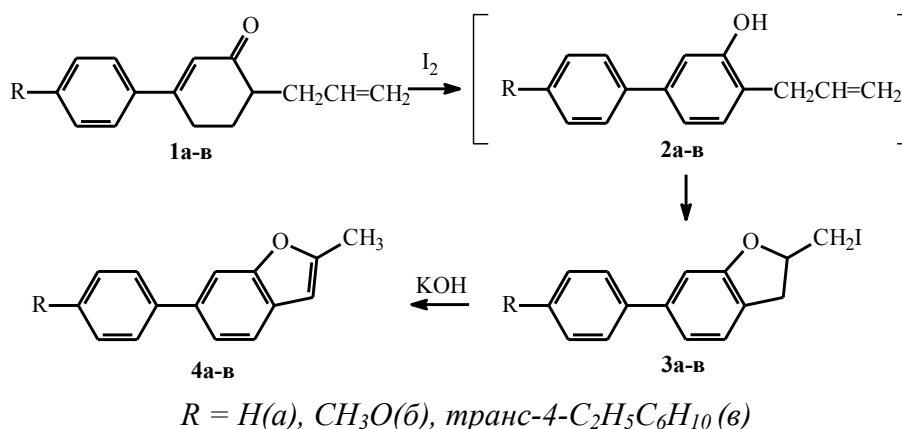
Циклогексенон широко применяется в качестве промежуточного вещества в синтезах различных соединений. Примером таких соединений могут служить жидкокристаллические вещества, содержащие в своем составе несколько циклов [2], противовоспалительные препараты [3], противозачаточные средства [4], препараты для лечения заболеваний и травм мозга [5], ароматизаторы [6], стероиды [7], а так же полупродукты синтеза стероидов [8].

Синтез 3,6-дизамещенных циклогексенонов **1a–в** проводился конденсацией соответствующих солей Манниха и аллилацетоуксусного эфира [9]. Одним из путей модификации циклогексенонового фрагмента является его ароматизация. Нами были выбраны два пути данного превращения: посредством реакции с  $I_2$  в спирте и  $PCl_5$  в бензоле. В первом случае ароматизацию 6-аллил-3-арилциклогекс-2-енонов **1a–в** осуществляли под действием иода в кипящем изопропиловом спирте. При этом процесс ароматизации протекал однозначно с образованием промежуточных замещенных *орто*-аллилфенолов **2a–в**,

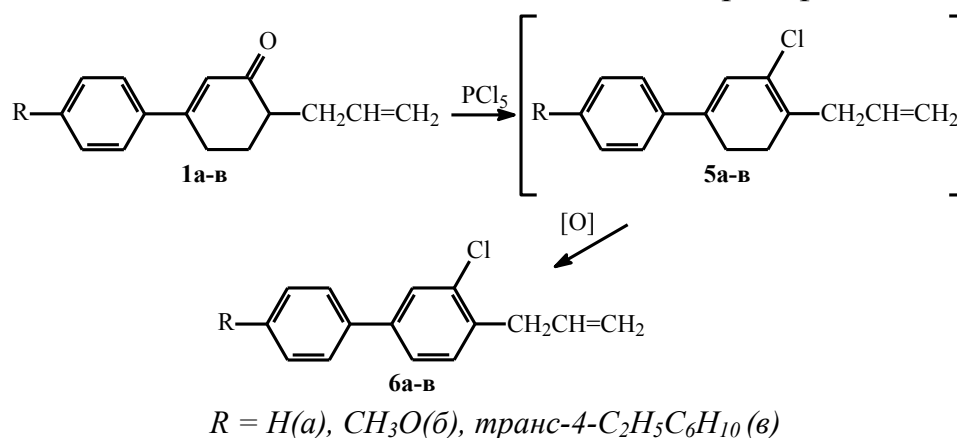
которые *in situ* под действием иода претерпевали циклизацию, приводящую с выходом более 90% к замещенным 2-иодметил-2,3-дигидробензофуранам **3а-в**.

Проведенные далее исследования показали, что 2-иодметил-2,3-дигидробензофураны **3а-в** при нагревании со щелочью в изопропиловом спирте легко дегидроиодируются и превращаются с выходом 88–95% в соответствующие замещенные 2-метилбензофураны **4а-в**.

Как известно, замещенные метилбензофураны широко распространены в природе и находят применение в фармацевтической промышленности для получения противоопухолевых, противогрибковых, противовирусных препаратов, других биологически активных антагонистов, лигандов рецепторов, предназначенных для лечения различных видов заболеваний [10].



Во втором случае ароматизацию 6-аллил-3-арилциклогекс-2-енонов **1а-в** осуществляли под действием пентахлорида фосфора в кипящем бензоле. При этом процесс ароматизации протекал однозначно с образованием промежуточных замещенных 1-аллил-2-хлордиенов **5а-в**, которые *in situ* под действием кислорода воздуха окислялись с выходом более 90% в 4-аллил-3-хлор-бифенилы **6а-в**.



Строение всех синтезированных соединений **1а-в**, **3а-в**, **4а-в**, **6а-в** подтверждено данными  $^1\text{H}$  ЯМР спектров.

Таким образом, при ароматизации 3-арилзамещенных циклогексенонов пентахлоридом фосфора образуются замещенные бифенилы. Как известно, мезоморфные производные бифенила могут образовывать смектическую или нематическую фазы при низкой температуре, характеризуются высоким значением оптической анизотропии и являются эффективными компонентами ЖК композиций, предназначенных для электрооптических устройств отображения информации [1].

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Bezborodov, V. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. Bezborodov, R. Dabrowski // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 299, №1 – P. 1–18.

2 Bezborodov, V.S. The synthesis and properties of some mesomorphic cyclohexene derivatives / V.S. Bezborodov [et al.] // *Liquid Crystals* – 1997. – Vol. 23, №1 – P. 69–75.

3 Baiocchi, L. Aromatization of aliphatic compounds-II on the aromatization of some alkyl substituted cyclohexenones / L. Baiocchi [et al.] // *Tetrahedron*. – 1978. – Vol. 34, № 7 – P. 951–954.

4 Carpio, H. Preparation of substituted naphthylcyclohexane derivatives and related compounds / H. Carpio [et al.] // *J. Med. Chem.* – 1970. – Vol. 13, №4 – P. 634–637.

5 Ester and amide substituted (2,3-dihydro-4-(3-oxo-1-cyclohexen-1-yl)phenoxy)alkanoic acids and their salts: пат 4719310 US, МКИ C07D 69/76 / A. M. Pietruszkiewicz, O. W. Woltersdorf; Merck & Co., Inc., Rahway, NJ. – Заявл. 23.12.1985; Опубли. 12.01.1988 – 8 p.

6 Smoking compositions containing a hexahydrobenzofuranone flavorant: пат. 5114493 US, МКИ A24B 3/12; C07D 307/02; A24B 3/12; C07D 307/02 / Kenneth F. Podraza, Richmond V.; Philip Morris Inc., New York, N.Y. – Заявл. 02.11.1988; Опубли. 19.05.1992 – 5 p.

7 Menon, C.S. Synthesis of estrone intermediates / C.S. Uenon and S.V. Sunthakar // *Tetrahedron Letters* – 1967. – №9 – P. 799–802.

8 Ахрем, А.А. Новый путь синтеза 2-ацилциклогександионов-1,2 / А.А. Ахрем [и др.] // *Доклады АН СССР* – 1974. – Т.216, №5 – С. 1045–1047.

9 Литвинов, Д.А. Синтез и продукты модификации 6-аллил-3-арилзамещенного циклогексенона / Д.А. Литвинов [и др.] // Приложение к журналу «Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі» – 2014. – Часть 1 – С. 68–70.

10 Gfesser, G. A. Structure–activity relationships of arylbenzofuran H3 receptor antagonists // G. A. Gfesser [et al.] // *Bioorg. Med. Chem. Lett.* – 2005. – Vol. 15, № 10. – P. 2559–2563.

УДК547.661

Студ. В. В. Островерхов

Науч. рук.: зав. кафедрой, доц. С. Г. Михалёнок;

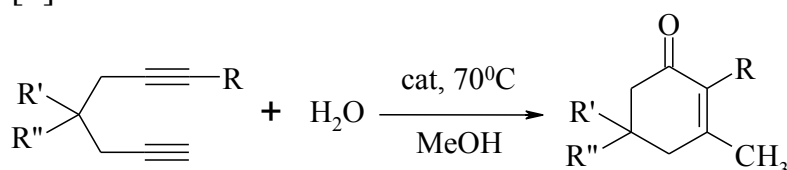
проф. В. С. Безбородов (кафедра органической химии, БГТУ)

**СИНТЕЗ 3,6-ДИЗАМЕЩЕННОГО ЦИКЛОГЕКСЕНОНА**

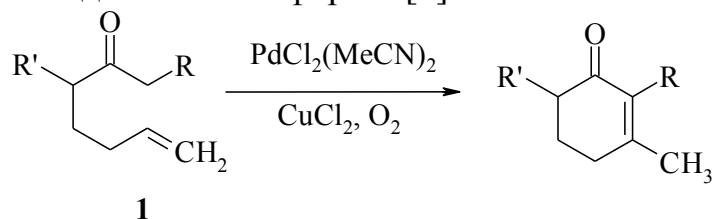
Циклогексеноны являются важными промежуточными веществами при получении жидкокристаллических веществ, лекарственных препаратов, ароматизаторов, стероидов.

Существует ряд способов для синтеза циклогексенонов.

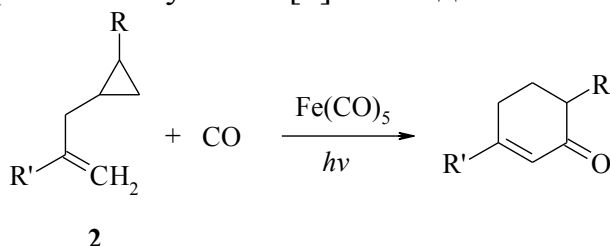
Один из них основан на циклизации 1,6-диенов в присутствии воды и катализатора с одновременным формированием енонового фрагмента [1].



Второй способ заключается во внутримолекулярной циклизации  $\delta$ -ненасыщенного кетона **1** в присутствии палладий содержащего катализатора и кислорода воздуха. В качестве промотора используют  $\text{CuCl}_2$ , благодаря которому отработанный палладиевый катализатор вновь окисляется до активной формы [2].



Еще одна методика предполагает реакцию циклизации аллилциклопропана **2** в атмосфере  $\text{CO}$ . Катализируется реакция пентакарбониллом железа при УФ-облучении [3]. Выход более 85%.

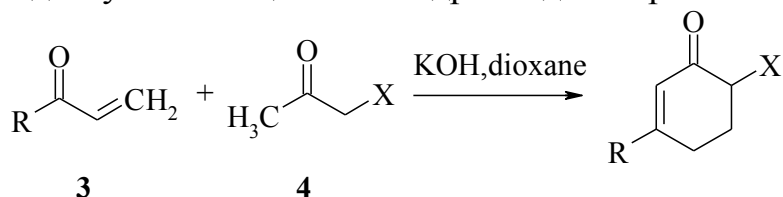


Протеканию всех этих трех реакций необходимо наличие дорогостоящего или токсичного катализатора и труднодоступного субстрата.

Более универсальным является метод, основанный на циклоконденсации  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона **3** и активированного карбонильного соединения **4** типа ацетоуксусного эфира или его аналогов. В ка-



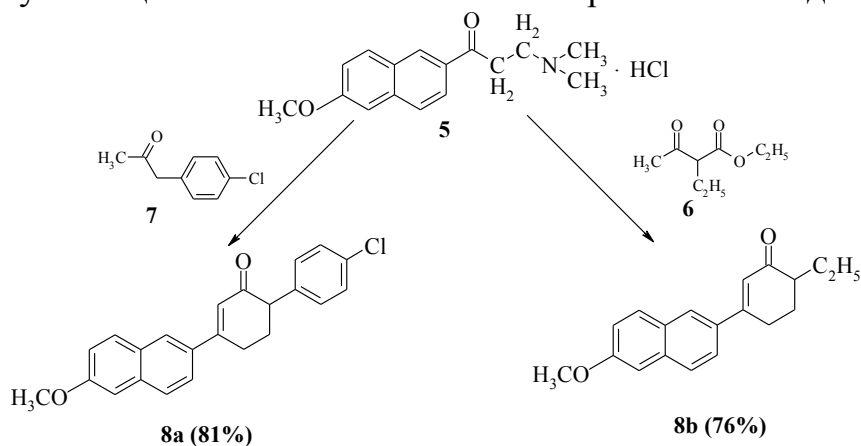
честве активирующего заместителя может служить либо электроноакцепторная группа, либо ароматическое ядро. В качестве катализаторов используют доступные вещества – гидроксиды натрия или калия [4].



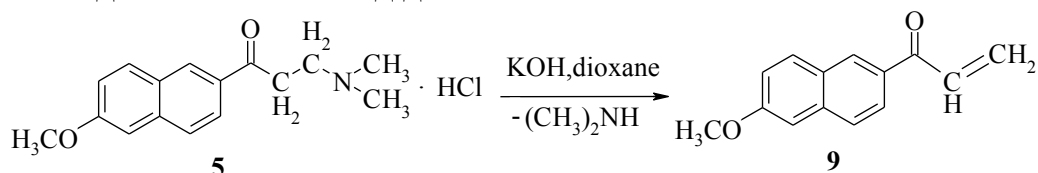
где X=Ar, ЭА-заместитель.

Вследствие малой стабильности енонов их, как правило, получают *in situ* из более доступных и стабильных субстратов.

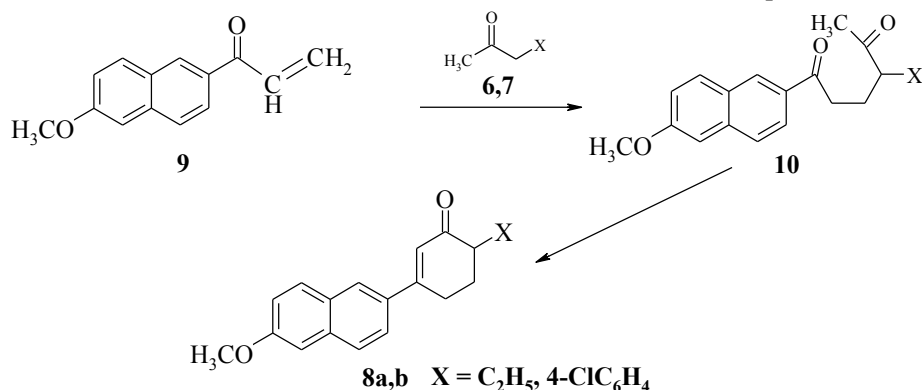
Целью нашей работы являлось получение 3,6-дизамещенных циклогексенонов, содержащих нафтильный заместитель, обуславливающий наличие определенных жидкокристаллических свойств у продуктов последующих превращений. В качестве источника  $\alpha,\beta$ -ненасыщенного кетона нами была выбрана соответствующая соль Манниха **5**, которая подвергалась циклоконденсации с 4-хлорфенилацетоном **7** или этилацетоуксусным эфиром **6**. В результате были получены циклогексеноны **8a** и **8b** с хорошими выходами.



Енон **9** образовывался *in situ* из соли Манниха путем элиминирования диметиламина под действием KOH.



Далее енон конденсировался с активированным карбонильным соединением с образованием дикетона **10**, который в щелочной среде путем циклизации и дегидратации превращался в конечные циклогексеноны **8a** и **8b**.



Таким образом на основе нафтилсодержащей соли Манниха и доступных активированных карбонильных соединений получены с высоким выходом 3,6-дизамещенные циклогексеноны, которые перспективны в качестве промежуточных веществ при синтезе жидкокристаллических соединений

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Zhang, C. Platinum-Catalyzed Hydrative Cyclization of 1,6-Diynes for the Synthesis of 3,5-Substituted Conjugated Cyclohexenones / C. Zhang [et al.] // *Molecules* – 2010. – Vol. 15, № 7 – P. 5045 – 5052.

2 Wang, P.T. First Pd Catalyzed Oxidative Alkylation of Olefins / P.T. Wang [et al.] // *J. Am. Chem. Soc.* – 2002. – Vol. 125, №3 – P. 648–649.

3 Taber, D.A. A Three-Step Route to a Tricyclic Steroid Precursor / D. A. Taber, R. B. Sheth // *J. Org. Chem.* – 2008. – Vol. 73, №20 – P. 8030–8032.

4 Bezborodov, V. Present and future of the liquid crystals chemistry / V. Bezborodov, R. Dabrowski // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* – 1997. – Vol. 299, № 1 – P. 1–18.

УДК 57.044

Студ. Е. А. Хилькевич, В. В. Касинская, Н. Ю. Тананко,  
 Науч. рук.: зав. кафедрой, проф. В. Н. Босак  
 (кафедра безопасности жизнедеятельности, БГТУ);  
 ст. преп. Е. А. Флюрик  
 (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### ВЛИЯНИЕ УВЛАЖНЯЮЩЕГО РАСТВОРА ДЛЯ ПЕЧАТНЫХ ФОРМ НА ЧЕЛОВЕКА И ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

**Введение.** В современной полиграфии существует несколько видов печати. Самый распространенным на сегодня является офсет. Для этого способа печати применяется плоская печатная форма, на которой печатные и пробельные элементы расположены практически в одной плоскости. В процессе печатания офсетным способом проис-

ходит избирательное смачивание формы, то есть печатающие элементы смачиваются краской, а пробельные – водным увлажняющим раствором.

Современный увлажняющий раствор состоит из воды, увлажняющей добавки и изопропилового спирта [1].

Использование изопропилового спирта в увлажняющих растворах весьма популярно, т. к. он уменьшает поверхностное натяжение и позволяет намного легче управлять печатной машиной и добиваться оптимального соотношения краска/вода, дает более ровное увлажнение накатного валика, быстрее испаряется и уменьшает эмульгирование краски.

Изопропиловый спирт является химически агрессивным веществом, но имеет очень широкую сферу применения. Он является отличным растворителем многих эфирных масел, алкалоидов, некоторых синтетических смол и др. Растворимость в нем многих органических веществ, например, масел, восков, эфиров, больше, чем в этаноле, этим и объясняется его популярность. В промышленности изопропиловый спирт получают в основном сернокислотной или прямой гидратацией пропилена. Изопропиловый спирт приводит к образованию озона в нижних слоях атмосферы в ходе реакции с оксидами азота под действием солнечного света.

Офсетные типографии используют раствор изопропиловый спирта в концентрации вплоть до 35%. Эта концентрация значительно превышает максимально допустимую во многих странах мира и отдельных штатах США. Многие государственные ведомства запрещают использование изопропилового спирта в концентрации выше 8,5%. Например, в тех областях США, где качество атмосферного воздуха не соответствует государственно установленным стандартам, запрещается использование изопропилового спирта в типографиях [2].

При использовании растворов на базе изопропилового спирта, печатнику приходится постоянно добавлять новые порции изопропанола, чтобы обеспечить постоянную концентрацию. Это связано с низкой температурой кипения данного вещества и его быстрым испарением. При этом происходят выбросы органических летучих веществ, которые оказывают негативное влияние на состояние работника.

**Результаты и их обсуждение.** Для изучения влияния увлажняющего раствора для печатных форм на живые организмы был поставлен следующий эксперимент: в каждую чашку Петри посеяны по 20 семян кресс-салата, полив которых осуществляли двумя видами коммерческих увлажняющих растворов с различными концентрациями изопропилового спирта. В ходе проведенных исследований получены следующие результаты (таблица).

Таблица – Экспериментальные результаты

Концентрация раствора	Всхожесть семян*, шт.	
	полив раствором №1	полив раствором №2
Контроль	20	20
Исходный раствор	17	0
Разбавленный в 2 раза исходный раствор	14	0

\* – среднеарифметическое значение трех параллельных экспериментов

Полученные результаты свидетельствуют о том, что изопропиловый спирт в составе увлажняющего раствора оказывает негативное влияние на живые организмы.

Заметное уменьшение всхожести семян, политых раствором №2 по сравнению с посевами, политыми раствором №1, говорит о необходимости соблюдения рекомендованной концентрации изопропилового спирта в составе увлажняющего раствора.

Вдыхание потенциально опасных химических веществ может иметь место на любой стадии полиграфического процесса, где происходит испарение спиртов или растворителей в производственную среду. Поэтому необходимо использовать охлажденные циркулярные насосы для ограничения испарения изопропилового спирта из увлажняющих растворов в процессе плоской печати, использовать закрытые емкости для всех растворителей и смывочных растворов, а также контролировать качества контейнеров и бочек для хранения летучих веществ, чтобы обеспечить их хранение в закрытом виде и в проветриваемых помещениях или площадках, ограничивать доступ работников в печатные цехи и в зоны, где могут происходить выбросы токсичных веществ.

Во избежание негативных последствий использования изопропилового спирта в составе увлажняющего раствора в полиграфии необходимо придерживаться требований установленных ГОСТ 12.1.007. Согласно которого изопропиловый спирт по степени воздействия на организм относится к веществам 3-го класса опасности (умеренно опасные вещества). Предельно допустимая концентрация (ПДК) паров изопропилового спирта в воздухе рабочей зоны –  $10 \text{ мг/м}^3$ . Изопропиловый спирт обладает наркотическим действием. Отравление возможно при вдыхании паров при превышении ПДК [3].

Также к рекомендациям можно отнести отказ от использования увлажняющих растворов на основе изопропилового спирта, а применять вместо них заменители, которые содержат этиленгликоль, этоксиэтанол. Они помогают снизить выбросы летучих органических веществ [2].

**Заключение.** На основе проведенных исследований можно сделать вывод о негативном влиянии изопропилового спирта в составе

увлажняющего раствора на живые организмы, и о преимуществах технологии без спиртового увлажнения. Типографии должны существенно снизить, а в перспективе полностью отказаться от использования данного вида увлажняющих растворов при печати.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кулак, М. И. Технология полиграфического производства / М. И. Кулак, С. А. Ничипорович, Н. Э. Трусевич. – Минск: Беларус. навука, 2011. – 371 с.

2 Green-Printing. Экологичная полиграфия [Электронный ресурс] / – Режим доступа: [http://www.green-printing.ru/index.php?option=com\\_content&view](http://www.green-printing.ru/index.php?option=com_content&view). – Дата доступа: 12.03.2014.

3 Руководство по охране окружающей среды, здоровья и труда для полиграфического производства [Электронный ресурс] Режим доступа: <http://www.ifc.org/wps/wcm/connect>. – Дата доступа: 13.03.2012.

УДК 57.044

Студ. Е. Д. Сазонова, Я. И. Архипова, Е. С. Выдрицкая, А. Е. Урбан  
Науч. рук.: доц. А. К. Гармаза  
(кафедра безопасности жизнедеятельности, БГТУ);  
ст. преп. Е. А. Флорик  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ЧЕРНИЛ ДЛЯ ПЕЧАТИ НА ФИЗИОЛОГИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТЕНИЙ**

**Введение.** В наше время благодаря техническому прогрессу цветная печать используется не только на полиграфических предприятиях, но и в домашних условиях. Для домашнего использования доступны матричные, струйные и лазерные принтеры. Чернила — главный компонент любого принтера. Сегодня в принтерах используют следующие типы чернил: чернила на водной основе; чернила на сольвентной основе; УФ-закрепляемые чернила; латексные чернила.

Наиболее доступными и менее вредными являются чернила на водной основе, которые используются в струйных принтерах, вследствие чего данный тип принтеров чаще всего используется в домашних условиях. Огромное количество полиграфической продукции, изготовленной в домашних условиях с использованием водорастворимых чернил, выбрасывается после использования. Большое количество попадает на свалки, где может дожидаться утилизации долгое время. Под воздействием дождей и влажного воздуха водорастворимые чернила вымываются с носителя и вместе с влагой попадают в почву, откуда впоследствии все вещества, входящие в состав чернил, поступают в подземные воды, растения.

Учитывая наибольшую распространенность водорастворимых чернил, перед нами была поставлена цель: определить влияние водорастворимых чернил на окружающую среду, в частности на физиологические параметры растений.

Задачи исследования: 1) выяснить состав водорастворимых чернил; 2) изучить их влияние на физиологические параметры растений.

В составе водорастворимых чернил имеется целый ряд химических компонентов, основными из которых являются: вода; синтетический органический краситель или пигмент; соразворитель; смачиватель; ПАВ; регуляторы поверхностного натяжения, динамической вязкости и кислотности чернил; биоцид и другие добавки. Всего в составе чернил может быть от 8 до 15 компонентов.

**Основная часть.** Для исследования использовали водорастворимые чернила для струйных принтеров марки HP.

Кусочки губки, смоченные чернилами желтого, пурпурного, синего и черного цветов, помещали в чашки Петри, засыпали землей и высаживали семена кресс-салата (20 семян на чашку Петри). Для эксперимента были выбраны семена кресс-салата. Данное растение было выбрано поскольку оно неприхотливо и успешно прорастает при питательном слое почвы всего в 2–4 см, а также является хорошим индикатором состояния окружающей среды.

Через 6 дней были проанализированы взошедшие ростки (таблица).

**Таблица – Экспериментальные данные**

Цвет чернил	Средний размер части растения*, см			Всхожесть, %
	корень	стебель	лист	
синий	1,2	3,4	1,1	65%
желтый	0,9	2,5	1,2	69%
пурпурный	0,9	2,4	1,9	45%
черный	1,6	3,9	1,7	70%
контроль	3,2	4,7	2,4	95%

\* — среднеарифметическое значение трех параллельных экспериментов

**Заключение.** Анализ полученных данных показал, что наихудшие показатели были отмечены в пробах с желтой и пурпурной красками. У растений, которые росли в почве с данными чернилами, фиксируется наименьшее развитие корневой системы, наименьшая длина стебля, стебель искривлен, листовая пластинка плохо развита. Минимальная всхожесть была зафиксирована в пробах с пурпурной краской — всего 45%. Средний размер частей ростков, выращенных в почве с синей краской, находился между показателями ростков, выращенных в почве с желтой и пурпурной краской. Их всхожесть находится на втором месте после проб с пурпурной краской и составляет 65% от начального количества семян. На третьем месте по всхожести

находятся пробы с желтой краской — 69%. Растения пробы с черной краской по своим физиологическим параметрам наиболее приближены к растениям контрольных образцов. Средняя всхожесть равна 70%.

Таким образом, наибольшее вредное воздействие на физиологические параметры растений оказали чернила желтого и пурпурного цветов. Такие результаты, вероятно, объясняются веществами, входящими в состав красящей основы данных чернил.

УДК 7.025.4+579.63

Студ. А. С. Заплатаина; студ. А. С. Гуца; инж. О. В. Нестер  
Науч. рук.: ст. преп. Е. А. Флюрик  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ);  
зав. кафедрой, проф. В. Н. Босак  
(кафедра безопасности жизнедеятельности, БГТУ)

### **БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПОВРЕЖДЕНИЯ ДОКУМЕНТОВ**

**Введение.** Пыль – мелкие твердые частицы органического или минерального происхождения размером до 0,1 мм [1]. Бумажная пыль состоит из фрагментов бумажных волокон, частиц целлюлозы, клеев и наполнителей (например, глина, диоксид титана и карбонат кальция). Бумажная пыль является хорошей средой обитания микроорганизмов: бактерий, мицелиарных грибов, дрожжей, а также микроскопических насекомых, которые в свою очередь являются одними из сильнейших аллергенов для человека и могут быть причинами ринита, трахеита, пневмокониоза, отека Квинке, дерматита и т. п. Вред пыли объясняется тем, что человек вдыхает пыль вместе с воздухом. Частицы пыли повреждают стенки альвеол, нарушая первый иммунный барьер и открывая путь инфекциям и аллергенам. Аллергия на пыль проявляется в виде симптомов: насморк, чиханье, слезящиеся глаза.

Кроме того, микроорганизмы способны разрушать целлюлозные волокна и изменять внешний вид книг и документов, особенно это касается старых и раритетных изданий. Именно поэтому важно следить за уровнем пыли в хранилищах книг.

Цель работы – выделение и идентификация микроорганизмов из книг, хранящихся в книгохранилище библиотеки УО «БГТУ».

**Описание эксперимента.** Для анализа микробиологического состава были исследованы следующие книги: образец 1: «Введение и летние экскурсии в природу», Б. В. Всесвятский, Москва, 1927 г.; образец 2: «Основы теории Галуа», Н. Г. Чеботарев, СССР, 1927 г.; образец 3: «Лесной журнал», 1887 г.; образец 4: «История политической экономии», А. И. Чупров, Москва, 1918 г.

Для выделения микроорганизмов был использован седиментационный метод Коха. Из каждой книги были отобраны образцы пыли и помещены в чашку Петри с питательной средой (питательным агаром), которые помещали в термостат с температурой 30°C на 4 суток. Далее колонии микроорганизмов на чашках Петри изучаются визуально. Критерий оценки: чем больше объект исследования загрязнен микроорганизмами, тем вероятнее наличие большого количества патогенов в исследуемом образце, а, следовательно, и в тестируемом объекте среды обитания (книге).

**Результаты и их обсуждение.** В каждом исследованном образце были обнаружены грибы и бактерии. Микроорганизмы изучили с помощью светового микроскопа. Микроскопирование проводили с иммерсионной системой. Результаты эксперимента представлены в таблице.

Таблица – Результаты исследования микроорганизмов

№ образца	Класс микроорганизмов	Описание колонии	Количество колоний в чашке Петри	Предположительный род
1	2	3	4	5
1	бактерии	белые колонии, круглой формы с ровными краями, диаметр колонии 1 мм	460	диплококки
		бежевые колонии с кратерообразными краями, диаметр колонии 2 мм	31	кlostридии
		светло-розовая, круглая с ровными краями, диаметр колонии 1 мм	1	–
		бугристая кратерообразная колония с рваными краями	1	–
	грибы	ворсистая, серо-зеленая колония	1	пеницилин
2	бактерии	бежевые колонии с кратерообразными краями, диаметр колонии 2 мм	3	кlostридии
		розовая слизевая	1	–
		белые, плоские, круглые, диаметр колонии 1 мм	3	–
		колонии бежевого цвета, имеющие глубокий рост	3	–
3	бактерии	светло-желтая колония круглой формы с плоскими краями	1	–
		бежевые колонии с кратерообразными краями, диаметр колонии 2 мм	1	кlostридии
		желтая колония круглой плоской формы	1	–
		светло-оранжевая колония с ровными краями, диаметр колонии 1 мм	1	–
	грибы	ворсистая, серо-зеленая колония	1	пеницилин



## Продолжение таблицы

1	2	3	4	5
4	бактерии	желтая колония, круглой формы с плоскими краями	3	–
		бежевые колонии с кратерообразными краями, диаметр колонии 2 мм	2	кlostридии
		колонии, имеющие глубинный рост	2	–
	грибы	ворсистая, коричневая колония, с явно выраженными спорами	1	аспергилл

Наибольшее количество колонии бактерий было обнаружено в образце № 1 («Введение и летние экскурсии в природу»).

Дальнейшая работа будет направлена на идентификацию всех выделенных штаммов микроорганизмов.

**Заключение.** Результаты проведенной работы подтвердили, что книги являются прекрасной средой обитания для микроорганизмов. Поэтому в помещениях с большим количеством книг требуется повышенный уровень контроля за их состоянием. Рекомендуется: проводить гигиеническую обработку помещений не менее одного раза в год; регулярно проветривать помещения, в которых хранятся книги и документы; вновь поступающие документы обследовать и при необходимости выполнять гигиеническую и/или дезинфекционную обработку; обследование, очистку и временное хранение пораженных документов выполнять в изолированном помещении.

Также рекомендуется проводить обеспыливание архивных документов, например, с использованием сублимационной камеры (компания Frozen in Time) [2].

Кроме того, в настоящее время активно пропагандируется использование синтетических материалов (синтетической бумаги) при изготовлении эксклюзивных изданий и документов государственного значения.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Вред пыли [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://vreden-polezen.ru/prochee/item/9-vred-pyli.html>. – Дата доступа: 02.04.14.

2 Участок биологического контроля и гигиенической очистки документов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://rgantd.ru/laboratoriya-mikrofilmirovaniya-i-restavratsii/strukturalaboratorii/uchastok-biologicheskogo-kontrolya.shtml>. – Дата доступа: 02.04.14.

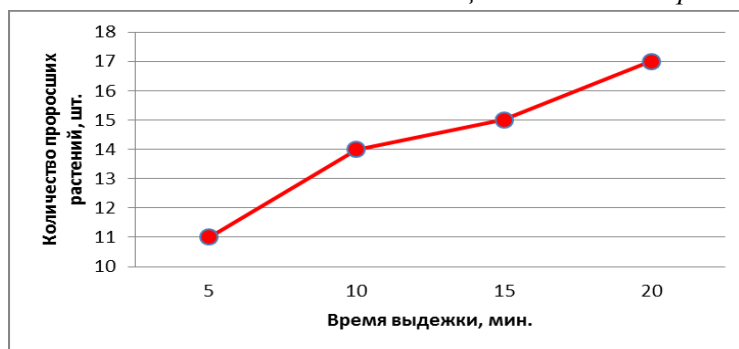
## **ВЛИЯНИЕ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА НА ВСХОЖЕСТЬ РАСТЕНИЙ**

**Введение.** Флексопечать — способ печати, который представляет собой прямую высокую печать низковязкими водными, спиртовыми или УФ-красками, закрепляющимися на различных впитывающих и невпитывающих материалах с применением эластичных печатных форм.

В зависимости от способа закрепления на оттиске, все флексографские краски можно разделить на несколько типов: водорастворимые, которые закрепляются путем впитывания и испарения; на основе летучих растворителей (чаще всего это спиртовые или спирторастворимые краски), закрепляющиеся путем испарения; УФ-отверждаемые, закрепляющиеся посредством УФ-излучения. Краски на основе летучих растворителей используют для печати на невпитывающих подложках и поэтому широко используются при печати на гибких упаковках. Они закрепляются за счет испарения растворителя. Компоненты флексографских красок на основе растворителей могут комбинироваться в следующих соотношениях: растворитель – 40–60%, пигмент – 15–40%, пленкообразующее – 10–15% и добавки до 5%. Краски на основе летучих растворителей являются экологически менее чистыми, чем водорастворимые, однако они дешевле их [1]. В качестве растворителей используют следующие летучие органические вещества: этилацетат, этоксилпропанол, н-пропиловый спирт, метоксипропанол, изопропиловый спирт. Данные соединения обладают токсичностью, а также опасным ингаляционным воздействием. Из этого можно сделать вывод, что использование данных соединений в составе красок наносит вред здоровью людей, работающих с ними.

Целью нашей работы было определить влияние изопропилового спирта на всхожесть растений, на примере кресс-салата.

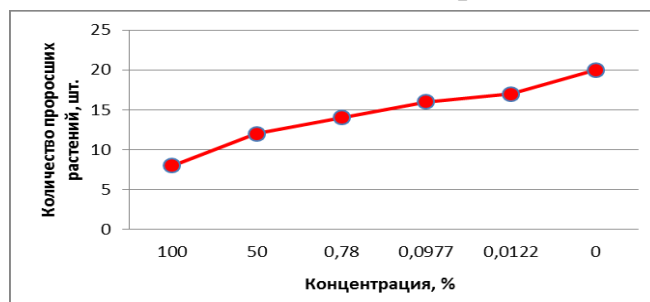
Изопропиловый спирт по своему токсическому воздействию напоминает этанол, вызывая угнетение центральной нервной системы и поражая внутренние органы. В высокой концентрации приводит к коме, конвульсиям и летальному исходу (около 3–4 г/кг) [2]. **Результаты и их обсуждение.** Первая часть эксперимента была направлена на определение всхожести семян при выдерживании их в изопропиловом спирте (5–20 мин). После обработки семена высевали по 20 шт. в чашки Петри с одинаковым количеством земли. Результаты эксперимента приведены на рисунке 1.



**Рисунок 1** – Зависимость количества проросших семян от времени выдержки

Как видно из рисунка 1 выдерживание семян в спирте оказало благотворное влияние на всхожесть семян. С нашей точки зрения это можно объяснить тем, что изопропиловый спирт, как известно, применяют в качестве биологического консерванта. Он представляет собой сравнительно нетоксичную альтернативу формальдегиду и другим синтетическим консервантам. Таким образом, спирт мог оказать ингибирующее воздействие на почвенные микроорганизмы и тем самым нивелировать их действие на всхожесть семян.

Однако результаты следующего эксперимента показали, что полив семян изопропиловым спиртом с различными концентрациями (0–100%) привел к снижению всхожести семян, что отражено на рисунке 2, 3а, 3б. Что на наш взгляд можно объяснить взаимодействием изопропилового спирта с компонентами почвы и образованием веществ негативно влияющих на всхожесть кресс–салата.



**Рисунок 2** — Зависимость количества проросших семян от концентрации изопропилового спирта (0–100%)



а



б

а — концентрация изопропилового спирта – 100%,  
б — концентрация изопропилового спирта 0 % (контроль)

**Рисунок 3** — Проросшие семена вид кресс–салата

**Заключение.** На основе полученных результатов можно сделать вывод о негативном воздействии на окружающую среду изопропилового спирта, поэтому в качестве растворителя красок для флексопечати необходимо использовать менее токсичные соединения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 На здоровье [Электронный ресурс] / Изопропиловый спирт.– Режим доступа: <http://www.nazdor.ru/topics/improvement>. – Дата доступа : 15.04.2014.

2 Научно-производственное частное унитарное предприятие [Электронный ресурс] / Растворители во флексопечати. – Режим доступа: <http://startlkm.by/izopropilovy-spirit>. – Дата доступа: 13.04.2014.

UDK 811.111:379.85

Студ. А. М. Карпова

Науч. рук. С. И. Шпановская (кафедра иностранных языков, БГТУ)

#### **EXTREME TOURISM IN BELARUS**

Over the decades, tourism has experienced continued growth and deepening diversification to become one of the fastest growing economic sectors in the world. Modern tourism is closely linked to development and encompasses a growing number of new destination. These dynamics have turned tourism into a key driver for socio-economic progress.

Today, the business volume of tourism equals or even surpasses that of oil exports, food products or automobiles. Tourism has become one of the major players in international commerce, and represents at the same time one of the main income sources for many developing countries. This growth goes hand in hand with increasing diversification and competition among destinations. For this reason, I'd like to outline a new way of the tourism development in our country, namely extreme tourism.

Extreme tourism is a powerful branch of economy which gets inputs according to the ambition of people and especially due to their feelings. There are many types of extreme routes for the mysterious places all over the world but there is one thing they all have in common: it is unbelievable feeling. Such tours are really popular all over the world and we also have opportunities for the development of extremal tourism. It could help to develop both inbound and outbound tourism. Also it can help us to increase a national budget.

I want to present a new route: "The most mysterious places of Belarus". Belarus possesses not only high natural and historical potential also it hides many secrets and nobody could find it out. The first object is "Devil Lake". Devil Lake is a really tranquil area, but not always. You will not find here any species of birds and animals. Even the fish. Sometimes local people see unusual glow on the mirror-like water surfaces. They suppose that it is a lost soul of the women who hid her loot treasures. Our next at-

traction is Kopti road. On this road many terrible accidents have happened. Moreover, many people said about a white woman who had crossed the road. The white figure of woman was seen in 1990 and terrible accidents still continue to happen. Tourists should be careful with photos because anyone who tried to take a photo there lost their cameras.

After all tourists visit Orsha – “House of horror”. This house is like a center of the bad energetic. The first holder was a rich man, his enemies killed him. Next holders experienced the fire. The third lived out two robberies. Many years the house was empty, and nobody bought it, until the old businessman did it. But he was found dead in his bedroom.

Another stop is Borisov, the destination is Mystical Slope. It is an amazing place for those who like to risk. Nobody knows how it appeared, but every night people hear a strange noise which can be compared with an animal mooring. Many builders tried to find out what it was and where the end of the tunnel was but they didn't get anything.

The pearl of this tour is Olshansky Tower. Olshansky Tower was included on the list of the most mysterious places all over the world. Olshanski Tower is embraced by legends. Many years ago it was a beautiful castle in the possession of Sapegas genus. But legends tell that the construction was very bad. There was a wall, which had been always ruined and nobody knew how to make it dense. They decided to make a sacrifice, to immure the first woman who would come. The first woman was a wife of the builder and unfortunately she stayed there forever. The next poor soul is a soul of the monk, which fell in love with a daughter of the sailor, and he immured the monk in the castles dungeon. There are many witnesses who saw a dangerous looking shadow of this monk and a poor girl. During the Second World War many scary events happened here, many murders were made. But history is silent about it.

Every year there is a wonderful opportunity to plunge deeply into the history and to feel as a resident of the Grand Duchy of Lithuania by attending one of the numerous medieval festivals and knight tournaments in Novogrudok. Such spectacular scenes as castle assault, knight mass battles and equestrian contests will undoubtedly impress a visitor from the XXI century. But shining armors, brave knights and lovely princesses cover cruel fights. Many archeologists found here remnants of ammunition, tableware, embroidery. That is why many legends appeared. This route can be a very lucrative business: It is a service with little overhead and start-up costs. Everyone likes a good ghost story, and the tours can be fun. The best ones tell their audiences about fascinating local history, throwing in some spooky lore as well. When all the ingredients of beauty, desire, fascination and fear are mixed together, it produces a destination that creates a more compelling allure. Many people and especially students would like to make new discovers and to look to the eyes of their fear.

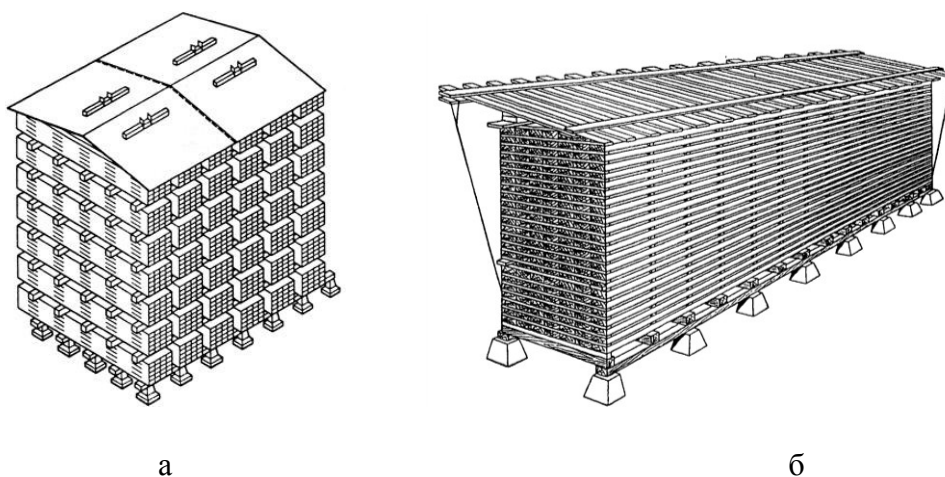
**PILING METHODS FOR AIR DRYING**

Trees contain a considerable amount of water. Most of this water must be evaporated before the lumber obtained from a tree can be converted into consumer products. The lumber from which most wood products are manufactured must be dried.

Several methods can be used to dry lumber, ranging from air and kiln drying to special seasoning processes. Basically, all methods involve moving moisture from the inside of the wood to the surface, where it is evaporated into the air. Of all the methods to remove large quantities of water from wood, air drying has the least capital costs, especially in the early stages of drying.

In order to get lumber of a good quality it is important to use some rules. One of them is staking piles. Lumber is stacked in a special way to maximize the surface of each piece of lumber exposed to the air and to support each piece so it will dry straight and without unnecessary warping.

Stacking of sawn softwood is regulated by All Union State standard 3808.1-80, hardwood – All Union State standard 7319-80 in Belarusian enterprises. Two ways of stacking are used in air drying yards: piece and packet. Stacks laid by these methods are called flat ordinary and flat packet (Fig. 1).



**Figure 1 – Piling methods of air drying in Belarus:**

**a – packet pile, b – ordinary pile**

Boards are stacked in rows on the piles in piece stacking process. If the same boards that are stacked are used for sticking, the stack is called a round stack. If specially prepared dry stickers are used, the rack is called a stack.

Stack is formed on foundation which provides stability of the stack and exhaust air. Foundation height (from ground level to the lower row of

boards) is 500 mm, in areas with high rainfall – it is 750 mm. The foundations consist of a wooden or concrete poles and stacking them runs. Layout of a foundation depends on the method of piling and stacking mechanisms. One pile is placed on the same species and size lumber. Proper stacking of boards in the pile ensures a good circulation of air in both the vertical and horizontal directions. The ends of the boards should not sag and warp. Ends are protected from cracking and direct sunlight.

Lumber is stacked in a pile of ordinary horizontal rows. Rows of boards are separated with stickers, thus ensures horizontal air circulation. All stickers adjacent height horizontal rows should be placed exactly one above the other and over the runs of the foundation base. Improper stacking of stickers leads to distortion of boards.

Boards laid in horizontal rows with space, which form vertical channels in the pile for air circulation. Depending on the lumber width and climatic zone the width of spacing can be 0.2 – 0.75 of board width. An exact vertical match of spaces should be provided in piling process. Otherwise, the movement resistance of air in the vertical direction is increased and thereby the drying process is slowed. Boards can be laid flush and countersunk in ordinary piles. The boards and ends flush with the outer edges of spacers located in the same vertical plane in flush piling. Ends of boards and outer ends of stickers should be located in the same vertical plane in countersunk piling. Riser and horizontal channels are created inside the stack to gain ventilation.

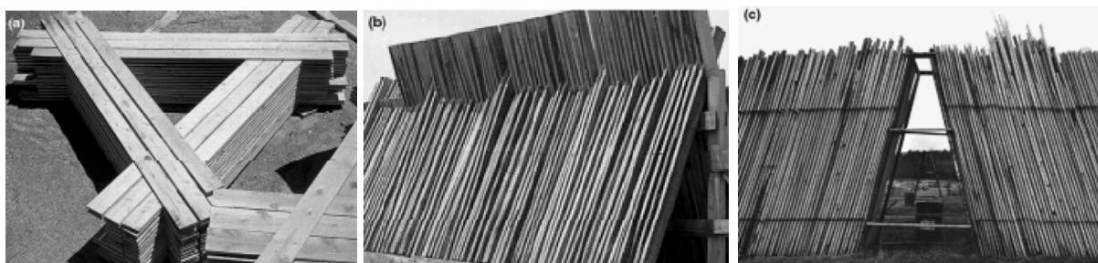
Packages that make up the package piles, are also formed on the stickers thickness of 19 – 25 – 40 mm and a width of 50 mm. Sticker length is determined by the width of the package. Number of stickers along the length of the packet must be equal to the number of runs in foundation.

The packet length should be taken as the maximum length of boards stacked in the package. Long boards are placed on the packet ends, the short ones are – in the middle. Outer ends of the boards are aligned on ends of the packet; the end of one of the adjacent boards is aligned on one, and the other end of the board – on the other end of the packet. Packets of equal size are stacked in one pile. Packet pile is formed of packets stacked on foundation in several rows in height.

Piles are covered with roofs which protect the lumber from sunlight and rain. Roofs should extend beyond the stacks of 0.5 – 0.75 m. Roofs with a slope of 12 cm to 1 m of length of ordinary pile roof. Gable roofs are used for packet piles.

These methods of piling are used in other countries, too. However, other methods were invented abroad: crib piling, end racking, and end piling. Crib piling may be single, double, or triple (Fig. 2a). The first plank

rests on a block at each end. One end of the second plank crosses the first plank with the other end resting on a third block. The third plank closes the triangle. Successive courses are built similar and on top of the first course. Crib piles are not provided with roofs. In end racking, the boards are placed upright and cross each other to form an “X” or an inverted “V” (Fig. 2b). End piling is approximately equivalent to tilting a flat pile on end until the boards are nearly vertical (Fig. 2c). In both end racking and end piling, the rows of boards are supported by frameworks. Neither of these types of pile is roofed. With end piling and end racking, it is important to support the lower ends of the boards above the ground surface. The lower ends of end-piled boards may rest on a spaced board platform or on boards laid directly on the ground. In end racking, the lower ends of the boards usually rest on timbers or planks placed directly on the ground.



**Figure 2 – Piling methods of air drying:**

**a – crib pile, b – end racking, c – end piling**

All these piling methods have disadvantages and advantages compared with flat piling. All three methods can be easily employed by one person; flat piling methods are more difficult for one person to do efficiently. These methods are also more susceptible to end and surface checking and warping than are flat piled. The ends of the boards in crib piling are likely to stain because of the retarded drying where they come in contact with each other. End piling and end racking promote rapid surface drying and consequently reduce the possibility of staining. But treating lumber with a fungicide is common today, so this piling method is rarely used as the primary method of stain control.

#### LIST OF REFERENCES

1 Raymond, C. Air Drying of Lumber. F. P. L / C. Raymond [et. al.]. – WI.: Madison, 1999. – pp. 33-49.

2 ГОСТ 3808.1-80: Пиломатериалы хвойных пород. Атмосферная сушка и хранение.



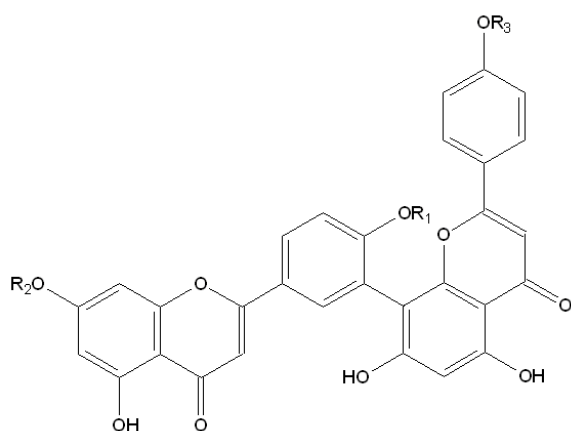
UDK 811.111:379.85:615.8

Студ. В. В. Мощный

Науч. рук. С. И. Шпановская (кафедра иностранных языков, БГТУ)

**THE POSSIBILITIES OF USING GINKGO BILOBA  
FOR CREATING COMPETITIVE TOURISM PRODUCT  
IN THE CONDITIONS OF RADIOACTIVE POLLUTION**

Tourism has become a popular global leisure activity and a major source of income for many countries. Today it is one of the most dynamically developed sectors of the national economy, in which the financial influence refers to the creation of new work places. The specific phenomenon of tourism provides the real possibilities of the regional development, particularly, in the regions of the social and economic differences.



As you know, at the current stage our government attributes great importance to the developing of tourism and health improvement of nation. But the Chernobyl accident had a significant impact on tourist's perception of the country.

Despite rich natural, historical, cultural resources tourism has been developed slowly. So I want to say that the Chernobyl disaster is a real obstacle for tourism developing in the Republic of Belarus. However, there is a way out.

Belarus has the worth reputation of polluted country due to Chernobyl disaster. About five million people lived in areas of Belarus, Russia and Ukraine contaminated (above 37 kBq/m<sup>2</sup> Cs-137 in soil) and about 400,000 lived in more contaminated areas of strict control by authorities (above 555 kBq/m<sup>2</sup> Cs-137). And I am sure that in this case ginkgo biloba will help to increase the tourist movement from Europe. As s first step, I would like to give you some information about ginkgo. The leaf of the Ginkgo biloba tree, also known as the Maidenhair tree, has been used around the world, particularly in Asia, for thousands of years to improve mental functions and treat other conditions. Native to China, this large tree, normally reaching heights of 20-35 meters, is a species with no close living relatives. More recent scientific evidence has supported these uses, though not all studies have shown similar benefits.

The ginkgo leaves contain chemicals (flavonoids and terpenoids) that act as important antioxidants inhibiting the damage free radicals can cause from expanding within your body and cells, something that's even more important as you age. Laboratory studies have found that flavonoids can help protect the nerves, heart, blood vessels, and retina. Actually Ginkgo Biloba contains more than 160 useful substances including ginkgolides and bilobalides. They have also indicated that terpenoids may improve blood flow by dilating blood vessels and reducing the ability of platelets to form a blood clot.

Topical application of the product (at a 3% concentration in an aqueous gel) showed good tolerability and no cutaneous sensitization on 120 healthy volunteers. The product can be therefore considered innocuous for the foreseen use.

Ginkgo biloba is considered as a living fossil, as it is the only survivor of a species originated 250 million years ago: as the tree defended itself throughout the centuries, it is in its components that modern science has identified the reasons for this immutability. Therefore ginkgo has been used for many centuries in Chinese traditional medicine for more than 4,000 years to improve blood circulation, memory and general rejuvenation, but its health benefits are more vast than one might imagine. The research in a study done at the Kobe University School of Medicine in Japan shows that polyphenol-rich extract of ginkgo can protect from  $\alpha$ -  $\beta$ -  $\gamma$ -rays. Ginkgo was the first tree to grow after the atomic bomb on Hiroshima, where almost all other vegetation was completely destroyed, because it has high antioxidant ability shows anti-radiation effects, which means it protects from radionuclides. So like in Japan using ginkgo can help to reduce danger of radiation and increase tourism attraction of our country. Moreover, ginkgo will become the symbol of safety from radiation of travelers in Belarus.

So it is evidently that ginkgo biloba can help to increase the number of tourists to the Republic of Belarus. And I want to propose the following project of the spa retreat center surrounded by marvelous grove of GB. The main distinguishing feature of it is an environmentally safe area. This centre will not have analogues in the world. You can enjoy aromatherapy, beauty and anti-aging treatments. If you come to this centre you can recharge your spirit and imagination, your body and soul.

Likewise, using ginkgo can turn a usual treatment center into the real tourist brand. The brand product is one of the most essential factors creating the activity of the sole traders on the present competitive market. This element is treated as a part of a marketing product structure. This product will provide good opportunities for using touristic resources on polluted areas.

UDK 811.111:159.922

Студ. Д. А. Маркечко

Науч. рук. Н.В. Теплова (кафедра иностранных языков, БГТУ)

### **IMPACT ON THE SUBCONSCIOUS MIND**

The subconscious mind has no exact location, because it is not an object, it is a mental process. It is an incredible amount of mental processes occurring in the brain. The function of subconscious mind is to remember our comfort zone and try to prevent the release of it. If you want to do something unusual, to move beyond well-established behavior, you will feel a strong sense of emotional and physical discomfort. This discomfort is the fact that the subconscious mind wants to keep you in the familiar framework. Subconscious mind can also be described as a mechanism that performs certain tasks. Another main function of the subconscious mind– is performing complex subtasks in the hidden form of consciousness. That is “doing dirty work”. Subconscious has neither self-awareness nor thinking in habitual understanding.

Here is how our subconscious mind works. For example, on your way there is a physical barrier - you just do not thinking to get around it - it is an achievement of the subconscious mind, such is its psychology. You have just a split of a second to analyze the situation and to correct your route.

Another example, you have stumbled, but then got up and continued your way - and this is also the decision of your subconscious mind. So the choice to lie or to stand up was made subconsciously.

Of course, it is known quite a lot about subconscious mind, but only specialists or a limited number of people involved in self-development are interested. The knowing how the subconscious mind can be effectively used can help us to solve some psychological problems. For instance, the problems connected with the passing exams. These problems may be: unwillingness to study, strong stress, phobia not to get the results which you want, fear not to pull “your” ticket, etc. Especially the latter one. The fear not to pull “your” ticket can cause the frustration. Frustration is psychological condition occurring in a situation of disappointment, non-exercise of any meaningful goals or needs. Reaction to frustration may be a desire to escape the reality in the world of dreams and fantasies and even aggressive behavior can result in frustration

One of the means of subliminal is the programming of our subconscious mind. Despite the existing installations, which are inherited in our subconscious by our parents, we are able to program ourselves on the positive results.

The scientists distinguish four types of programming human subconscious mind. The first type of programming is visualization, or simply playing bright, realistic scenes and situations in the life that you would like to

implement. The second type of programming is associated with auto-suggestion, i.e. the repeating of the same statements aimed at increasing self-esteem. The other type is programming of the subconscious mind through hypnosis. And one more type of our subconscious mind is meditation.

The real fact was written in scientific literature to confirm the power of meditation. It happened in Spain with a boy, who was hopelessly diagnosed with big-sized brain tumor and only a month was given to him to live. During this time he created an imaginary universe in his mind, where he was able to fight the cancer. And each night before going to bed he visualized that he was Luke Skywalker attacking planet Meatball (it was his representation of brain tumor). He shot at the planet with laser guns and dropped bombs on it, destroying it bit by bit. One evening he destroyed it at all and then he said to his parents that he was cured and that he had to make one more checkup. Later it was discovered that the boy's brain tumor had disappeared.

Another mean of subliminal is The Silva Method. The Silva Method is based on a more complete use of the potential of our brains. When the connection between the hemispheres of the brain improves it helps you to get rid of the stress caused by your problems. The using of so-called "a glass of water" technique can help to realize hidden abilities of your consciousness in solving problems. This is a very simple technique that gives the subconscious command to find a solution that you cannot find using logical thinking, which is limited by time and space. "Glass of water" technique is essentially a self-suggestion, which stimulates the creative capacity of the brain through the use of both hemispheres.

Here is the instruction how to use the Silva Method. Before going to bed, fill a glass with water. Drink half of it, close your eyes and look slightly upward. Say to yourself: "That's all I need to do to find a solution to my problem". And then release the problem. Stop thinking about it. You gave your problem to your subconscious mind. Probably, this night you will have a good sleep - because you have shifted the responsibility for finding solutions to your subconscious mind. When you wake up, drink the remaining water and say to yourself, closing your eyes and looking slightly upward, "That's all I need to do to find solution of my problem".

By the way I've already used this method and had positive results. I conducted research among my group-mates. I asked them a question such as: "Do you believe that control over the subconscious mind can help you to solve problems and achieve desired goals?". Overall, the results showed that the majority of students does not believe, and those who believed were mostly females.

Then I told them about the Silva method and technique of "a glass of water" and asked to try to use it while solving their problems. Most of the

students refused to do it. However, 40 % of them agreed. Two months later I analyzed the results. The fascinating fact is that 79% of the students really appreciated this method.

Thus, we see that human subconscious mind that is known as “our brain” exists in itself and its decisions very often are not influenced by our feelings, desires and needs. The scientists and psychologists all over the world have studied and are still studying the abilities of hemispheres of our brain and the results of their researches are unpredictable.

УДК 678.02

Студ. Г. В. Потапенко

Науч. рук. ст. преп. Е. З. Хрол (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **СЛОИСТЫЕ ПЛАСТИКИ С УЛУЧШЕННЫМИ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫМИ ХАРАКТЕРИСТИКАМИ ДЛЯ СФЕРЫ ПРОИЗВОДСТВА ЭЛЕКТРОНИКИ**

Слоистые пластики очень широко используются при изготовлении элементов различного вида машин и оборудования, особенно электротехнического назначения. Рост электротехнической промышленности и совершенствование электрических машин и аппаратов требует как неуклонного увеличения объемов производства, усовершенствования самих слоистых пластиков, так и рационального их применения.

Слоистые пластики – гетерогенные пластические массы, включающие параллельно расположенные слои листового наполнителя, пропитанного связующим [1].

Целью работы является получение слоистых пластиков с улучшенными эксплуатационными свойствами для использования в сфере электроники, причем в качестве связующего материала могут использоваться, в том числе, термопластичные материалы.

При изготовлении слоистого пластика в качестве бумаги-основы для внутренних слоев используются бумага из небеленой или полубеленой сульфатной целлюлозы – крафт-бумага. Прочность крафт-бумаги неодинакова в продольном и поперечном направлениях: в продольном она, а 2–2,5 раза выше, чем в поперечном. Крафт-бумага пропитывается фенолоформальдегидным связующим. Плотность бумаги может колебаться в пределах от 43 до 300 г/м<sup>2</sup> [2].

В качестве связующего в работе использовались три вида пленок: пленка из поливинилхлорида (ПВХ), 2 вида трехслойной пленки различной толщины, слоями которых являются сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА)-полипропилен-СЭВА.

ПВХ – бесцветная, прозрачная пластмасса, термопластичный полимер винилхлорида. Отличается химической стойкостью к щелочам,

минеральным маслам, многим кислотам и растворителям. Не горит на воздухе и обладает малой морозостойкостью ( $-15^{\circ}\text{C}$ ). Нагревостойкость:  $+65^{\circ}\text{C}$  [3]. Полипропилен – термопластичный полимер, хороший диэлектрик; температура эксплуатации до  $+120^{\circ}\text{C}$  [3]. Пленки из СЭВА обладают отличной прозрачностью, проявляют хорошие адгезивные свойства и способность к горячей герметизации, имеют тенденцию слипаться, поэтому может потребоваться применение добавок, улучшающих скольжение и препятствующих слипанию.

Для пленок характерны высокая прозрачность, сильная адгезия к полярным субстанциям, например к бумаге и фольге, а также низкие температуры плавления и горячей герметизации [3].

Образцы получались путем чередования заранее заготовленных определенной геометрической формы слоев бумаги и пленки, а затем соединением пакетов этих слоев с помощью нагретых до определенной температуры плит гидравлического пресса, удерживающихся в сомкнутом состоянии определенный промежуток времени под определенным давлением.

Параметры прессования зависят от типа связующего и для ПВХ пленки составляет  $220^{\circ}\text{C}$  и 4 атм, для трехслойной пленки СЭВА-ПП-СЭВА –  $180^{\circ}\text{C}$  и 6 атм. Время выдержки вычислялось в работе математически и определялось количеством слоев в материале.

Определяли водопоглощение и прочностные характеристики при растяжении, результаты которых представлены в таблицах.

В результате анализа результатов испытаний были сделаны выводы о том, что прочность слоистых пластиков удовлетворяет требованиям, предъявляемых к гетинаксу электротехнического назначения, однако значения относительного удлинения всех образцов превышают допустимую величину. Решить эту проблему можно за счет введения в термопластичный материал наполнителей, которые одновременно снизят величину относительного удлинения при разрыве, и при этом увеличат значение прочности при растяжении пластика в еще большей степени.

**Таблица 1 – Зависимость напряжения и относительного удлинения при растяжении от количества слоев и вида связующего (по ГОСТ 9622)**

Связующее	Прочность при растяжении, МПа			Относительное удлинение при разрыве, %		
	Количество слоев					
ПВХ	6	8	10	6	8	10
	25,750	26,712	31,560	7,606	7,994	9,320
СЭВА-ПП-СЭВА ( $\delta=0,002\text{мм}$ )	12	14	16	12	14	16
	51,244	49,336	48,044	7,850	9,116	9,726
СЭВА-ПП-СЭВА ( $\delta=0,005\text{мм}$ )	10	12	14	10	12	14
	54,800	55,588	53,244	8,294	10,180	10,376

**Таблица 2 – Водопоглощение слоистых пластиков в зависимости от вида связующего и количества слоев (условия: выдержка в воде при T = 20°C, 24 ч, согласно ГОСТ 4650)**

Связующее	Количество слоев	Масса воды на единицу поверхности, мг/см <sup>2</sup>	Массовая доля воды, поглощенная образцом, %
ПВХ	6	0,05912	21,58
	8	0,07299	20,22
	10	0,08916	23,21
СЭВА-ПП-СЭВА (δ=0,002мм)	12	0,09587	42,16
	14	0,10779	41,65
	16	0,14635	45,04
СЭВА-ПП-СЭВА (δ=0,005мм)	10	0,07532	33,35
	12	0,07639	30,41
	14	0,09927	32,57

Водопоглощение исследованных слоистых пластиков не зависит от количества слоев в их структуре. Наименьшим водопоглощением обладают слоистые пластики, у которых в качестве связующего использовалась пленка из ПВХ, в то время как наибольшее водопоглощение присуще пластикам на основе трехслойной пленки толщиной 0,002 мм.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Барановский, В.В. Слоистые пластики электротехнического назначения / В.В. Барановский, Г.М. Дулицкая. – М.: Энергия, 1976. – 288 с.
- 2 Бараш, Л.И. Тонкие слоистые пластики / Л.И.Бараш. – СПб.: Химиздат, 2002. – 136 с.
- 3 Абдель-Бари, Е. М. Полимерные пленки / Е. М. Абдель-Бари. – СПб.: Профессия, 2005. – 352 с.

УДК 547.77

Студ. Д. С. Дорощук

Науч. рук. ст. преп. В. Н. Ковганко  
(кафедра аналитической химии, БГТУ)

#### СИНТЕЗ ЭКСТРАГЕНТОВ РЯДА

#### 4-АЦИЛИЗОКСАЗОЛОНОВ И 4-АЦИЛПИРАЗОЛОНОВ

Интерес к различным соединениям с замещенными пятичленными гетероциклами связан с широкими возможностями их синтетического и практического применения. К такого рода гетероциклическим соединениям относятся, в частности, замещенные изоксазолонны и пиразолонны. Некоторые изоксазолонны и пиразолонны – коммерчески доступные вещества, производящиеся в промышленных масштабах. Это связано с широким использованием их, например, в качестве лекарственных препаратов. Кроме того, изоксазолонны и пиразолонны широко используют в органическом синтезе в качестве промежуточных ве-

ществ при получении биологически активных веществ, пестицидов, красителей, материалов для электронной техники.

Особое значение имеют 4-ацилзамещенные изоксазолы и пиразолы. Замещенные 4-ацелизоксазолы и 4-ацилпиразолы в своей структуре имеют 1,3-дикетонную группу и поэтому способны образовывать устойчивые хелатные комплексы с различными металлами. Это обстоятельство использовано, например, при создании аналитических реагентов для экстракции.

В настоящее время изучена экстракция большинства катионов металлов ацилизоксазолами и ацилпиразолами. Эти вещества применяют при определении или выделении железа (III), меди (II), магния, цинка, никеля, палладия, лантаноидов и актиноидов.

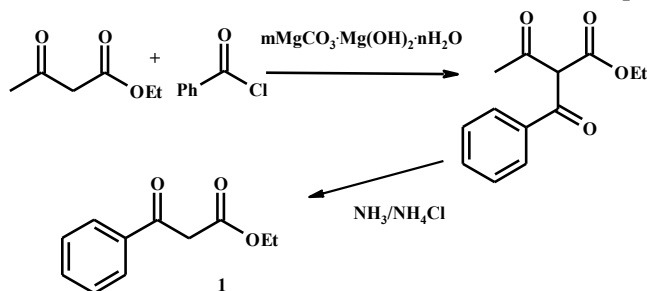
Ключевыми промежуточными веществами при получении замещенных изоксазолов и пиразолов являются 3-кетозиферы. При этом, не смотря на достаточно большое число исследований, посвященных изучению свойств 4-ацелизоксазолов и 4-ацилпиразолов, для их синтеза чаще всего используют простейшие коммерчески доступные 3-кетозиферы – ацетоуксусный эфир и бензоилуксусный эфир. Изменение свойств в исследованных изоксазолах и пиразолах чаще всего достигается за счет изменения типа 4-ацильного заместителя.

По нашему мнению, расширение возможностей практического применения 4-ацелизоксазолов и 4-ацилпиразолов для экстракции может быть достигнуто за счет использования для синтеза этих веществ замещенных 3-кетозиферов. Для реализации данного предположения наибольший интерес представляют 3-арил-3-кетозиферы, которые могут содержать различные заместители в арильном фрагменте молекулы. Полярные заместители в арильном фрагменте молекул за счет сопряжения могут оказывать существенное влияние на устойчивость енольной формы 4-ацелизоксазолов и 4-ацилпиразолов. Это скажется на устойчивости хелатов, а, следовательно, и на экстрагирующей способности. Введение неполярных алкильных или алкоксильных заместителей с большой долей вероятности понизит растворимость хелатов в воде за счет увеличения гидрофобности молекул в целом.

В последнее время на кафедре аналитической химии БГТУ разработаны методы синтеза замещенных 3-арил-3-кетозиферов. Эти соединения использованы для получения новых экстрагентов ряда 4-ацил-3-арилизоксазолов и 4-ацил-3-арилпиразолов, содержащих различные заместители в 3-ариле фрагменте.

Для изучения экстрагирующей способности новых соединений ряда 4-ацелизоксазолов и 4-ацилпиразолов совершенно необходимым представляется получить известные вещества данных рядов в качестве эталонов, а также их простые структурные аналоги.

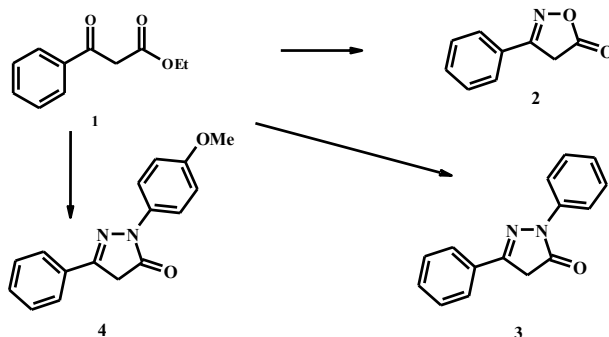




Так, для синтеза широко используемых экстрагентов используют превращения этилового эфира бензоилуксусной кислоты. Разработка удобного метода получения данного соединения являлась целью нашего исследования на поисковом этапе работы.

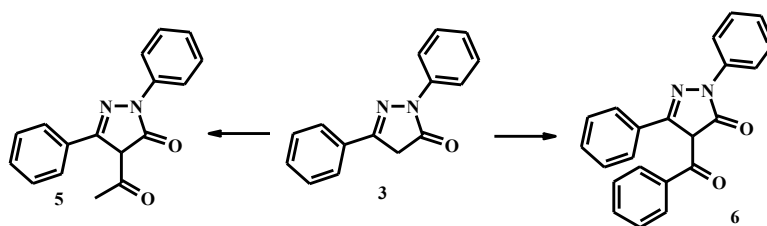
Для упрощения процесса получения этилового эфира бензоилуксусной кислоты **1** нами разработан удобный метод синтеза данного вещества. Суть разработанного метода заключается в том, что бензоилхлорид подвергают взаимодействию с ацетоуксусным эфиром в присутствии основного карбоната магния, полученный этиловый эфир бензоилацетоуксусной кислоты расщепляют под действием аммиака и хлорида аммония.

Дальнейшей целью нашего исследования являлся синтез замещенных азолов, пригодных для получения как известных, так и новых экстрагентов.



Используя превращения бензоилуксусного эфира **1**, нами синтезированы изоксазолон **2** и пиразолоны **3**, **4**. В первом случае проведена реакция кетозэфира **1** с гидрохлоридом гидросиламина в присутствии ацетата натрия.

Для синтеза пиразолонов **3**, **4** использовано взаимодействие бензоилуксусного эфира **1** с фенолгидразином и 4-метоксифенилгидразином соответственно.



Ацилированием пиразолона **3** ацетилхлоридом и бензоилхлоридом в присутствии гидроксида кальция нами также синтезированы ацилпиразолоны **5** и **6** соответственно.

Таким образом, на данном этапе исследования нами синтезирован ряд важных промежуточных веществ для получения экстрагентов ряда 4-ацилизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов, получены некоторые известные вещества данных рядов в качестве эталонов, а также их простые структурные аналоги.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Arichi, J. Solvent extraction of europium(III) from nitrate medium with 4-acyl-isoxazol-5-ones and 4-acyl-5-hydroxy-pyrazoles. Effect of salts and diluents. / J. Arichi, G. Goetz-Grandmont, J.P. Brunette // Hydro-metallurgy. – 2006. – Vol. 82. – P. 100–109.

УДК 544.171.42:633.88

Студ. Ю. С. Гапоненко

Науч. рук.: доц. Н. А. Коваленко; ассист. Г. Н. Супиченко

(кафедра аналитической химии, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ФАКТОРОВ НА КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭФИРНОГО МАСЛА БАЗИЛИКА**

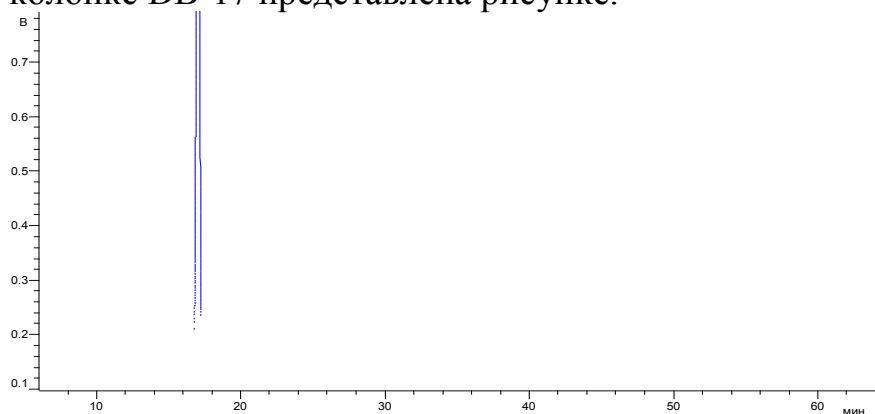
Анализ литературных данных показывает, что компонентный состав эфирного масла *Ocimum basilicum* L. различного происхождения достаточно хорошо изучен [1], однако публикации о составе эфирного масла базилика, произрастающего в Республике Беларусь, немногочисленны. Вместе с тем известно [1, 2], что компонентный состав эфирных масел зависит от хемотипа, климатических и географических условий произрастания растений, способа подготовки и хранения растительного сырья и эфирного масла. В этой связи установление влияния различных факторов на компонентный состав эфирного масла растений *Ocimum* L. отечественного происхождения является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – установление особенностей компонентного состава эфирного масла *Ocimum basilicum* L. из растительного сырья Республики Беларусь.

Для получения эфирного масла использовали растения *Ocimum basilicum* L., выращенные на интродукционном участке Белорусской государственной сельскохозяйственной академии (БГСХА). Из измельченного свежесобранного или воздушно-сухого растительного сырья эфирное масло получали методом гидродистилляции.

ГЖХ-анализ образцов эфирных масел выполнен на хроматографе «Цвет-800» с пламенно-ионизационным детектором с использованием стеклянной капиллярной колонки длиной 30 м (DB-17) в режиме программирования температуры от изотермы при 80°C в те-

чение 1 мин с подъемом температуры со скоростью 3°/мин до 115°С и подъемом температуры со скоростью 4°/мин до изотермы при 200°С в течение 10 мин, при температуре испарителя и детектора – 230 и 280°С соответственно и линейной скорости газа-носителя азота 18,8 см/с. Временем удерживания несорбирующегося газа считали время выхода пика метана. Идентификацию основных компонентов эфирного масла проводили путем сравнения рассчитанных значений обобщенных индексов удерживания с индексами стандартных веществ (Superso Park, USA), а также с литературными данными [3]. Содержание компонентов вычисляли по площадям газохроматографических пиков методом внутренней нормализации без использования относительных поправочных коэффициентов. Типичная хроматограмма эфирного масла *Ocimum basilicum* L. после разделения на неполярной колонке DB-17 представлена рисунке.



**Рисунок – Хроматограмма эфирного масла *Ocimum basilicum* L.**

В эфирном масле *Ocimum basilicum* L. из коллекции БГСА зарегистрировано более 20 компонентов, основными из которых являются линалоол, метилхавикол, 1,8-цинеол, камфора,  $\alpha$ - и  $\beta$ -пинены,  $\alpha$ -терпинеол, эвгенол.

Отличительной особенностью исследуемых эфирных масел является преобладающее содержание кислородсодержащих монотерпенов (более 90 мас.%) по сравнению с остальными классами органических соединений. Среди монотерпеноидов в наибольшем количестве присутствуют линалоол (55–58 мас. %), метилхавикол (25–28 мас. %), 1,8-цинеол (~5 мас.%). Вместе с тем отмечено низкое содержание монотерпеновых углеводов (не более 1 мас. %). Сесквитерпеновые углеводороды и их производные составляют в исследованном масле менее 5 мас. % и представлены преимущественно  $\beta$ -кариофилленом (~2–3 мас.%).

По литературным данным [1, 4] существует 4 хемотипа *Ocimum basilicum*, эфирное масло которых отличается как по качественному, так и по количественному составу. К ним относятся европейский (ос-

новые компоненты—линалоол и метилхавикол), реюньонский (основной компонент—метилхавикол), тропический (основной компонент — метилциннамат) и явайский (основной компонент—эвгенол) типы.

Сравнение полученных нами экспериментальных данных с опубликованными в литературе [1] показывает, что по содержанию главных компонентов исследованные образцы масла соответствуют европейскому хемотипу. Количественные характеристики исследуемых образцов эфирного масла практически по всем компонентам укладываются в интервал требуемых концентраций, за исключением линалилацетата, содержание которого понижено. С целью установления влияния способа подготовки растительного сырья на качественный и количественный состав эфирного масла *Ocimum basilicum* L. были изучены образцы, полученные из свежесобранного и воздушно-сухого растительного сырья. Особенностью эфирного масла, полученного из воздушно-сухого сырья, является повышение доли монотерпенов и их кислородсодержащих производных по сравнению с образцами из свежей фитомассы. Содержание монотерпеноидов повышается от 85 до 92 мас. %. Отмечено возрастание концентрации  $\alpha$ - и  $\beta$ -пиненов. Наибольшие изменения касаются содержания линалоола. Его доля в образцах из сухого сырья возрастает на 10–15 мас. % при некотором снижении концентрации метилхавикола (с 26 мас. % до 22 мас. %). Эксперименты по влиянию сроков хранения на состав эфирного масла базилика показали, что хранение при комнатной температуре более 6 мес приводит к повышению содержания кислородсодержащих соединений (линалоола, метилхавикола, линалилацетата) при одновременном снижении концентрации монотерпеновых углеводородов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Получение, состав, свойства и применение эфирных масел [Электронный ресурс]. – Минск, 2014. –Режим доступа: <http://www.viness.narod.ru>. – Дата доступа: 21.04.2014.

2 Гуринович, Л. К. Эфирные масла: химия, анализ и применение / Л. К. Гуринович, Т. В. Пучкова. – М.: Школа косметических химиков, 2005. – 192 с.

3 Davies, N. W. Gas chromatographic retention indices of monoterpenes and sesquiterpenes on methyl silicone and Carbowax 20M phases / N. W. Davies // J. Chromatography. – 1990. – Vol. 503. – P. 1–24.

4 Usman, L. A. Comparative studies of constituents and antibacterial activities of leaf and fruit essential oil of *Ocimum basilicum* grown in north central Nigeria / L. A. Usman, R. O. Ismaeel, M.F. Zubair // Int. J. Chem. Biochem. Sci. – 2013. – Vol. 3 – P. 47–52.

5 Ю. П. Христова Исследование компонентного состава эфирных масел представителей рода *Ocimum* L. в условиях Южного берега Крыма // Тр. Никитского ботанич. сада. – 2011. – Т 133. – С. 236–248.

УДК 678.04(043.3)

Студ. А. В. Лешкевич

Науч. рук. доц. Ж.С. Шашок (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ДОБАВОК НА СВОЙСТВА НЕНАПОЛНЕННЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ**

Расширение сферы применения изделий из полимерных материалов приводит к повышению требований к их качеству, что обуславливает интерес к разработкам, посвященным различным методам улучшения свойств исходного сырья и применению новых ингредиентов. К основным способам изменения свойств относится химическое модифицирование, которое может осуществляться как на стадии синтеза исходных компонентов, так и непосредственно в процессах их переработки, а также совершенствование составов. Наиболее эффективным является последнее направление, поскольку корректировка рецептуры позволяет без изменения конструкции и технологических режимов производства изделий достичь улучшения комплекса их технических характеристик [1].

Использование наноразмерных добавок, введенных в небольших количествах в полимерные материалы, является перспективным направлением в области создания новой конкурентоспособной продукции [2].

Целью данной работы являлось определение влияния высокодисперсной добавки на технологические свойства резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов.

В качестве объекта исследования использовалась ненаполненная резиновая смесь на основе бутадиен-стирольного каучука СК(М)С-30АРКМ-15. Высокодисперсная добавка (ВД) была введена в эластомерную матрицу в виде порошка, а также сплава со стеарином и смеси с цинковыми белилами, полученными при воздействии температуры и ультразвука. Добавка, независимо от вида обработки, вводилась на начальном этапе смешения.

Определение пласто-эластических свойств резиновых смесей проводилось на сдвиговом дисковом вискозиметре MV2000 в соответствии с ГОСТ 10722-84, исследование кинетики вулканизации – на реометре ODR2000 согласно ГОСТ 12535-84, определение упруго-прочностных показателей производилось согласно ГОСТ 270-75, определение стойкости резин к тепловому старению осуществлялось согласно ГОСТ 9.024-74.

Результаты исследований резиновых смесей на вискозиметре Муни представлены в таблице 1.

**Таблица 1 - Вязкость по Муни резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15**

Вид добавки и ее дозировка	Начальная вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни (Unit)	Вязкость резиновой смеси, усл. ед. Муни, $M_L$
Без добавки	45,0	21,7
Высокодисперсная добавка (1,0 масс. ч.)	51,8	22,9
Высокодисперсная добавка со стеарином, обработанная ультразвуком (1,0 масс. ч.)	55,7	19,8
Высокодисперсная добавка с цинковыми белилами, обработанная ультразвуком (1,0 масс. ч.)	54,8	22,8

На основании полученных экспериментальных данных выявлено, что при введении добавки во всех исследуемых смесях вязкость по Муни изменяется незначительно (5–6%). Наибольшие значения вязкости по Муни выявлены для эластомерных композиций, содержащих высокодисперсную добавку, введенную в виде порошка и смеси с цинковыми белилами.

Показатели кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Исследование кинетики вулканизации резиновых смесей на основе СКМС-30АРКМ-15 при 143°C**

Шифр резиновой смеси	Время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	Скорость вулканизации, $dN \cdot m / \text{мин}^{-1}$
Без добавки	38,06	0,94
Высокодисперсная добавка (1,0 масс.ч.)	28,48	1,08
Высокодисперсная добавка со стеарином, обработанная ультразвуком (1,0 масс.ч.)	38,67	0,74
Высокодисперсная добавка с цинковыми белилами, обработанная ультразвуком (1,0 масс.ч.)	35,90	1,04

Анализ кинетических кривых показал, что добавка, введенная в виде смеси с цинковыми белилами, способствует сокращению оптимального времени вулканизации резиновой смеси на 6%. В это же время наблюдается увеличение скорости вулканизации на 10%. Такой характер изменения свойств, вероятно, связан с особенностями взаимодействия компонентов вулканизирующей группы с высокодисперсной добавкой.

Коэффициенты старения по относительному удлинению и по условной прочности при растяжении исследуемых резин после теплового старения в течении 168 часов представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Коэффициенты старения резин после теплового старения (168 часов, 125 °С)**

Шифр резиновой смеси	Коэффициент старения	
	по относительному удлинению	по условной прочности
Без добавки	0,47	1,03
Высокодисперсная добавка (1,0 масс.ч.)	0,55	0,93
Высокодисперсная добавка со стеарином, обработанная ультразвуком (1,0 масс.ч.)	0,38	1,21
Высокодисперсная добавка с цинковыми белилами обработанная ультразвуком (1,0 масс.ч.)	0,90	0,87

В результате теплового старения вулканизатов установлено, что применение добавки, обработанной ультразвуком совместно с цинковыми белилами позволяет сохранить эластические свойства резин при воздействии повышенной температуры и кислорода воздуха по сравнению с резинами, не содержащими высокодисперсную добавку (коэффициент старения по относительному удлинению при разрыве для резины с добавкой 0,9, а для резины без добавки – 0,47).

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б.М. Балоян [и др.]. – М.: Международный ун-т природы, общества и человека «Дубна», филиал «Угреша», 2007. – 124 с.

2 Андриевский, Р.А. Наноструктурные материалы / Р.А. Андриевский, А.В. Рагуля. – М.: Академия, 2005. – 124 с.

УДК 678.046.361

Студ. А. А. Малашенко

Науч. рук.: доц. А. В. Касперович; асп. О. А. Кротова  
(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РЕЗИНОКОРДНЫХ СИСТЕМ

Одно из основных направлений разработки конкурентоспособных эластомерных материалов – повышение прочности связи металлокорда с резиной. Их соединение представляет собой сложную задачу, поскольку в этом случае контактируют совершенно разнородные и не обладающие сродством друг к другу материалы, к тому же сильно различающиеся по модулю. Наиболее эффективными являются методы, направленные на регулирование состава эластомерных материалов за счет рецептурно-технологических факторов. Из всех известных способов крепления (через клей, слой эбонита и др.) для

системы «резина– металлокорд» практически применимым оказалось лишь введение в состав резины специальных добавок – промоторов адгезии в сочетании с латунированием (реже оцинкованием или бронзированием) поверхности металла. Только в этом случае область адгезионного контакта в наименьшей степени подвержена случайным отрицательным воздействиям в процессе изготовления изделия и лучше всего защищена от различных видов старения при его эксплуатации [1].

В качестве промоторов адгезии наибольшее распространение получили различные кобальтсодержащие соединения [2], которые ускоряют вулканизацию и повышают плотность поперечных связей в резине. В композиции с солью кобальта быстрее связываются сера и ускоритель вулканизации, что способствует получению высокомолекулярных резин и увеличению усилий, необходимых для извлечения металлокорда из резины. Наличие ионов кобальта приводит к уменьшению электропроводности пленки оксида цинка и снижению скорости диффузии ионов меди и цинка через эту пленку. В результате подавляется образование на поверхности латуни сульфида цинка, не способного к образованию связи с резиной, и сульфида меди, избыточное количество которого обуславливает возникновение слабого граничного слоя. Снижение электропроводности слоя оксида цинка препятствует его истощению при воздействии влаги, солей и повышенной температуры, что также сдерживает образование слабых граничных слоев. Именно поэтому введение солей кобальта в резиновую смесь оказывает большое влияние на стабильность адгезионной связи металлокорд–резина [3].

Целью настоящей работы является исследование технических свойств резинокордных систем. Объектом исследования являются эластомерные композиции на основе изопренового синтетического каучука СКИ-3, содержащие модифицирующую добавку на основе минерального наполнителя. Содержание модифицирующих добавок, применяемых в качестве промоторов адгезии, в резиновых смесях приведено в таблице 1. Модификацию белой сажи осуществляли в растворе солями кобальта. В качестве образца сравнения использовалась эластомерная композиция, содержащая применяемый в промышленности стеарат кобальта.

**Таблица 1 – Содержание модифицирующих добавок**

Резиновая смесь	Стеарат кобальта, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Белая сажа, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука	Модифицированная белая сажа, мас.ч. на 100 мас.ч. каучука
1	1,00	–	–
2	–	1,00	–
3	–	–	1,00
4	0,50	–	0,50
5	0,25	–	0,75
6	0,75	–	0,25



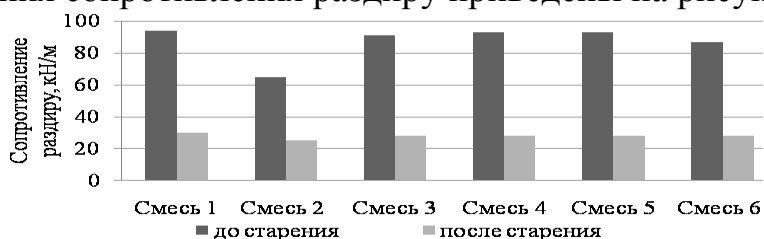
В результате ранее проведенных экспериментов было выявлено положительное влияние модифицированной белой сажи на прочность связи металлокорда с резиной. В связи с этим представляло интерес изучить влияние исследуемой добавки на технические свойства резин.

Результаты исследования физико-механических показателей эластомерных композиций приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Физико-механические показатели эластомерных композиций**

Резиновая смесь	Условная прочность при растяжении, МПа		Относительное удлинение при разрыве, %		Твердость, усл. ед. Шора А
	до старения	после старения	до старения	после старения	
1	21,02	7,52	615	190	63,5
2	18,21	6,10	660	130	57,3
3	20,47	6,73	680	135	58,1
4	18,13	7,09	680	140	51,2
5	19,76	6,99	660	145	56,0
6	19,65	5,92	665	130	55,2

Из приведенных данных видно, что введение модифицированной белой сажи приводит к незначительному понижению условной прочности при растяжении и твердости резин и повышению относительного удлинения при разрыве. Результаты исследования сопротивления раздиру приведены на рисунке.



**Рисунок – Сопротивление раздиру**

Как видно из рисунка, применение модифицированной белой сажи позволяет сохранить значение сопротивления раздиру резин как до, так и после теплового старения на уровне резин, содержащих стеарат кобальта.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шмурак, И.Л Прочность связи в системе латунированный металлокорд—резина и пути ее повышения модификацией поверхности металло- корда/ И. Л. Шмурак, С. А. Матюхин // Каучук и резина. – 2000 – № 3. – С. 49.

2 Мелодина, Л.А. Использование гидросиликатов кобальта и никеля для повышения адгезии в системе резина – латунированный металлокорд / Л.А. Мелодина [и др.] // Каучук и резина. – 2006. – № 5. – С. 18–22.

3 Портной, И.Б. Особенности модифицирующего действия кобальт содержащих промоторов в резиновой смеси для

металлокордного брекера шин / Ц. Б. Портной [и др.] // Каучук и резина. – 2004 . – № 2. – С. 25–28.

УДК 678.4.04

Студ. В. Ю. Ижко

Науч. рук. ассист. К. В. Вишнеvский (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АДДУКТОВ КАНИФОЛИ НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ**

Канифоль содержит смоляные (70–95%) и жирные (0,4–15,0%) кислоты, нейтральные (2,0–16,0%) и окисленные (0,2–9,2%) вещества. При введении канифоли в резиновые смеси значительно увеличивается клейкость, уменьшается их вязкость и замедляется подвулканизация вследствие ее кислого характера. Однако наличие сопряженных двойных связей в канифоли способствует окислению каучука и резины. Одним из способов устранения этого недостатка является модификация канифоли азотсодержащими соединениями.

Целью научной работы являлось исследование влияния азотсодержащих производных диеновых аддуктов канифоли на свойства резиновых смесей.

В качестве объектов исследования использовались ненаполненные эластомерные композиции на основе синтетического изопренового каучука СКИ-3, изготовленные в соответствии с ГОСТ 14925. Испытания проводились на стандартной резиновой смеси, в которую дополнительно вводились добавки модифицированной канифоли в дозировке 1,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука, описание которых приведено в таблице 1.

**Таблица 1 – Краткое описание вводимых добавок**

Вводимая добавка	Кислотное число, мг КОН/г	Температура размягчения, °С	Принятое сокращение
канифольно-малеиновый аддукт стабилизированный олеиновой кислотой	250	100–110	ОКМА
канифольно-итаконовый аддукт	268	100–112	КИА
продукт взаимодействия ОКМА с октиламином	112	35–45	ООКМА
продукт взаимодействия имидоамида ОКМА с 4-анизидином	58	120–240	АнКМА
продукт имидамида ОКМА с анилином	80	120–250	АКМА
фенилимид ОКМА	145	110–240	АОКМА
продукт взаимодействия КИА с октиламином	115	62–72	ОКИА
продукт полимеризации живичного скипидара	30	115–135	СП

Начальным этапом исследований было определение влияния вводимых добавок на вязкость по Муни резиновых смесей, полученные результаты отражены на рисунке 1 в виде графика.

Выявлено, что введение добавок ОКИА, ООКМА и АКМА приводит к незначительному снижению вязкости (до 0,8 усл. ед. Муни). В случае использования политерпеновой смолы вязкость смеси снижается несколько в большей степени, это может быть связано с тем, что она представляет собой маслообразную жидкость и оказывала пластифицирующее действие, однако дозировка составляла всего 1,5 масс. ч. на 100 масс. ч. каучука. В тоже время, при введении добавок АнКМА, АОКМА, ОКМА и КИА наблюдается снижение вязкости по Муни более чем на 30%. Это может свидетельствовать о взаимодействии добавок с полимерной матрицей и облегчении ориентации макромолекул в направлении деформации. На следующем этапе исследовали влияние добавок на кинетику вулканизации, результаты представлены на рисунке 2. В результате анализа полученных кривых, установлено, что введение добавок АнКМА, АКМА, АОКМА и СП не влияет на стойкость резиновых смесей к подвулканизации. Это может быть связано как со структурой добавки, так и с низким значением их кислотного числа.

вязкость по Муни, усл. ед.	9
	7
	5

**Рисунок 1 – Зависимость вязкости по Муни от типа применяемой добавки**

время достижения оптимальной степени вулканизации, мин	16
	12
	8
	4
	0

**Рисунок 2 – Зависимость оптимального времени вулканизации от типа вводимой добавки**

С этим, вероятно, связано и малое влияние добавок (на 3–6%) на скорость вулканизации резиновых смесей в основном периоде, при этом оптимальное время вулканизации также практически не

изменяется. Сокращение времени достижения оптимальной степени сшивки на 17 % и увеличение скорости вулканизации выявлено только в случае введения добавки АКМА, это может быть связано с наличием большого количества амидных групп в структуре данной добавки.

Добавление КИА, ОКМА, ОКИА и ООКМА способствует увеличению стойкости резиновых смесей к подвулканизации и, следовательно, индукционного периода, а также снижению скорости вулканизации. При этом наблюдается значительное увеличение оптимального времени вулканизации (от 8,37 до 12,18–15,65 мин.). Это может объясняться кислым характером вводимых добавок.

Таким образом, введение добавок на основе азотсодержащих диеновых аддуктов канифоли приводит к снижению вязкости по Муни резиновых смесей, при этом структура и температура плавления добавки определяют степень влияния. Вследствие кислого характера все добавки, кроме АКМА, приводят к увеличению стойкости резиновых смесей к подвулканизации и времени вулканизации. АКМА содержит амидные группы, которые способствуют увеличению скорости вулканизации, однако сокращают индукционный период. Введение добавок на основе модифицированной канифоли не оказывает значительного влияния на основные физико-механические показатели.

УДК 667.633.2

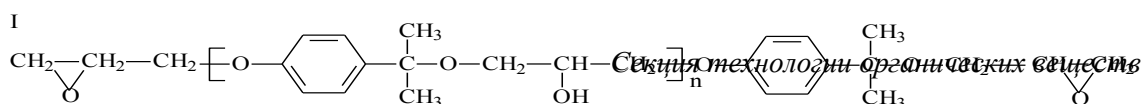
Студ. М. В. Аганская

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРНЫХ ЭПОКСИУРЕТАНОВЫХ КОМПОЗИЦИЙ И ИХ СВОЙСТВ**

В данной работе представлены результаты комплексных исследований эксплуатационных характеристик покрытий на основе эпоксидной смолы, модифицированной алифатическим полиизоцианатом, перспективных для защиты металлоконструкций от коррозии в наиболее распространенной среде их эксплуатации – во влажной атмосфере. Известно, что в процессе эксплуатации в атмосферных условиях, отличающихся большим разнообразием факторов, происходит интенсивное разрушение полимерного покрытия и коррозия защищаемого металла. В связи с этим, оценка стойкости покрытий в атмосферных условиях и прогнозирования их сроков службы является актуальной задачей.

В качестве объекта исследования использовали промышленно-производимую эпоксидную смолу марки ЭД-20.



Известно что алифатические изоцианаты менее склонны к пожелтению под действием УФ-излучения, и в связи с этим предпочтительны в лаковых композициях. В этой связи в качестве модификатора был выбран промышленно производимый алифатический полиизоцианат марки 2К 100. В качестве отвердителя использовали полиэтиленполиамин (ТУ 6-02-594-85) [1, 2].

Пленкообразующие композиты получали путем введения в эпоксидиановую смолу ЭД-20 с отвердителем (ПЭПА) модификатора в количестве 1-5% от массы сухого остатка с последующим перемешиванием компонентов смеси до получения однородной массы. Из полученных лаковых растворов отливали пленки на металлические (медные, стальные) и стеклянные подложки. Покрытия наносили также методом пневматического распыления. Пластины, со сформированными покрытиями, перед испытаниями выдерживали в течение 7 суток при температуре 20–26°C.

Прочность при ударе образцов покрытий оценивали с использованием прибора У1 в соответствии со стандартом ISO 6272 и ГОСТ 4765-73. Метод определения прочности пленок при ударе основан на мгновенной деформации металлической пластины с лакокрасочным покрытием при свободном падении груза на образец.

Твердость лакового покрытия определяли на маятниковом приборе (ISO 1522). Адгезионную прочность сформированных покрытий определяли по стандартной методике в соответствии с ISO 2409 и ГОСТ 15140-78 методом решетчатого надреза. Прочность покрытий при изгибе определяли с помощью устройства ШГ1 (ISO 1519, ГОСТ 6806-73).

В эпоксидно-изоцианатных системах без катализатора основной реакцией при температуре не более 60°C является реакция уретанообразования за счет взаимодействия изоцианатных и вторичных гидроксильных групп эпоксиолигомеров. Для нахождения оптимального соотношения эпоксидный олигомер-модификатор был проведен комплекс физико-механических испытаний покрытий, с различным содержанием модификатора.

Прочность при изгибе достигает максимального значения уже при содержании модификатора 2-3%. Ударная прочность также увеличивается при увеличении содержания модификатора в композиции в выбранном интервале концентраций модификатора.

Физико-механические свойства покрытий, сформированных при разных температурных режимах отверждения существенно различаются. Повышение температуры отверждения влияет на характер концентрационных зависимостей физико-механических характеристик покрытий во всем изученном интервале соотношений

компонентов. Так, покрытия, содержащие одинаковое количество модификатора и отвержденные при повышенной температуре, обладают большей относительной твердостью, ударной прочностью и меньшей эластичностью, чем покрытия, сформированные без подвода тепла.

Увеличение содержания модификатора в эпоксидной смоле приводит к повышению ударной прочности покрытий. Такой эффект, вероятно, связан с увеличением уровня молекулярной подвижности за счет введения гибких уретановых звеньев в пространственную структуру полимерной матрицы, что способствует диссипации подводимой механической энергии удара. Необходимо отметить, что содержание модификатора в эпоксидной смоле свыше 5 мас.% приводило к заметному газовыделению в смеси, и, как следствие, к дефектности полученной пленки. Также было обнаружено, что увеличение содержания полиизоцианата более 5 мас.% вызывает значительное ухудшение защитных характеристик покрытия вследствие их высокого водопоглощения, что можно объяснить повышенной пористостью и меньшей плотностью защитной пленки, вероятно за счет значительного пластифицирующего эффекта модификатора. Результаты представлены в таблице.

**Таблица – Результаты испытаний покрытий при экспозиции в различных средах в течение месяца**

Содержание модификатора, %	Относительная оценка, %				
	H <sub>2</sub> O	3% NaCl	10% NaOH	25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Нефрас
0	60	40	50	20	100
3 (I режим сушки)	80	70	70	50	100
3 (II режим сушки)	80	70	70	50	100

Количественные испытания содержания модификатора более 5мас. % изоцианата в эпоксидиановых композициях, не проводились, поскольку пленки получались дефектными с большим количеством пор из-за газовыделения, однако визуально была замечена склонность пленок к помутнению, что может свидетельствовать о значительном увеличении водопоглощения с увеличением содержания модификатора в составе пленкообразующей композиции.

В результате проводимых работ синтезированы новые пленкообразующие композиции на основе эпоксидиановой смолы ЭД-20 и промышленно-производимого изоцианата. На их основе получены защитные покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, повышенной ударопрочностью, влаго- и водостойкостью, а также повышенной устойчивостью в других более агрессивных средах.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Прокопчук, Н. Р. Химия и технология пленкообразующих веществ / Н. Р. Прокопчук, Э. Т. Крутько – Минск: БГТУ, 2004.– 423с.

2 Жарин, Д. Е. Влияние полиизоцианата на физико-механические свойства эпоксидных композитов // Пластические массы, 2002. – № 7. – С. 38–41.

УДК 677.494

Студ. А. Л. Будило

Научн. рук. проф. Э. Т. Крутько (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **КАТАМИНЫ – ЭФФЕКТИВНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ МАССОПЕРЕНОСА**

Межфазный катализ (МФК), или в английской терминологии Phase Transfer Catalysis (PTC), относится к современным открытиям в области экспериментальной органической химии. Ему предшествовали отдельные исследования, авторы которых (М. Жарусс, 1951; А. Бабаян, Н. Гамбарян, 1953) наблюдали ускорение некоторых гетерогенных процессов под действием четвертичных солей аммония, таких, как галогениды тетрабутиламмония. Потребовалось несколько десятилетий, чтобы обобщить разрозненную информацию и объяснить это явление, возведя его в ранг принципиально нового метода экспериментальной органической химии. Ч. Старкс («Continental Oil», США), А. Брэнстрем («АВ Hassle», Швеция) и М. Макоша (Варшавский технологический университет) почти одновременно сформулировали основные принципы межфазного катализа и на многочисленных примерах показали его уникальные возможности. С их публикаций началось широкое использование МФК в органическом синтезе.

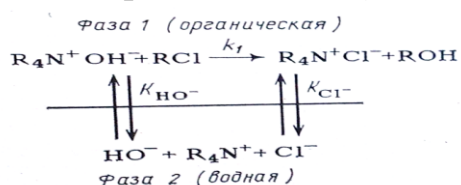
Такой каталитический процесс проводят в гетерогенных условиях. Наиболее распространены двухфазные системы жидкость-жидкость, жидкость - твердое тело, не исключаются и более сложные комбинации из трех фаз типа газ-жидкость-жидкость. В качестве катализаторов в системах жидкость-жидкость используют четвертичные аммониевые соединения  $R_4N^+A^-$ , где  $R$  содержит 12-18 атомов углерода, фосфониевые или arsonиевые соли, а в системах жидкость - твердое тело - макроциклические комплексоны: краун-полиэфиры, криптанды, а также их открыто-цепные аналоги – поданды.

Межфазный катализ имеет ряд преимуществ: не требуются дорогостоящие безводные растворители; обеспечиваются более высокие скорости реакций и/или более низкие температуры реакций; во многих случаях можно использовать более простое оборудование; возможно осуществлять реакции, которые не идут в других условиях; изменение селективности; изменение соотношения продуктов; более высокие выходы в результате подавления побочных реакций и др.

Метод межфазного катализа позволяет: повысить скорость реакции; повысить выход и чистоту конечных продуктов; отказаться от применения безводных растворителей, а также пожароопасных и чувствительных к влаге металлов, их гидридов, металлоорганических соединений и др.; проводить частичный асимметрический синтез при использовании оптически активных катализаторов [1].

Катализаторы межфазного переноса – преимущественно четвертичные аммониевые соединения. Такие вещества имеют двойственный (лиофильный и гидрофильный) – характер, вследствие чего способны растворяться как в водной, так и в органической фазе. Например, при взаимодействии хлорпроизводных со щелочами катализатор в гидроксильной форме переходит в органическую фазу, где и протекает химическая реакция. Образующаяся хлоридная форма катамина переходит в водную фазу, где вновь превращается в аммониевое основание [2]. В данной работе изучен процесс щелочного гидролиза полиэтилентерефталата (ПЭТФ). Так как щелочной гидролиз ПЭТФ протекает в диффузионном режиме, то одним из вариантов его интенсификации является использование МФК. Каталитический процесс проводили в гетерогенных условиях. При гидролизе ПЭТФ использовали катализатор межфазного переноса (КМФП) четвертичное аммониевое соединение (ЧАС) - катамин АБ (алкилдиметил-бензиламмонийхлорид), которое способно существенно увеличить скорость процесса.

Первоначально реакционная смесь состояла из твердой органической фазы ПЭТФ (хлопья) и водного раствора щелочи (NaOH). Катионная часть катализатора несет гидроксид анион не в органическую фазу, а к ее поверхности. Таким образом, макромолекулы ПЭТФ на поверхности хлопьев могут быть легко атакованы OH-группами и деполимеризованы.



Терефталатный анион переходит в водную фазу в форме динатриевой соли терефталевой кислоты (Na<sub>2</sub>ТФК). Реакция протекает до полной деполимеризации ПЭТФ в Na<sub>2</sub>ТФК и этиленгликоль, в то время как катализатор остается в водной фазе.

Высокая активность используемой соли аммония связана с ее хорошей совместимостью с ПЭТФ и эффективной передачей аниона благодаря наличию сильно липофильного катиона. Следовательно, большие алкильные группы отвечают за разделение катион-анион пары в органической фазе [1].



В работе были определены зависимости кинетических характеристик изучаемого процесса в присутствии КМФП и без катамина АБ (таблица).

**Таблица – Зависимости кинетических характеристик изучаемого процесса в присутствии КМФП и без катамина АБ**

Т, °С	Без КМФП		Катамин АБ	
	к, мин	$E_a$ , кДж/моль	к, мин	$E_a$ , кДж/моль
20	0,002	28,3	0,003	26,1
30	0,006		0,008	
40	0,008		0,013	
50	0,012		0,017	
60	0,015		0,021	
70	0,019		0,022	
80	0,022		0,024	

При использовании КМФП (катамина АБ), основной гидролиз ПЭТФ может проходить за 10–15 мин. при температуре 80 °С и атмосферном давлении, а без КМФП процесс гидролиза более длителен – 60 мин при той же температуре. На основании проведенных исследований определено оптимальное содержание КМФП в реакционной смеси.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Karayannidis G.P., Achilias D.S. Chemical Recycling of Polyethylene terephthalate // *Macromolecular Materials and Engineering*. – 2007. – № 292 (2). – P. 128–146.

2 Межфазный катализ: Химия, катализаторы и применение / Под ред. Ч. М. Старкс. – М.: Химия, 1991. – 157 с.

УДК 541.128.541.49

Студ. И. В. Гуцко

Науч. рук. проф. Э. Т. Крутько (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

#### **КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В КАТАЛИЗЕ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Катализаторы являются ключевым звеном подавляющего числа технологий в области химических производств. Металлокомплексный катализ на основе соединений переходных металлов — относительно молодой, но динамично развивающийся раздел науки о катализе.

В определении катализа как явления, предложенного Берцелиусом, содержится, по существу, указание о существовании неизвестной каталитической силы, природа которой была непонятна. При этом Берцелиус полагал, что без катализатора химические реакции вообще не могут протекать. Однако на примере гидролиза

сахара в присутствии кислот Вильгельми показал, что роль катализатора сводится к увеличению скорости реакции, которая может протекать и без него [1].

Катализатор — это вещество, которое, не входя в конечный продукт химической реакции, изменяет ее скорость. Катализ — это избирательное ускорение одного из термодинамически возможных направлений реакции в присутствии веществ (катализаторов), многократно вступающих в промежуточные химические взаимодействия с субстратами, но восстанавливающих после каждого цикла промежуточных взаимодействий свой химический состав.

Современная версия термина «катализ» позволяет определить очевидные термодинамические границы проявления катализа как явления. В соответствии со вторым законом термодинамики, представленным в форме:  $dG \leq 0$  при  $T$  и  $P = \text{const}$  или  $dF \leq 0$  при  $T$  и  $V = \text{const}$  (соответственно при отсутствии полезной работы, в том числе работы электрических сил, поверхностного натяжения и др., когда  $\delta A' = 0$ ), самопроизвольные химические превращения термодинамически разрешены только при условии уменьшения свободной энергии, а именно потенциала Гиббса  $G$  при постоянных значениях  $P$  и  $T$ , или потенциала Гельмгольца  $F$  при постоянных значениях  $V$  и  $T$ . При этом выражения  $dG = 0$  (при  $T$  и  $P = \text{const}$ ) и  $dF = 0$  (при  $T$  и  $V = \text{const}$ ) являются характеристикой равновесного состояния системы. Это наглядно иллюстрирует анализ изотермы Вант – Гоффа для одного пробега химической реакции вблизи химического равновесия. Когда в условиях реального химического процесса, где участвуют десятки или сотни тысяч молей веществ, и химическому равновесию предшествует только один пробег, соответствующий взаимодействию исходных веществ в количестве стехиометрических коэффициентов, то можно принять следующие условия:  $T = \text{const}$  и  $P = \text{const}$ ; при этом  $\Delta G_T = 0$ ; тогда  $0 = -RT \ln K_a$ .

В свою очередь  $\Delta G_T^0$  характеризует изменение свободной энергии Гиббса химической реакции, протекающей до конца, и может быть вычислено без затруднений на основании справочных данных физико-химических величин.

Учитывая приоритетную роль металлокомплексных катализаторов в каталитическом органическом синтезе, при классификации лигандов в координационной сфере переходного металла были использованы два принципа. В соответствии с этими принципами название любого лиганда определяется природой формального органического лиганда, а также числом электронов лиганда, которые участвуют в образовании связи лиганда с переходным металлом.

Таким образом, термодинамика определяет лишь возможность протекания химического процесса и равновесный состав по завершении процесса. Реальное изменение состава химической системы во времени зависит от кинетики процесса. Эта зависимость обусловлена тем, что химические превращения веществ сопровождаются преодолением потенциального барьера, численно равного энергии активации элементарного химического акта. По существу, активационный барьер является основным препятствием для химического превращения исходных веществ в продукты при соударениях. Так как участие катализаторов в процессах превращения исходных веществ в продукты не связано с изменением свободной энергии термодинамической системы, то катализаторы не могут инициировать процессы, запрещённые термодинамически.

При оценке селективности различают два варианта: дифференциальная селективность катализатора определяется отношением скорости образования целевого продукта к сумме скоростей образования продуктов по всем направлениям, а интегральная селективность катализатора определяется отношением количества целевого продукта к общей сумме продуктов, образованных по всем направлениям.

Выделяют следующие типы катализа и катализаторов:

- гомогенный катализ – характеризуется тем, что катализатор находится в реакционном объеме, иногда в газообразном, но чаще – в растворенном, молекулярно-дисперсном состоянии;

- гетерогенный катализ – представляет процессы, протекающие в системах, в которых катализатор и реагирующие вещества находятся в разных агрегатных состояниях. При этом, как правило, катализатор представляет твердое вещество. Напротив, реагирующие вещества находятся в газообразном или жидком состоянии;

- микрогетерогенный катализ – занимает промежуточное место между гомогенным и гетерогенным катализом. Границы размеров микрогетерогенных катализаторов определяются достаточно условно, от 1 до 30 нм. При этом частицы с размером 1–2 нм относят к большим кластерам, 2–10 нм — к гигантским кластерам, 10–30 нм — к коллоидным металлам. В последние годы эта область катализа получила название — наноразмерный катализ [1].

Изучение влияния комплексных соединений переходных металлов проводили на основе реакции получения цис-1,2,3,4-циклогексантетракарбоновой кислоты (ЦГТКК). Нами был использован прием каталитического окисления ангидрида бицикло/2,2,2/-окт-5-ен-2,3 дикарбоновой кислоты (АБОК) в присутствии экспериментально подобранного катализатора. Разработанный катализатор представлял собой смесь солей ванадата

аммония, молибдата аммония и азотнокислого индия в молярном соотношении 3:1:1 в количестве 1% масс., при этом выход продукта составил 69-74%. В то время, выход продукта в синтезе, проведенный без наличия данного катализатора, составил 50%[2].

Таким образом, главной задачей химиков-технологов в настоящее время является правильный подбор катализатора, определение его оптимального соотношения в реакционной смеси и подбор оптимальных параметров проведения технологического процесса.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Ткач, В. С. / Катализаторы на основе переходных металлов: актуальные проблемы и примеры их эффективного решения / В. С. Ткач, Д. С. Суслов. – Иркутск: Изд-во ИГУ, 2011. – 148 с.

2 Farmer, E. H. / Properties of conjugated compounds / E. H. Farmer, F. L. Warren // J. Am. Chem. Soc. P. I. – 1929. – S. 96–99.

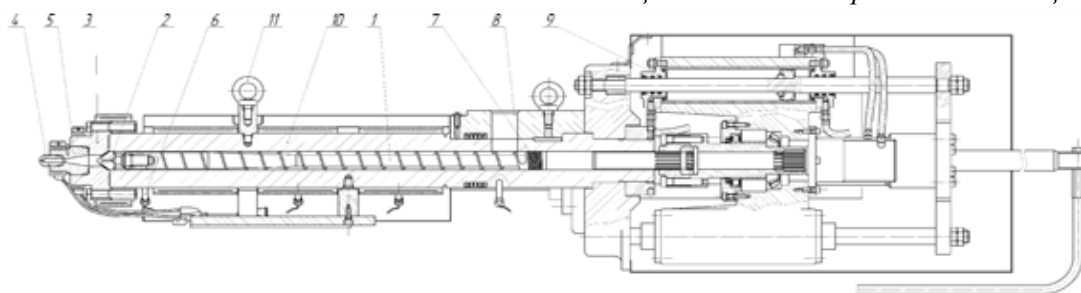
УДК 678.05

Студ. Ю. К. Литвак, Р. В. Паламарчук, В. А. Авчук  
Науч. рук. ст. преп. Е. З. Хрол (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **МОДИФИЦИРОВАННАЯ КОНСТРУКЦИЯ УЗЛА ПЛАСТИКАЦИИ И ВПРЫСКА ЛИТЬЕВЫХ МАШИН ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ С МИКРОЯЧЕИСТОЙ ВСПЕНЕННОЙ СТРУКТУРОЙ**

Вспененные полимерные материалы широко используются в различных отраслях промышленности. В данной работе особое внимание было уделено процессам литья под давлением пластмассовых изделий с микроячеистой структурой, а так же различным технологиям, применяемым в промышленности. При использовании таких инновационных методов можно получать еще более высококачественные изделия с повышенными эксплуатационными характеристиками, которые, к тому же, имеют намного более высокую точность размеров и формы по сравнению с аналогичными изделиями, полученными другими методами [1].

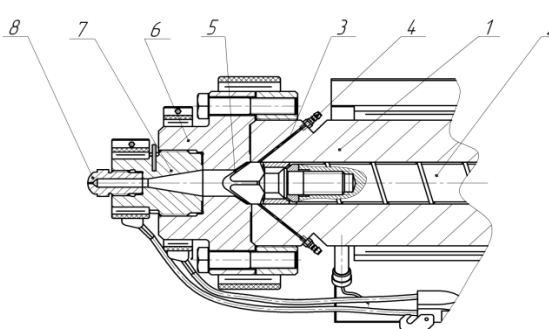
Для анализа процессов получения изделий из термопластов с микроячеистой вспененной структурой, в работе была проведена модификация узла пластикации и впрыска термопластавтомата Demag Extra 80-310 (рисунок 1). Основная цель работы состояла в разработке возможных вариантов конструкции узла впрыска, а точнее в усовершенствовании вышеописанного узла, для осуществления вспенивания полимерной массы.



1 – шнек, 2 – торпеда, 3 – мундштук, 4 – сопло, 5 – вставка сопла, 6 – термопара, 7 – шлицевое соединение, 8 – загрузочное отверстие, 9 – гидроцилиндр, 10 – корпус, 11 – рым-болт

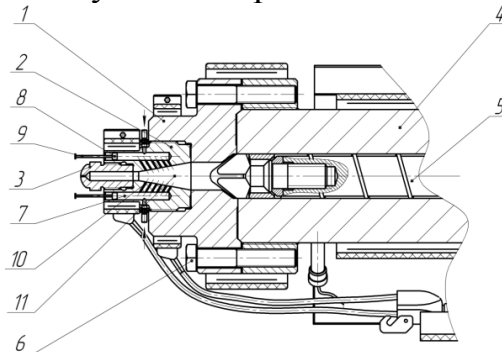
**Рисунок 1 – Узел пластикации и впрыска ТПА Demag Exstra 80-310**

1. Подача вспенивающего газа через материальный цилиндр (рисунок 2). Шнек 2 вращается в материальном цилиндре 1, в котором изготовлены каналы 3 под углом 40–60°. На выходе из материального цилиндра к каналам закреплены ниппели 4, для последующего подсоединения шлангов для подачи вспенивающего агента. При накоплении полимерного расплава перед торпедой 5, в пространстве образованном мундштуком 6 и вставкой сопла 7, шнек отодвигается назад тем самым открывая каналы для подачи газа. Газ под давлением подается в объем полимера, посредством образующихся турбулентных потоков происходит вспенивание. Вспененная масса под давлением впрыскивается через сопло 8 при движении шнека вперед. Попадание полимера в каналы исключается наличием постоянного давления в них, тем самым каналы не будут забиваться, и исключается необходимость в демонтаже узла для прочистки.



1–материальный цилиндр; 2–шнек;  
3–канал для подачи; 4–ниппель;  
5–торпеда; 6–мундштук;  
7–вставка сопла; 8–сопло

**Рисунок 2 – Подача вспенивающего газа через материальный цилиндр**



1 – мундштук; 2 – вставка сопла;  
3 – сопло; 4 – материальный цилиндр;  
5 – шнек; 6 – болт; 7 – канал поршневой;  
8 – поршень; 9 – шток; 10 – каналы  
впрыска газа; 11 – ниппель  
для подачи газа

**Рисунок 3 – Подача вспенивающего газа через вставку сопла**

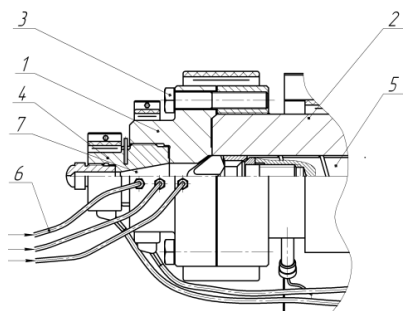
К преимуществам метода можно отнести легкость оборудования, малое количество дополнительных элементов.

Недостатком системы является неравномерное вспенивание по всему объему полимерного расплава.

2. Подача вспенивающего газа через вставку сопла (рисунок 3). При накоплении расплава в передней части шнека 5, весь пластификационный узел начинает движение вперед для прижатия к форме и впрыска расплава, однако первыми элементами, которые сталкиваются с формой, являются штоки 9, которые давят посредством поршней 8, расположенных в каналах 7. Перпендикулярно каналам через ниппели 11 подается вспенивающий агент. Под давлением, которое оказывает поршень, газ впрыскивается через каналы 10 во вставку сопла 2, расположенной в мундштуке 1, который закреплен посредством болтов 6 с материальным цилиндром 4.

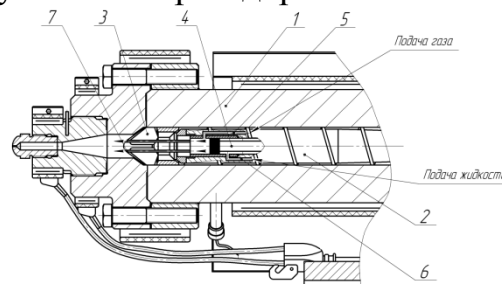
3. Подача вспенивающего газа перпендикулярно (рис. 4). Подача газа в данном способе осуществляется через шланги 6, вставленных перпендикулярно мундштуку 1, закрепленным с помощью болтов 3 с материальным цилиндром 2, в котором вращается шнек 5. Недостатком данного метода является малый эффект вспенивания расплава и снижение скорости потока полимера при впрыске, из-за перпендикулярного движения под давлением вспенивающего агента относительно основного потока. Однако простота исполнения оборудования несколько компенсирует предыдущий недостаток.

4. Подача вспенивающего газа через торпеду (рисунок 5). Данная методика вспенивания требует некоторой доработки из-за



1 – мундштук; 2 – материальный цилиндр; 3 – болт; 4 – вставка сопла; 5 – шнек; 6 – шланги; 7 – пространство расплава

**Рисунок 4 – Подача вспенивающего газа перпендикулярно**



1 – материальный цилиндр; 2 – шнек; 3 – торпеда; 4 – шток; 5 – канал для подачи газа; 6 – канал для подачи масла; 7 – каналы для впрыска

**Рисунок 5 – Подача вспенивающего газа через торпеду**

трудностей с реализацией подачи дополнительных рабочих сред и расположением необходимых для этого элементов. Однако данный метод достаточно продуктивный за счет совпадения двух потоков и эффективности вспенивания и гомогенизации из-за наличия

турбулентных потоков в расплаве полимера. При накоплении расплава перед торпедой 3 шнека 2, вращающегося в материальном цилиндре 1, в поршневую полость подается через канал 5 вспенивающий агент, в это время в штоковую полость 4 подается масло, которое оказывает давление на поверхность поршня, а тот, в свою очередь, давит на газ и через каналы 7 под давлением он вспенивает расплав полимера.

Наиболее эффективным является использование в технологии вспенивания комбинации из нескольких способов подачи газа: недостатки одного метода будут компенсироваться преимуществами другого.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Клемпнер, Д. С. Полимерные пены и технология вспенивания / Д. С. Клемпнер – Изд. Профессия, 2009. – 604 с.

УДК 678.01:519.87

Студ. Д. В. Диденко

Науч. рук. доц. В. В. Мозгалёв (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ НЕЛИНЕЙНОЕ ПОВЕДЕНИЕ РЕЗИН**

При проектировании и исследовании новых механических систем и объектов, анализе свойств существующих машин и механизмов, выборе и обосновании их оптимальных конструктивных и технологических параметров и условий функционирования широко используется математическое моделирование. Оно представляет собой совокупность математических уравнений, формул и неравенств, логических операторов и других зависимостей, описывающих физические процессы, характерные для изучаемого объекта или явления. Получаемые при этом с помощью математических символов описания называются математическими моделями. В более узком представлении математической моделью называют формальную зависимость между значениями параметров на входе моделируемого объекта (процесса) и выходными параметрами.

Значительному развитию теории математического моделирования и ее успешному использованию в научно-технических исследованиях способствовало широкое применение вычислительной техники. При этом математические модели изучаемых объектов или процессов могут представляться не только в виде уравнений и соотношений, но и в форме алгоритмов и программ для ЭВМ.

Для разработки новых покрышек также применяется математическое моделирование.

Шина – весьма сложная конструкция, имеющая своеобразные свойства материалов, из которых она изготовлена, разнообразные режимы нагружения. Это обуславливает ряд специфических путей процесса построения расчетных схем и математических моделей. Конструирование шин осуществляется с помощью специальных программ, которые требуют применение адекватных математических моделей, правильность выбора которых в основном определяет точность последующих расчетов.

Рассмотрим одни из самых распространенных моделей.

1) Вязкоупругая модель позволяет учесть вязкоупругие свойства резин в широком интервале времен механического воздействия, путем построения зависимости модуля упругости от времени нагружения [1].

Исходными данными для расчета являются модуль упругости, соответствующий кратковременному нагружению, равновесный модуль упругости, релаксационная кривая зависимости напряжения от времени (кривая затухания), объемный модуль упругости.

Недостатком данной модели является отсутствие возможности учитывать изменение модуля упругости от времени механического воздействия. Для резин, работающих в условиях сложного динамического нагружения, применение данной модели не целесообразно.

2) Модель Муни-Ривлина позволяет задать двухпараметрическую модель материала типа резины.

Для данной модели строится кривая в координатах напряжение-деформация, с помощью которой далее находятся константы Муни-Ривлина.

3) Модель Огдена для резины имеет дополнительную возможность учета линейной вязкоупругости [2].

Обычно резина считается абсолютно несжимаемым материалом, т.к. величина объемного модуля намного больше величины модуля сдвига. Чтобы моделировать резину как деформируемый материал, в функционал энергии деформации, который является функцией относительного объема  $J$ , добавляется член, связанный с работой при гидростатическом нагружении.

4) Модель Фрезера-Неша описывает резину по данным, полученным при одноосном нагружении. Это модифицированная форма гиперупругого поведения.

Константы можно задать напрямую или с помощью аппроксимации по методу наименьших квадратов, если имеются данные экспериментов по одноосному нагружению. Если выбрана аппроксимация по методу наименьших квадратов, то коэффициенты



при тех слагаемых, которые нужно включить в функционал энергии, задаются равными единице.

Недостатком такой модели является отсутствие учета вязкой составляющей материала. Также в расчет не принимается зависимость модуля упругости от времени механического нагружения и скорости нагружения.

Данная модель описывает гиперупругое поведение материала (деформации до 400%). Большинство резин не работают при таких деформациях, а, следовательно, учитывая вышесказанное, применение такой модели не целесообразно.

Никакая математическая модель не может функционировать, если не определена исходная информация (параметры модели). Это могут быть численные значения коэффициентов уравнений, начальных и граничных условий, различных функций и т. п. Основным источником исходной информации является описание конструкции шины, технологическая документация на её изготовление, характеристики материалов. Примеры получения такой информации приводятся при описании конкретных расчетных методов.

После завершения разработки алгоритмов и программ, а также получения исходной информации можно приступить к конкретным вычислениям и, сопоставляя их результаты с экспериментальными данными, а также с расчетами по другим моделям, оценить разработанную математическую модель (или как принято говорить – проверить ее адекватность) [3].

Выявлено, что для проведения термомеханического анализа поведения резин при механическом нагружении, наилучшие результаты наблюдаются при использовании вязко-эластической модели.

Для определения параметров моделей, необходимо определить следующие физико-механические показатели:

- модуль упругости при растяжении;
- объемный модуль упругости;
- коэффициент Пуассона;
- кривую напряжения материала при растяжении;
- кривую релаксации напряжения материала при растяжении.

Для получения данных показателей, требуется проведение испытаний, позволяющих получить кривые релаксации резин при растяжении, кривых зависимости напряжения от деформации резин при объемном сжатии.

Важным условием получения адекватных параметров материала, является правильный и обоснованный выбор режимов испытаний (скорость деформации, величина деформаций, величина преднагружения образца и т.д.).

ЛИТЕРАТУРА

1 Herrmann, L.R. A numerical procedure for viscoelastic stress analysis / L.R. Herrmann, F.E. Peterson. – Orlando.: CPIAPublication, 1968. – 177 p.

2 Christensen R.M. A nonlinear theory of viscoelasticity for application to elastomers // Journal of Applied Mechanics, 1980. – V. 47. – P. 762–768.

3 Бухин, Б. Л. Введение в механику пневматических шин/ Б. Л. Бухин. – Москва: Химия, 1988, – 224 с.

УДК 678.01:519.87

Студ. Н. А. Мозоль, Т. И. Королько

Науч. рук. доц. В. В. Мозгалёв (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

**РАСЧЕТ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО  
СОСТОЯНИЯ ШИНЫ**

В настоящее время шина является одним из ключевых элементов автомобиля. Ее развитие происходило в течение долгого времени, и усовершенствование конструкции, работы по подбору и определению оптимального сочетания материалов, обеспечивающих максимально полезные свойства элементов шины, продолжают до сих пор.

В течение многих лет проводились теоретические и экспериментальные исследования различных свойств, разрабатывались экспериментальные и расчетные методы для их оценки, и с некоторого времени стала возможной постановка задачи многоуровневой оптимизации параметров конструкции и материалов шины на стадии проектирования. Данная задача постоянно находится в разработке, что позволило поднять методологию проектирования шин на достаточно высокий современный уровень.

Наиболее четко определить подходящую конструкцию шины и определить распределение материалов в ней, можно при помощи расчета ее напряженно-деформированного состояния.

На основании расчета напряженно-деформированного состояния элементов шины разработаны методики определения прочностных характеристик шины на стадии ее проектирования прочности каркаса, брекера, бортовых колец и износостойкости протектора. Кроме того, разработаны методики оценки ряда выходных характеристик шины, таких как: сопротивления качению; ресурса и надежности шины; сцепления шины с мокрой дорогой и скорости аквапланирования; расхода топлива [1].

Наиболее перспективными методами расчета напряженно-деформированного состояния шины, являются методы в основе

которых лежит использование конечно-элементного анализа. Этот метод для расчета шины представляет в целом достаточно сложную задачу, но при этом позволяет получить наиболее точный результат.

Создание модели шины, а также исследование ее характеристик, производилось поэтапно совместно с сотрудниками ОАО «Белшина». Первый этап создания конечно-элементной модели (КЭМ) связан с построением радиального сечения колеса. На данном этапе определяются все составляющие модели (слои шины, элементы колесного диска), задаются их основные геометрические параметры. На следующем этапе ведется работа с полученным сечением: резиновая оболочка, наполнительный шнур, бортовая проволока моделируется оболочными элементами; камера текстильный корд, бортовая лента, прижимное кольцо, а также обод, задаются балочными элементами, построенными на сторонах оболочных элементов [2].

Объемная модель колеса строится путём разворота оболочных и балочных элементов, построенных на срезе, относительно оси вращения колеса. Из балочных элементов получают оболочные, а из оболочных — объёмные. Из модели удаляются вспомогательные элементы, которые были необходимы для построения конечно-элементной сетки. После создания разбиения элементов покрышки сеткой задаются граничные и контактные условия, и режимы нагружения. Контактные условия задаются между бортовой лентой и ободом, а также между шиной и опорной поверхностью.

В результате каждого расчета были получены напряженно-деформированное состояние конечно-элементной модели, данные о перемещении контрольных узловых точек, а также вертикальные, продольные и боковые реакции в этих узлах.

На основании полученных совместно с сотрудниками ОАО «Белшина» данных были построены зависимости для нормальной жесткости шины. Сопоставление данных расчетного эксперимента и данных натуральных испытаний, показало расхождение между ними порядка 7–10%, что является приемлемым результатом в сравнении с расчетом по эмпирическим формулам, в которых погрешность может составлять 20-40% и более.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Бидерман, В. Л. Автомобильные шины / В. Л. Бидерман, Р. Л. Гуслицер, С.П. Захаров. – М.: Химия, 1963. – 353 с.

2 Бухин, Б. Л. Введение в механику пневматических шин / Б. Л. Бухин. – М.: Химия, 1988. – 224 с.

УДК 665.6 : 541.18

Студ. А. Н. Паськова, В. Н. Жигар

Науч. рук. проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ПРИМЕНЕНИЕ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРЯМОЙ ПЕРЕГОНКИ НЕФТИ**

Наличие в нефтяных системах высокомолекулярных смолисто-асфальтеновых компонентов, склонных к ассоциативным взаимодействиям и структурообразованию, вызывает определенные трудности при переработке нефтей. Воздействуя различными способами на нефть: варьирование давления, температуры, подачи водяного пара и введение добавок, можно существенно влиять на результаты многих технологических процессов за счет регулирования, размеров частиц дисперсной фазы, соотношения между дисперсной фазой и дисперсионной средой нефтяной дисперсной системы.

Анализ научно-технических источников информации по вопросам, связанным с углублением переработки нефти, показывает, что для интенсификации процессов нефтепереработки в настоящее время значительное внимание уделяется применению добавок активаторов и модификаторов, как наиболее доступному, с точки зрения затрат, методу повышения эффективности первичных и вторичных процессов переработки нефтяного сырья [1].

Ранее [2,3] нами также были разработаны способы интенсификации прямой перегонки нефти и окисления гудрона с помощью активирующих и модифицирующих добавок. При этом данные процессы исследовались отдельно.

Однако представляло интерес изучить, как повлияет активация нативной нефти на цепочку технологических процессов, включающую атмосферную перегонку нефти, вакуумную перегонку остатка атмосферной перегонки нефти (мазута) и окисление остатка вакуумной перегонки мазута (гудрона) в битум. Для этого указанный цикл превращений нативной нефти и активированной нефти был выполнен в лабораторных условиях по известным методикам [2,3], составлены материальные балансы указанных схем превращений и проанализировано качество получаемых продуктов – дистиллятов атмосферно-вакуумной перегонки и окисленных битумов.

В качестве активирующей добавки использовали антраценовую фракцию, выделенную из смолы пиролиза бурых углей Житковичского месторождения, выкипающую в интервале температур 270-360 °С, имеющую плотность 922,6 кг/м<sup>3</sup>. Расход добавки составлял 1,5 % от массы перегоняемой исходной смеси.

Основные характеристики смолы пиролиза: плотность: 952,6 кг/м<sup>3</sup>, температура начала кипения: 39,4°C, содержание антраценовой фракции: 19,3 % масс., содержание нерастворяющихся в толуоле веществ: 0,13 % масс.

В таблице 1 приведены материальные балансы атмосферно-вакуумных перегонки неактивированной и активированной нефти и качественные характеристики выделенных дистиллятов.

**Таблица 1 – Материальный баланс атмосферно-вакуумных перегонки**

Показатель	Дистиллят				
	Н.к - 180	180-250	250-350*	350-440*	440-480*
Выход, % масс:					
-нефть без добавки	16,13	11,58	27,72	22,68	9,10
-нефть с добавкой	16,90	12,49	27,64	22,37	8,60
Показатель преломления:					
-нефть без добавки	1,4423	1,4465	1,4580	1,4835	1,5100
-нефть с добавкой	1,4261	1,4480	1,4610	1,4843	1,4965
Плотность, $\rho_4^{20}$ :					
-нефть без добавки	0,7357	0,7970	0,8436	-	-
-нефть с добавкой	0,7370	0,7999	0,8494	-	-

\* – выход на мазут

В таблице 2 приведены свойства полученных окисленных битумов, определенные согласно СТБ EN 1427-2003 «Битум и битумные вяжущие. Метод определения температуры размягчения по кольцу и шару.» и СТБ EN 1426-2003 «Битум и битумные вяжущие. Метод определения глубины проникновения иглы».

**Таблица 2 – Свойства окисленного битума**

Показатель	Окисленный битум	
	из неактивированной нефти	из активированной нефти
Температура размягчения, °С	28,95	34,8
Пенетрация, ×0,1 мм	24,32	24,1

Анализ приведенных данных показывает, что введение в нефть перед перегонкой антраценовой фракции практически не влияет на выходы атмосферных и вакуумных дистиллятов. Однако перераспределение углеводородных структур в нефтяной дисперсной системе при введении активирующей добавки имеет место. Согласно данным таблицы 1 возрастает показатель преломления средних дистиллятов и их плотность. По видимому это обусловлено увеличением содержания ароматических структур. Однако менее ароматизированными являются фракции н.к – 180 °С и 440-480°C.

Согласно данным таблицы 2 активирование нефти позволяет улучшить качество окисленного битума, так как температура

размягчения повышается в 1,2 раза, но при этом не меняется его пенетрация, которая характеризует пластичность битума. Такой эффект обычно достичь сложно, но в данном случае это обеспечено относительно доступным приемом.

Хочется отметить, что на эффективность атмосферно-вакуумной перегонки нефти влияет и природа антраценовой фракции. Согласно [2] антраценовая фракция, выделенная из смолы пиролиза каменного угля позволяет увеличить отбор дистиллятов. В данном случае такой эффект не наблюдается. По видимому это обусловлено различием в химическом составе антраценовых фракций.

Таким образом, введение антраценовой фракции в нефть вызывает перераспределение углеводородных структур в нефтяных продуктах, которое приводит к улучшению качества окисленного битума.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Физико-химические свойства нефтяных дисперсных систем и нефтегазовые технологии / Под ред. Р.З. Сафиевой, Р.З. Сюнлева. – М. – Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2007. – 580 с.

2 Влияние добавок полициклических аренов на прямую перегонку нефти / А.С. Шариф [и др.] // Труды БГТУ. – 2011. – №4. – Химия, технология органических веществ и биотехнология. – С 119-121.

3 Шрубок, А.О. Групповой химический состав окисленных битумов, полученных из модифицированных гудронов / А.О. Шрубок, Е.И. Грушова // Химическая технология (Сб. тезисов докладов): IV Всероссийская конф. по химической технологии. / Под ред. Ю.А. Заходлевой, В.В. Беловой. – М.: Тип-Топ, 2012. – С.146-148.

УДК 665.6:541.18

Студ. А. Н. Паськова, А. Ю. Юркевич

Науч. рук. проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ОКИСЛЕННЫХ БИТУМОВ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Смолисто-асфальтеновые вещества составляют самую большую группу неуглеводородных компонентов остаточных нефтепродуктов, а также окисленных битумов. Поэтому, в связи с решением проблемы рационального использования остаточных продуктов от перегонки нефти, совершенствования технологии получения окисленного битума, важно располагать данными о химическом строении и структуре молекул, входящих в состав высокомолекулярных нефтепродуктов.

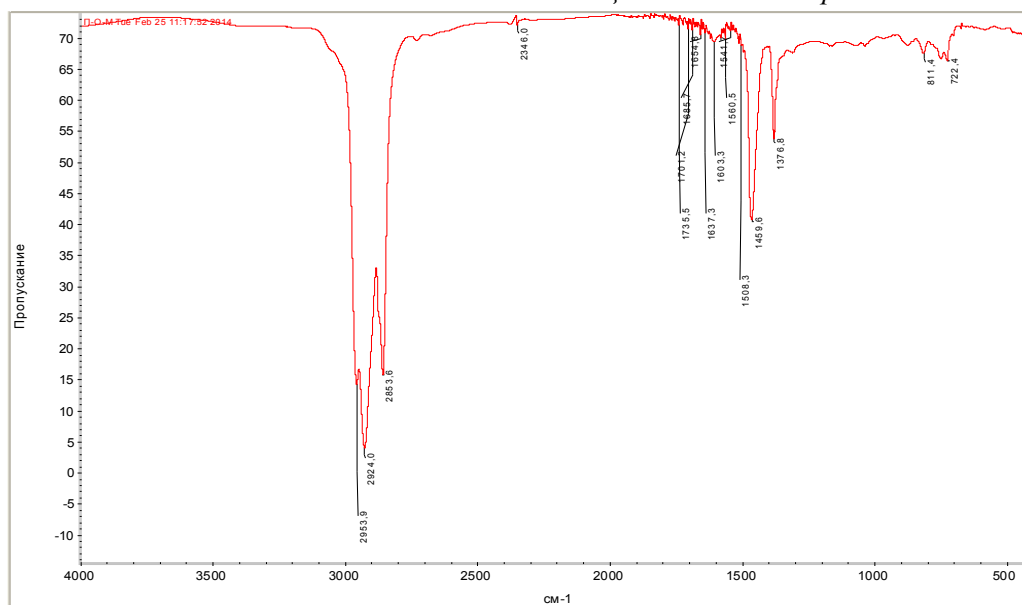
Для исследования структурно-группового состава нефтепродуктов в настоящее время широко используется метод ИК-спектроскопии. Идентификация ИК-спектров исходных веществ и получаемых при различных видах превращений продуктов позволяет оценить изменения в структуре молекул и направление того или иного процесса.

Цель данной работы состояла в том, чтобы исследовать влияние активирующей атмосферно-вакуумную перегонку добавки на направления превращений основных компонентов тяжелых остатков и окисленных битумов при разработке способов углубления первичной переработки нефти. В качестве активирующей добавки испытывали антраценовую фракцию смолы пиролиза бурого угля Житковичского месторождения (Республика Беларусь), содержание которой в нефти составляло 1,5% масс.

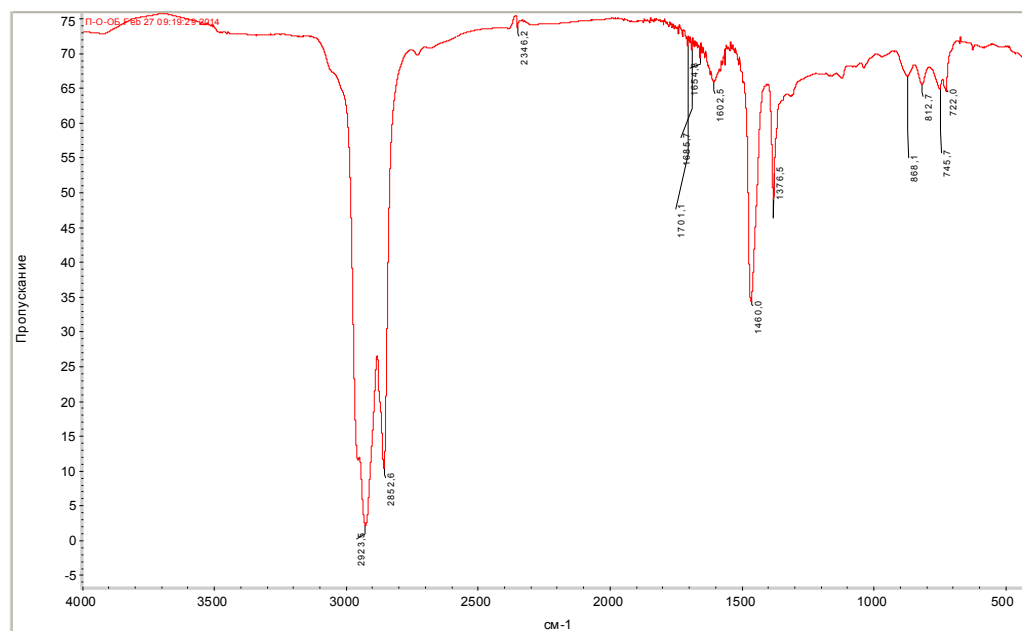
Мазут, битум представляют собой сложную смесь высокомолекулярных углеводородов, в том числе нафтеновых ( $C_nH_{2n}$ ), ароматических ( $C_nH_{2n-6}$ ) и парафиновых ( $C_nH_{2n+2}$ ) рядов, а также их производных, содержащих кислород, серу, азот и комплексные соединения металлов. Структура мазута и битумов поэтому рассматривается как раствор высокомолекулярных соединений нефтяного происхождения (асфальтенов и близких к ним по структуре твердых смол) в среде из нефтяных масел и близких к ним плавких смол. При вакуумной перегонке мазута и последующем окислении гудрона (остатка от вакуумной перегонки мазута) происходит обогащение нефтяного продукта высокомолекулярными соединениями. При этом глубина этого процесса, по-видимому, будет зависеть от структурно-группового состава мазута. Спектры нефтепродуктов снимали в таблетках KBr в диапазоне от 400 до 4000  $см^{-1}$  на Фурье-спектрометре NEXUS (ThermoNicolet, США). На рисунках 1 и 2 приведены спектры образцов мазута и окисленного битума, полученных из неактивированной нефти.

По данным ИК-спектроскопии были вычислены оптические плотности для полос поглощения, характеризующих деформационные колебания связей C–H и C–C: 1456, 1370 и 720  $см^{-1}$  (алканы); 970  $см^{-1}$  (нафтены); 1600, 870 и 750  $см^{-1}$  (арены); 1730, 1710  $см^{-1}$  (продукты окисления); 1030  $см^{-1}$  (сульфоксидсодержащие продукты). По отношению оптических плотностей рассчитывали спектральные коэффициенты. Наиболее значимые из них приведены в таблице.

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что введение в нефть активирующей добавки приводит к перераспределению структур нефтяной дисперсной системы между дисперсионной средой и дисперсной фазой.



**Рисунок 1 – ИК-спектр мазута, полученного из неактивированной нефти**



**Рисунок 2 – ИК-спектр окисленного битума, полученного из неактивированной нефти**

В результате в мазуте, полученном из активированной нефти уменьшаются представленные в таблице спектральные коэффициенты ароматичности  $A$ , парафинистости  $\Pi$ , окисленности  $O_k$  и осерненности  $O_c$ . Однако, для окисленных битумов, полученных из остатков вакуумной перегонки мазутов, все эти коэффициенты больше. При этом, значения спектральных коэффициентов битума, полученного из активированной нефти, превосходит соответствующие коэффициенты битумов, полученных из неактивированной нефти.



Таблица – Спектральные коэффициенты

Показатель	Мазут		Окисленный битум	
	без добавки	активированный	без добавки	активированный
$A_1 = \frac{D_{720}}{D_{720}}$	0,89	0,82	0,89	1,00
$\Pi = \frac{D_{1600}}{D_{1600}}$	2,82	2,68	2,76	2,35
$O_k = \frac{D_{1465}}{D_{1465}}$	0,37	0,24	0,32	0,54
$O_c = \frac{D_{1465}}{D_{1465}}$	0,42	0,32	0,36	0,56

По-видимому, при термической обработке в присутствии кислорода воздуха компоненты гудрона из активированной нефти более доступны для воздействия, чем компоненты гудрона из неактивированной нефти. Такой эффект может быть достигнут за счет уменьшения размера частиц дисперсной фазы нефтяной системы.

УДК 665.6:541.18

Магистранты А. Р. А. Алрашиди, А. А. А. Хайдер

Науч. рук. проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СПИРТОВ КАК СОРЕАГЕНТОВ N – МЕТИЛПИРРОЛИДОНА НА СЕЛЕКТИВНУЮ ОЧИСТКУ МАСЛЯНЫХ ДИСТИЛЛЯТОВ**

Современное производство основного ассортимента нефтяных смазочных масел базируется на процессах выделения масляных фракций из вакуумных дистиллятов с помощью селективных растворителей различной природы методом жидкостной экстракции. Данный процесс позволяет существенно увеличить важнейшие свойства масел: стабильность против окисления, вязкостно-температурную характеристику, цвет и др. Поэтому любое улучшение технико-экономических характеристик экстракции достаточно актуально. Одним из реальных направлений совершенствования технологии очистки масляных фракций от низкоиндексных примесей – это использование высокоэффективных реагентов. Несмотря на то, что в настоящее время основным промышленным растворителем для очистки масел является N–метилпирролидон (N–

МП), потери целевых компонентов с экстрактом остаются весьма значительными.

Цель данной работы состояла в том, чтобы проанализировать один из методов, позволяющий при минимальных затратах повысить эффективность селективной очистки масел N–МП.

Анализ литературных данных показал, что необходимый эффект может быть достигнут при использовании N–МП совместно с сореагентом – этиловым спиртом [1]. В связи с этим представляло интерес исследовать как влияет на очистку гомологи этилового спирта – пропиловый и бутиловый спирты. В таблице 1 приведены основные свойства базового растворителя и соэкстрагентов.

**Таблица 1 – Основные свойства базового растворителя и соэкстрагентов**

Основные свойства	N–МП	Этиловый спирт	Пропиловый спирт	Бутиловый спирт
Температура кипения, °С	204	78,3	82,2	117,7
Показатель преломления, $n_D^{20}$	1,4706	1,3611	1,3856	1,3993
Плотность, $\rho_4^{20}$	1,0330	0,7890	0,8030	0,8094
Дипольный момент	4,100	1,690	1,657	1,630
Вязкость $\text{м}^2/\text{с} \cdot 10^3$ при 20 °С	1,86	1,59	2,80	–

Оценку экстракционных свойств указанных растворителей осуществляли по известной методике [2] на основе сопоставительного анализа одноступенчатой экстракции промышленных масляных фракций ВД-3 и ВД-4, выделяемых в ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк) из мазута. Основные результаты исследования приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Показатели селективной очистки ВД-3 и ВД-4 N–МП и N–МП, содержащим 5% масс. спирта при  $t = 50^\circ\text{C}$  и соотношении растворитель:сырье = 2:1**

Показатель	ВД-3				ВД-4			
	–	этиловый спирт	пропиловый спирт	бутиловый спирт	–	этиловый спирт	пропиловый спирт	бутиловый спирт
Выход рафината, % масс.	77,9	77,3	77,1	77,9	64,2	66,6	65,9	67,9
Показатель преломления $n_D^{50}$ :								
рафината	1,4852	1,4825	1,4841	1,4855	1,4989	1,4926	1,4961	1,4986
экстракта	1,5404	1,5438	1,5422	1,5394	1,5444	1,5602	1,5521	1,5507

Для оценки эффективности экстракционной очистки масляных фракций (образец 1 и 2) использовали в первую очередь следующие параметры: индекс экстракции ИЭ; S – селективность растворителя и ИИ – индекс избирательности, которые рассчитывали по следующим формулам [3]:

$$ИЭ = \frac{V_{\text{раф}} - V_{\text{сырья}}}{V_{\text{сырья}} - V_{\text{экстр}}}$$

$$S = \frac{V_{\text{раф}} - V_{\text{сырья}}}{V_{\text{сырья}} - V_{\text{экстр}}}$$

$$ИИ = \frac{V_{\text{раф}} - V_{\text{сырья}}}{V_{\text{сырья}} - V_{\text{экстр}}} \cdot n_D^{50} \text{ раф}$$

где  $V_{\text{раф}}$  – выход рафината, % масс;  $n_D^{50} \text{ сырья}$ ,  $n_D^{50} \text{ экстр}$ ,  $n_D^{50} \text{ раф}$  – показатель преломления сырья, экстракта и рафината.

Был проведен структурно-групповой анализ исходного сырья рафинатов. Анализ полученных данных показал, что испытуемые сореагенты по-разному влияют на показатели селективной очистки масел. Как известно, в смесях углеводородов показатель преломления подчиняется правилу аддитивности и его можно использовать для количественного определения отдельных групп углеводородов в смеси. Кроме того, для углеводородов основных рядов наибольшие показатели преломления имеют арены, затем идут нафтены, алкены и алканы. Следует ожидать, что сопоставительный анализ величин показателей преломления для экстрактов и рафинатов, полученных из одной и той же нефтяной фракции, косвенно зависит от содержания в них ароматических структур. Поэтому можно считать, что лучше всего удаляются ароматические углеводороды из масляных фракций N–МП, содержащим этиловый спирт. Добавка этилового спирта позволяет не только улучшить качество рафината, но и селективнее провести очистку, увеличить отбор рафината по сравнению с базовой технологией, когда в качестве селективного растворителя используется N–МП. Удлинение алкильной цепочки в молекуле спирта практически сводит на нет достигнутые результаты и, следовательно, это свидетельствует о нецелесообразности применения пропилового и бутилового спиртов в качестве соэкстрагентов N–МП.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Грушова, Е.И. Экстракционное разделение углеводородов в присутствии соэкстрагентов и применение побочных продуктов в производстве калийных удобрений: автореферат ... д-ра техн. наук: 05.17.07 / Е.И. Грушова. – Минск, 2009. – 47 с.
- 2 Трейбал, Р. Жидкостная экстракция / Р. Трейбал. – М.: Химия, 1996. – 724 с.
- 3 Фатим, М.А. Селективная очистка масел / М.А. Фатим, Ф.И. Шаман, М.Д. Айждем // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. – 1981. - №9. – с. 113-116.
- 4 Исагулянц, В.И. Химия нефти / В.И. Исагулянц, Г.М. Егорова. – М.: Химия, 1965. – 421 с.

УДК 665.6:541.18

Студ. Д. А. Ленчевский,  
магистранты А. Р. А. Алрашиди, А. А. А. Хайдер  
Науч. рук. проф. Е. И. Грушова (кафедра технологии нефтехимического  
синтеза и переработки полимерных материалов, БГТУ)

## **ВЫБОР ОПТИМАЛЬНОГО СПОСОБА ДЕПАРАФИНИЗАЦИИ РАФИНАТОВ СЕЛЕКТИВНОЙ ОЧИСТКИ МАСЕЛ**

Высокие требования, предъявляемые к эксплуатационным свойствам современных масел, не могут быть обеспечены только подбором исходного сырья. Как известно, производство нефтяных масел включает цепочку технологических процессов и характеризуется высокой энергоемкостью. Поэтому совершенствование процессов производства минеральных масел, направленное на снижение их себестоимости, является актуальной задачей для нефтеперерабатывающих заводов топливно-масляного профиля.

В настоящее время депарафинизацию масел можно осуществлять различными способами. Это метод карбамидной депарафинизации; это депарафиназация с помощью растворителей; это процесс «Парекс», основанный на адсорбции парафиновых углеводородов цеолитами; это процесс микробиологической депарафинизации; это гидрогенизационные процессы. Однако последние методы не позволяют получать из нефтяного сырья другой очень важный продукт – жидкие или твердые парафины, которые являются ценным сырьем для нефтехимии, используются в пищевой промышленности и медицине.

И жидкие, и твердые парафины являются сырьем для получения карбоновых кислот,  $\alpha$ -олефинов и т.д. Твердые нефти находят широкое применение при разработке защитных покрытий и консервационных материалов.

Крупным потребителем пищевых парафинов, т.е. высокоочищенных, является целлюлозно-бумажная промышленность; предприятия по производству картонной тары для пищевых продуктов, специальных видов бумаги для кондитерских изделий, молочных продуктов, овощей и фруктов, сплавов для покрытия сыров и многие другие.

Цель данной работы состояла в сопоставлении показателей процессов депарафинизации, выполненных согласно двум промышленным технологиям: методом депарафинизации селективным растворителем – смесью метилэтилкетона с толуолом в соотношении 40:60% об. и методом карбамидной депарафинизации, который проводится при плюсовых температурах и основан на

способности карбамида давать кристаллические комплексы с парафинами нормального строения с числом атомов углерода более 7.

На долю процесса парафинизации приходится до 40% всех расходов производства масел, поэтому поиск путей его совершенствования является актуальной задачей.

Карбамидная депарафинизация протекает интенсивно в случае использования в качестве сырья низкокипящих масляных фракций, так как с увеличением содержания в углеводородном сырье смолистых и сернистых соединений, углеводородов, не способных к образованию комплексов с карбамидом, селективность разделения ухудшается. Существенно влияет на глубину депарафинизации длительность и интенсивность перемешивания.

В данной работе представлены результаты депарафинизации двух видов сырья – рафинатов, полученных при селективной очистке вакуумных дистиллятов ВД-3 и ВД-4, выделенных из мазута на установке вакуумной перегонки ОАО «Нафтан» (г. Новополоцк).

В таблице 1 приведены основные характеристики вакуумных дистиллятов.

**Таблица 1 – Характеристика вакуумных дистиллятов**

Показатель	ВД-3	ВД-4
Фракционный состав:		
температура выкипания 5%, °С, не менее	430	460
температура выкипания 95%, °С, не более	510	550
Показатель преломления, $n_D^{50}$	1,4974	1,5152
Плотность, кг/м <sup>3</sup> при 50°С	926,4	933,4
Вязкость, (м <sup>2</sup> /с)·10 <sup>6</sup> при 50 °С	10	15,6

Депарафинизацию рафинатов осуществляли по известным методикам [2,3]. Результаты депарафинизации представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты депарафинизации рафинатов, выделенных из ВД-3 и ВД-4**

Показатель	Рафинат селективной очистки	
	ВД-3	ВД-4
Выход депарафинированного масла, % масс.:		
-карбамидная депарафинизация	87,6	91,6
-депарафинизация селективным растворителем	71,9	88,7
Показатель преломления $n_D^{50}$		
-недепарафинированного масла	1,4859	1,4909
-рафинат после карбамидной депарафинизации	1,4894	-
-рафинат после депарафинизации селективным растворителем	-	1,4961

Методами ИК-спектроскопии и газожидкостной хроматографии был исследован структурно-групповой состав депарафинированного масла и выделенных из рафината парафинов.

Установлено, что более четко разделение проходит при использовании селективного растворителя. Однако в качестве селективного растворителя можно также использовать дихлорэтан, легкий бензин, сжиженный пропанх[4]. Кроме того, с целью повышения эффективности очистки масла от высокомолекулярных парафинов с нормальной и слаборазветвленной цепью атомов углерода при депарафинизации используют модификаторы [3]. Поэтому при выборе оптимального способа депарафинизации рафинатов целесообразно учитывать и природу растворителя, и действие модификатора.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Грушова, Е.И. Химическая технология исходных веществ для органического синтеза. Лабораторный практикум / Е.И. Грушова, О.В. Куис. – Минск: БГТУ, 2011. – С.66.

2 Грушова, Е.И. Влияние модификатора на депарафинизацию масляных дистиллятов / Е.И. Грушова, Е.В. Михалева // Труды БГТУ. Сер. IV, Химия и технология орган. в-в. – 2008. – Вып. XVI. – С. 61-63.

3 Вержичинская, С.В. Химия и технология нефти и газа / С.В. Вержичинская, Н.Г.Дигуров, С.А. Синицин. – М: ФОРУМ, 2003. – 400 с.

УДК 636.087.7

Студ. А. Д. Баешко, асп. Е. Ф. Чернявская

Науч. рук. доц. Н. А. Беясова (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### **СОЗДАНИЕ ИНТЕГРИРУЮЩЕГО ВЕКТОРА ДЛЯ КЛОНИРОВАНИЯ ГЕНА КУРИНОГО ЛЕЙКОЦИТАРНОГО ИНТЕРФЕРОНА В КЛЕТКАХ *Enterococcus faecalis***

Эффективность использования пробиотиков в промышленном птицеводстве установлена исследованиями ученых и доказана накопленным практическим опытом. Внедрение в практику пробиотических препаратов решает одну из важнейших экологических проблем: снижение объема и частоты применения антимикробных препаратов и получение продукции, не загрязненной антимикробными средствами.

На предыдущих этапах работы из помета цыплят Смолевичской птицефабрики выделено 50 штаммов молочнокислых бактерий, у которых исследованы свойства, характеризующие их пробиотический потенциал. В ходе этих экспериментов отобраны два штамма, отне-

сенные к виду *Enterococcus faecalis* на основе анализа нуклеотидной последовательности генов 16S-РНК.

Для повышения противовирусного потенциала разрабатываемого пробиотического препарата в отобранных бактериях планируется клонировать ген лейкоцитарного куриного интерферона. При этом наиболее рациональным подходом к решению данной задачи является использование интегрирующих векторов для клонирования. Это связано с увеличением стабильности наследования встраиваемых генетических конструкций и снижением вероятности передачи генетического материала патогенным бактериям в ЖКТ птиц.

В качестве мишени для интеграции клонирующего вектора, несущего ген лейкоцитарного интерферона, выбрали ген *htrA*, кодирующий сериновую протеазу широкого спектра действия. Выбор данного гена обусловлен рядом причин. Во-первых, это необходимость снижения уровня протеолитической активности для уменьшения вероятности гидролиза интерферона. Во-вторых, анализ пяти доступных в базе NCBI геномов *E. faecalis* показал, что все они содержат гены *htrA*, последовательности нуклеотидов которых практически идентичны (содержат 10 замен на 1200 пар нуклеотидов) [1]. Это позволило подобрать две пары специфических праймеров для амплификации фрагментов ДНК размером 600 и 706 пар нуклеотидов.

В результате амплификации ДНК отобранных бактерий с подобранными парами праймеров получили ампликоны ожидаемого размера. Данное обстоятельство свидетельствует не только о возможности использования данного гена в качестве мишени для встраивания вектора, но и подтверждает принадлежность выделенных штаммов к *E. faecalis*.

Исходным материалом для создания вектора является плазида рМТL21С, в составе которой имеются гены устойчивости к антибиотикам – ампициллину и хлорамфениколу, а также полилинкер с сайтами рестрикции для ряда рестриктаз.

Проблема встраивания полученных ампликонов в клонирующий вектор состоит в том, что данные последовательности имеют полиаденилатные «хвосты» на 3'-концах, синтезируемые *Taq*-полимеразой в ходе ПЦР.

Для решения данной проблемы определили два пути. В первом случае к исходным праймерам на 5'-концах добавили сайт рестрикции для рестриктазы *Sal* I (5'–**GTTCGACA**ATCAGGCGACACAAAAGTC–3' – прямой праймер, 5'–**GTTCGACGGCAGCATCGGTTTGAATGG**–3' – обратный праймер). Таким образом, обработав ампликоны и плазмиду указанной рестриктазой, появляется возможность комплементарного лигирования фрагментов по «липким концам».

Альтернативным путем является замена *Taq*-полимеразы в ПЦР на *Pfu*-полимеразу. Преимуществом *Pfu*-полимеразы является синтез

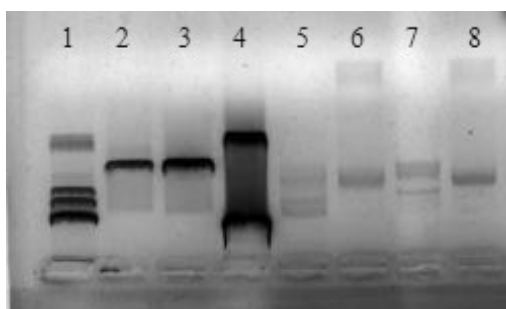
молекулы ДНК с «тупыми концами» за счет наличия у нее 5' → 3' экзонуклеазной активности. Это дает возможность встраивания ампликонов в плазмиду по сайту рестрикции для рестриктазы Sma I, которая расщепляет молекулы ДНК с образованием «тупых концов».

Амплификация с новыми праймерами и последующая обработка ампликонов рестриктазой Sal I дали продукты ожидаемого размера (~ 600 п.н.). Амплификация с праймерами с использованием Pfu-полимеразы прошла только с одним из используемых штаммов *Enterococcus faecalis*, в этом случае размеры ампликонов также соответствовали ожиданиям.

На рисунке 1 видно, что плазида и ампликон объединились в единую кольцевую молекулу ДНК. Таким образом, можно утверждать, что мы получили необходимую генетическую конструкцию на основе плазмиды pMTL21C и фрагмента гена htrA, которая будет обеспечивать перенос генов в бактерии *Enterococcus faecalis* и встраиваться в хромосомальную ДНК бактерий.

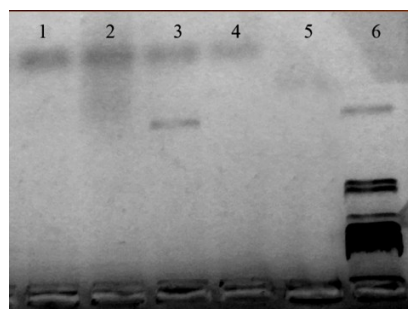
Следующим этапом работы являлась трансформация полученным вектором бактерий *E.coli XL-1 Blue* с последующим отбором клонов трансформантов, которые восприняли вектор со встроенным фрагментом. Отбор штаммов трансформантов производили по их резистентности к ампициллину и хлорамфениколу. Скрининг отобранных штаммов для поиска трансформантов, воспринявших вектор со вставкой, производили с помощью реакции ПЦР с исходными парами праймеров.

По результатам проведения ПЦР установлено, что из 25 проанализированных штаммов трансформантов только один штамм воспринял вектор со вставкой (рисунок 2).



1 – маркер LambdaDNA/HindIII Marker 2;  
2, 3 – pMTL21C/SmaI; 4 – pMTL21C;  
5, 7 – лигирование pMTL21C/SmaI без вставки; 6, 8 – лигирование pMTL21C/SmaI и ампликона фрагмента гена htrA (600 п.н.)

**Рисунок 1 – Электрофореграмма продуктов лигирования по «тупым концам»**



1-5 – клоны трансформантов; 6 – маркер LambdaDNA/HindIII Marker 2

**Рисунок 2 – Электрофореграмма фрагментов гена htrA**



Из рисунка 2 следует, что из пяти представленных на рисунке клонов трансформантов, только в одном (трек 3) визуализируется плазмидная ДНК размером 600 п.н., которая соответствует по величине клонированному фрагменту гена *htrA*.

Таким образом, получен интегрирующий вектор для клонирования гена куриного лейкоцитарного интерферона в клетках *Enterococcus faecalis*.

## ЛИТЕРАТУРА

1 National Center for Biotechnology Information [Электронный ресурс] / NCBI Genome. – Режим доступа: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/genome>. – Дата доступа: 07.04.2013.

УДК 591.148:544.723.2

Студ. О. С. Богомазова

Науч. рук. доц. Н. А. Белясова

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ БИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ДЛЯ ТЕСТИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ МАТЕРИАЛОВ**

Анализ современных представлений о микробиологических повреждениях материалов и изделий дает основание полагать, что для научно-обоснованного решения ряда практически важных задач, связанных с обеспечением микробиологической стойкости изделий, перспективно рассматривать реальный процесс взаимодействия микроорганизмов-деструкторов с материалами, разделив его на три основных взаимосвязанных этапа. К ним относятся: 1 – адсорбция клеток на поверхности материалов, 2 – их рост, выделение коррозионно-активных продуктов и 3 – изменение свойств материала под воздействием микроорганизмов.

Присутствие на материале клеток микроорганизмов-деструкторов является индикаторной характеристикой процесса адсорбции. Эта характеристика достоверно определяется методами световой или люминесцентной микроскопии. Наличие адсорбированных жизнеспособных микробных клеток может быть установлено инкубированием пробы в условиях контакта с питательной средой, состав которой учитывает тип исследуемого материала и видовые особенности возможных микроорганизмов-деструкторов (метод высева на питательные среды) [1].

Однако перечисленные методы не дают полной информации о количественной обсемененности материалов.

Светящиеся микроорганизмы благодаря визуальному маркеру успешно используются в биотехнологии, экологии и медицине. Гены *lux*-оперонов, клонированные в несветящихся микроорганизмах, хо-

рошо зарекомендовали себя в качестве маркеров и сенсоров в клеточной и молекулярной биологии.

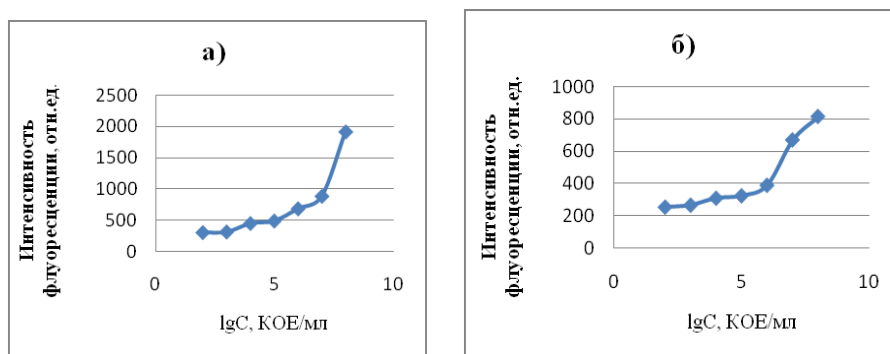
Определение адсорбционной емкости материалов биолюминесцентным методом должно обеспечить достоверную оценку микробиологической стойкости материалов и изделий на начальном этапе биоповреждения, что, в свою очередь, должно способствовать разработке эффективных средств и методов защиты материалов и конструкций.

В основе биолюминесцентного метода лежит зависимость интенсивности люминесценции от концентрации бактериальных клеток, несущих детерминанты биолюминесценции.

Целью данной работы является определение характера зависимости между интенсивностью люминесценции и концентрацией светящихся клеток, которая будет положена в основу нового метода определения адсорбционной емкости материалов.

В качестве тест-объекта был взят штамм *E. coli* XL-1 Blue, содержащий рекомбинантную плазмиду pBADcycle3-mutant, в составе которой имеется ген зеленого флуоресцентного белка (GFP).

Для измерения интенсивности флуоресценции в зависимости от концентрации клеток *E. coli* XL-1 Blue pBADcycle3-mutant использовали спектрофлуориметр FP-8500. Для культивирования бактерий и последующего приготовления разведений использовали, с целью сравнения, две разные по составу питательные среды: углеводно-солевую среду МА и питательный бульон (ПБ). Для измерения интенсивности флуоресценции готовили серии разведений с шагом 10 (от  $10^2$  до  $10^8$  КОЕ/мл). При проведении измерений интенсивности флуоресценции длина волны возбуждения была 473 нм, испускание фиксировали в диапазоне 509-512 нм с шагом 0,2 нм. Измерения каждой аликвоты проводили пятикратно, после чего данные усредняли (рисунок 1 а, б).

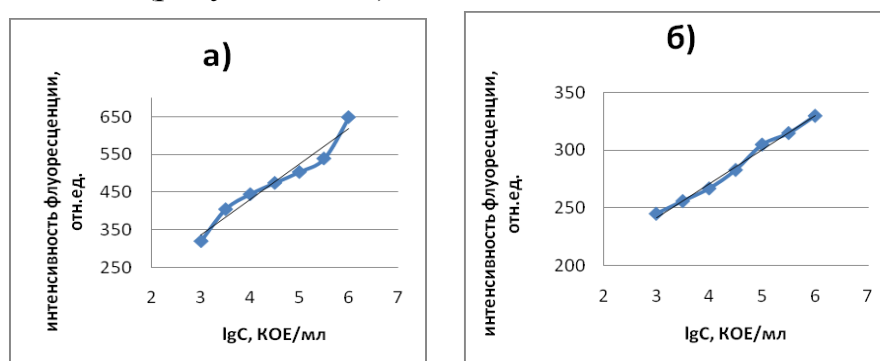


**Рисунок 1 – Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации клеток: а) серия разведений в ПБ; б) серия разведений в МА**

Резкий скачок интенсивности флуоресценции на интервале от  $10^6$  до  $10^8$  КОЕ/мл наблюдается, вероятно, в связи со значительным увеличением общего числа клеток, где вместе с ростом числа жизне-

способных клеток, увеличивается концентрация свободного GFP белка в питательной среде в результате лизиса старых клеток. Свободный GFP белок, в свою очередь, способствует снижению влияния концентрационного тушения высоким содержанием бактериальных клеток на интенсивность флуоресценции.

С целью выбора оптимального диапазона концентраций клеток для определения адсорбционных свойств материалов приготовили серии разведений с шагом 5 (от  $10^3$  до  $10^6$  КОЕ/мл) для измерения интенсивности флуоресценции, исключив области наибольших и наименьших концентраций, где происходят резкие скачки интенсивности флуоресценции (рисунок 2 а, б).



**Рисунок 2 – Зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации клеток: а) серия разведений в ПБ; б) серия разведений в МА**

Результаты подтвердили линейный характер зависимости между интенсивностью флуоресценции и концентрацией клеток в диапазоне от  $10^3$  до  $10^6$  КОЕ/мл. Следует отметить, что питательный бульон (ПБ) отличается от углеводно-солевой среды МА неопределенным и непостоянным составом, что может вносить существенную погрешность при каждом последующем разведении бактериальной суспензии. Кроме того в ПБ содержится большое количество белковых веществ, способных к флуоресценции.

Таким образом, в результате проведенного эксперимента подтверждена линейная зависимость между интенсивностью флуоресценции и концентрацией клеток *E. coli* XL-1 Blue pBADcycle3-mutant в диапазоне от  $10^3$  до  $10^6$  КОЕ/мл. Данный диапазон является оптимальным для дальнейшего исследования адсорбционных свойств материалов с помощью измерения интенсивности флуоресценции.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Семенов, С.А. Характеристики процессов и особенности повреждения материалов техники микроорганизмами в условиях эксплуатации / С. А. Семенов // Вестник МИТХТ. – 2008. – т.3, №2. – С. 12-15.

## **ВЫДЕЛЕНИЕ ФАГОВ МОЛОЧНОКИСЛЫХ БАКТЕРИЙ**

Фаги молочнокислых бактерий можно обнаружить в тех местах, где встречаются чувствительные к ним бактерии, широко распространенные как в естественной среде их обитания, так и в производственных условиях.

В результате поражения микроорганизмов закваски бактериофагами происходит гибель клеток молочнокислых бактерий и замедляется или вовсе прекращается процесс ферментации в технологии кисломолочных продуктов: сметаны, простокваши, йогурта, твердых сыров и др. Таким образом, лизис заквасочных бактерий приводит к снижению скорости накопления молочной кислоты, ухудшению качества выпускаемой продукции [1].

Для предотвращения фаголизиса в производстве кисломолочных продуктов в составе заквасок стараются использовать только фагорезистентные штаммы бактерий.

В Республике Беларусь широко применяются термофильные молочные закваски для производства таких кисломолочных продуктов как йогурт, сыр, ряженка и д. р. Из литературы известно, что энтерококки зачастую обладают более высокой фагорезистентностью, чем лактококки. Однако время от времени и эти бактерии подвергаются фаголизису, если отбираются новые формы вирулентных фагов [2].

Целью работы является проведение фагового мониторинга, а именно выделение и идентификация термофильных молочнокислых бактерий и специфичных к ним фагов.

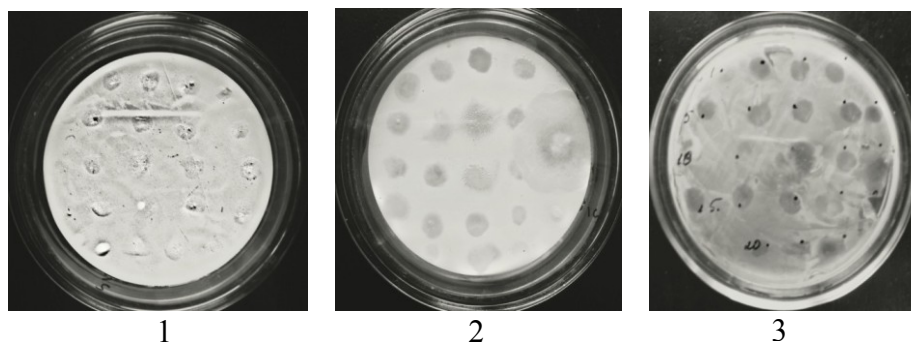
При выделении бактериофагов необходимо учитывать, что их присутствие можно обнаружить только при наличии чувствительных к ним бактерий, поскольку между фагами и бактериями существует достаточно высокая степень специфичности.

С 2011 по 2014 г. в ходе исследования выделено 50 штаммов термофильных молочнокислых кокков из 37-ми образцов кисломолочных продуктов производства Республики Беларусь, а так же продуктов из Чехии, Молдовы, Литвы, Польши, Австрии, Израиля.

Параллельно осуществляли отбор фагов молочнокислых бактерий из проб кисломолочных продуктов, произведенных на молокозаводах Республики Беларусь и других стран, самоквасных продуктов частных хозяйств, а также с поверхности зеленых частей растений. За этот период проанализировано 125 образцов.

Поиск фагов термофильных молочнокислых бактерий проводили методом агаровых слоев путем нанесения образцов сыворотки на чувствительные культуры бактерий. Однако в сыворотке оставались

клетки бактерий, которые при культивировании давали рост, и обнаружить бляшки фагов было затруднительно. Для решения данной проблемы необходимо было модифицировать метод. В частности, использовали мембранные фильтры, которые размещали на поверхности верхнего агарового слоя среды. На эти фильтры наносили аликвоты образцов. Размер пор фильтра составляет 0.2 мкм, поэтому бактериофаги легко проходят через него, а клетки бактерий задерживаются на фильтре. В результате, при наличии в образце фагов, визуализируются зоны лизиса на газоне тест-культуры (рисунок).



1 - мембранные фильтры на газоне тест-культуры с нанесенными на него аликвотами образцов; 2 - то же после суток инкубирования (заметен рост бактерий в местах нанесенных аликвот); 3 - газон тест-культур с зонами лизиса (после удаления мембранного фильтра)

**Рисунок – Этапы и результаты модифицированного метода выделения фагов**

В результате использования модифицированного метода удалось выделить 13 штаммов бактериофагов из 32 образцов продуктов, что подтверждает эффективность модифицированного метода.

В таблице представлены бактериофаги, источники их выделения и чувствительные культуры бактерий.

Титр бактериофагов в исследованных образцах не высок и составляет порядка  $10^2$ - $10^6$  БОЕ/мл. Наибольшее количество фагов обнаружено в твердых сырах и сметане.

Фаги, выделенные из сыров «Рокфор» и «Германтас» (Литва), а также кефира, произведенного в г. Ляховичи (S13, S41, Vc1), характеризуются широким спектром литического действия и способны инфицировать как вновь выделенные термофильные молочнокислые бактерии (штаммы 1.22.2, Vc1, 1.25), так и полученным ранее (2011 – 2013 г.г.) бактерии (202б, 3/1, Мон).

Интересным фактом при выделении фагов молочнокислых бактерий оказалось то, что негативные колонии фагов нескольких штаммов (S13, S31, S32, S33, Sm1, Sm2, T3) выявлялись не сразу, а спустя 3 недели после инокуляции. В ходе исследования выделено 13 штаммов энтерококкофагов, 3 из которых обладают широким спектром литиче-

ского действия. Эти бактериофаги будут использованы для обнаружения фагоустойчивых штаммов энтерококков, содержащих CRISPR-систему, отвечающую за наличие фагорезистентных свойств.

Таблица – Фаги, источники их выделения и тест-культуры

Штаммы фагов	Источники выделения фагов	Штамм-хозяин
Vs1 S11, S12	Сыр «Пицерио», г. Высокое Сыр «Сваля», Литва	<i>Enterococcus</i> .sp. 1.22.2
S13 S41	Сыр «Рокфор», Литва Сыр «Германтас», Литва	<i>Enterococcus</i> .sp. ВЧ1
Vc1 Ke4	Кефир, г. Ляховичи Биопродукт кисломолочный, г. Мозырь	
S31 Sm1 S32 Sm2 S33 T3	Сыр «Рокфор», Литва Сметана, г. Ляховичи Сыр «Пицерио», г. Высокое Биосметана, г. Горки Сыр «Адыгеейский», г. Ивацевичи Тюльпан	<i>Enterococcus</i> .sp. 1.25

Выделенные штаммы чувствительных бактерий будут использованы в качестве тест-культур для поиска новых энтерококкофагов.

Модифицирован метод выделения бактериофагов путем нанесения образцов на мембранные фильтры. Данный метод является эффективным, так как исключает возможность роста клеток бактерий, находящихся в образцах, вместе с фагами. Преимуществом данного метода так же является незначительные временные затраты и простота использования.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Biotechnology of Lactic Acid Bacteria. Novel Applications / Ed. by F. Mozzi [et. al.]. – USA, Iowa, Willey-Blackuell Publ., 2010. – pp. 3–172.

2 Labrie, J.S. Bacteriophage resistance mechanisms / J. S. Labrie, J. E. Samson, S. Moineau // Nature reviews. Microbiology. – Vol. 8. – May, 2010. – P. 317–327.

УДК 576.32: 612.419

Студ. Е. В. Кувырков

Науч. рук.: научн. сотр. И. Н. Северин

(РНПЦ трансфузиологии и медицинских биотехнологий);

доц. Н. А. Белясова (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СЫВОРОТКИ КРОВИ НА ОСТЕОГЕННУЮ ДИФФЕРЕНЦИРОВКУ МЕЗЕНХИМАЛЬНЫХ СТЕЛОВЫХ КЛЕТОК КОСТНОГО МОЗГА ЧЕЛОВЕКА *IN VITRO***

**Введение.** По статистическим данным в мире ежегодно проводится более двух миллионов операций по пересадке костей [1]. В том числе в РБ на январь 2013 года эндопротезирование крупных суставов

составило 5126. Для этого используют протезы или донорские трансплантаты. При таких операциях всегда присутствуют риски иммунного отторжения и преждевременного износа замещающего материала. Создание трансплантата на основе мезенхимальных стволовых клеток (МСК) и матрицы-носителя позволит полностью восстановить или заменить поврежденную костную ткань. Нарращивание значительных количеств остеогенных клеток *in vitro* проводится в условиях остеогенных индукторов. В то же время в условиях *in vivo* эти индукторы не действуют, остеогенез определяется достаточно широким набором эндогенных факторов, обладающих костимулирующим действием [2]. Для стимуляции васкуляризации и ангиогенеза в костных трансплантатах используются модуляторы роста сосудов, индуцирующие эндотелиальную дифференцировку и рост сосудов, – эндотелиальный сосудистый фактор роста и основной фактор роста фибробластов [3], или обогащенная тромбоцитами аутоплазма. Эти факторы высвобождаются из тромбоцитов при их активации тромбином или разрушении. Тромбоциты содержат в  $\alpha$ -гранулах более 30 ростовых факторов, среди которых факторы роста, способствующие регенерации тканей [4]. Для регенерации костной ткани большое значение имеют трансформирующий фактор роста- $\beta$  и морфогенетические белки кости (ВМР-2,-4,-6), которые модулируют клеточную пролиферацию, стимулируют образование остеобластов и внеклеточного матрикса кости, ингибируют его деградацию, проявляют иммуносупрессивный эффект [5]. Представляет интерес использования факторов плазмы и сыворотки крови для дифференцировки МСК в остеобласты *in vitro* при конструировании и для приживления трансплантата *in vivo*.

Цель исследования – оценить влияние сыворотки крови на биохимическую индукцию МСК костного мозга человека в остеогенном направлении *in vitro*.

**Методы исследования.** В работе были использованы МСК костного мозга человека, которые инкубировались при температуре 37 °С во влажной атмосфере с 5 % CO<sub>2</sub> в полной среде  $\alpha$ -МЕМ, содержащей 2 мМ L-глутамина, 5 % сыворотку крови человека группы IV. При достижении 80 % конфлюэнтности пересеивали культуру. При этом клетки снимали с культурального флакона 0,25% раствором трипсина-ЭДТА и рекультивировали в концентрации 3 тыс. клеток на 1 см<sup>2</sup>. После наращивания осуществлялась дифференцировка МСК на планшетах в остеоиндукционных средах DMEM High Glucose с 2 мМ L-глутамина, 100 нг/мл ВМР-2, 100 нМ дексаметазона, 10 мМ  $\beta$ -глицерофосфата, 66  $\mu$ М аскорбиновой кислоты в присутствии 5 % эмбриональной телячьей сыворотки (ЭТС) или 5 % сыворотки крови человека группы IV (AB).

Инкубировали 21 день. Остеоиндукционную среду меняли через каждые 3–4 дня. В качестве контролей выступали среды, не содержащие факторов остеогенной дифференцировки. Выделение мРНК из МСК осуществляли с использованием реагента TRIzol в соответствии с рекомендациями производителя «Invitrogen», США. Синтез кДНК на выделенной мРНК проводили в реакции обратной транскрипции по стандартной методике. Количественную ОТ-ПЦР ставили по протоколу Erickson [et al.], 2009. Нормализацию полученных данных проводили относительно референс-гена глицеральдегид-3-фосфатдегидрогеназы. Для контроля остеогенной дифференцировки были выбраны белки: щелочная фосфатаза (ALP), остеокальцин (OSC), остеопонтин (OSP). Количественное определение РНК-транскриптов генов маркеров осуществляли с помощью специфичных праймеров (ПРАЙМТЕХ, Беларусь). Значения экспрессии генов в культуре МСК, выращиваемой на протяжении 7 дней до достижения конfluence 80 % (день 0), выступали в качестве точки отсчета, принятой за 1,0. Статистическая достоверность (p) полученных результатов была проверена парным t-тестом посредством программного обеспечения GraphPad Prism 5.

**Результаты и обсуждение.** Уровни экспрессии генов ALP и OSP в МСК, культивируемых *in vitro* в остеоиндукционной среде с 5 % АВ, увеличились по сравнению с уровнями экспрессии генов в МСК в среде без остеоиндукционных факторов в присутствии 5 % АВ. По изменению экспрессии гена OSC в остеоиндукционной среде с 5 % АВ не найдено существенных отличий от культуры МСК, культивируемой в среде без остеогенных индукторов в присутствии 5 % АВ. В остеоиндукционной среде с 5 % ЭТС не наблюдается статистически значимого изменения уровней экспрессии генов ALP и OSC по сравнению с уровнями экспрессии генов в культуре МСК в среде без факторов дифференцировки в присутствии 5 % ЭТС. При культивировании МСК в остеоиндукционной среде с 5 % ЭТС уровень мРНК OSP увеличился по сравнению с МСК, культивированными в среде без дифференцировочных факторов в присутствии 5 % ЭТС.

В культуре МСК, культивируемой в среде без остеогенных индукторов, экспрессия генов возросла в присутствии 5 % ЭТС – ALP и OSP, и в присутствии 5 % АВ – OSP, что говорит о проходящей спонтанной дифференцировке в остеогенном направлении. Так как эффективность этого процесса мала, то оправдано использование остеогенных индукторов: BMP-2, дексаметазона,  $\beta$ -глицерофосфата, аскорбиновой кислоты.

Средние арифметические значения уровней экспрессии генов остеогенных маркеров в отношении к день 0 приведены в таблице.



Таблица – Экспрессия генов остеогенных маркеров

Наименование маркера	Среднее арифметическое значение уровня экспрессии гена маркера в среде для дифференцировки (культивирования) МСК, раз по сравнению с день 0			
	Среда с 5 % АВ без индукторов (I)	Индукционная среда с 5 % АВ (II)	Среда с 5 % ЭТС без индукторов (III)	Индукционная среда с 5 % ЭТС (IV)
Щелочная фосфатаза	0,59	4,09 (*)	1,28	1,73 (ns)
Остеокальцин	0,49	1,65 (ns)	0,19	1,27 (ns)
Остеопонтин	4,86	369,45 (**)	5,44	957,51 (**)

Примечание: 1) \* –  $p \leq 0,05$ , \*\* –  $p \leq 0,01$ ; \*\*\* –  $p \leq 0,001$ ; ns – отсутствие статистически достоверной разницы. 2) Сравниваются уровни экспрессии генов остеогенных маркеров на средах I и II, III и IV.

Положительный эффект сыворотки крови на остеогенную дифференцировку МСК в большей степени проявлялся в тесте выявления мРНК гена конечной остеогенной дифференцировки OSP, чем при использовании в качестве маркеров остеогенеза молекулярно-генетической активности ALP, OSC. Более высокие уровни экспрессии генов остеогенных маркеров продемонстрированы в присутствии АВ, чем ЭТС.

**Выводы.** Показана способность сыворотки крови, в большей степени АВ, чем ЭТС, при совместном использовании с остеогенными индукторами усиливать дифференцировку МСК костного мозга человека *in vitro* в остеогенном направлении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Betz, R. R. // Orthopedics. – 2002. – Vol. 25. – P. 561–570.
- 2 Janicki P. [et al.]. // Eur. Cell. Mater. – 2011. – Vol. 21. – P. 488–507.
- 3 Ahrendt G. [et al.]. // Tissue Eng. – 1998. – Vol. 2. – P. 117–130.
- 4 Harrison P., Cramer EM. // Blood Rev. – 1993. – Vol. 7. – P. 52–62.
- 5 Kasen Ph. [et al.] // Biomater. applications. – 2008. – Vol. 23. – P. 169–184.

УДК 628.355.2

Студ. Э. А. Харченко

Науч. рук. ассист. М. В. Рымовская

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### ОЦЕНКА ВЛИЯНИЯ НЕБЛАГОПРИЯТНЫХ ФАКТОРОВ НА ДЕГИДРОГЕНАЗНУЮ АКТИВНОСТЬ ИЛА ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ

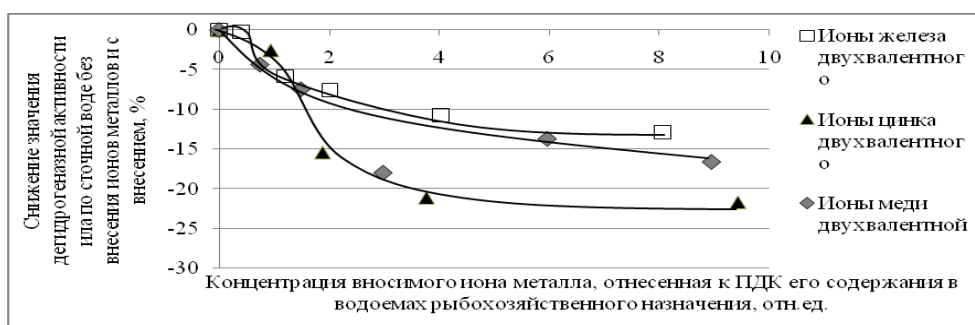
Рост городов, развитие промышленности, широкое использование в быту и на производстве синтетических веществ химического происхождения, государственная политика экономии ресурсов питьевой воды приводят к поступлению на биологические очистные сооружения городов более концентрированных по загрязнениям органического и неорганического происхождения сточных вод. В общем объе-

ме загрязнений неуклонно возрастает доля загрязнений, нехарактерных для природной среды, поэтому часто скорость их утилизации микроорганизмами активного ила низка либо они оказывают негативное влияние на биоценоз активного ила в целом. В этих условиях хорошо работавшая еще 20-40 лет назад классическая система биологической очистки «аэротенк-вторичный отстойник» нуждается в пересмотре режимов работы, в том числе должны разрабатываться системы контроля работы активного ила на клеточном уровне.

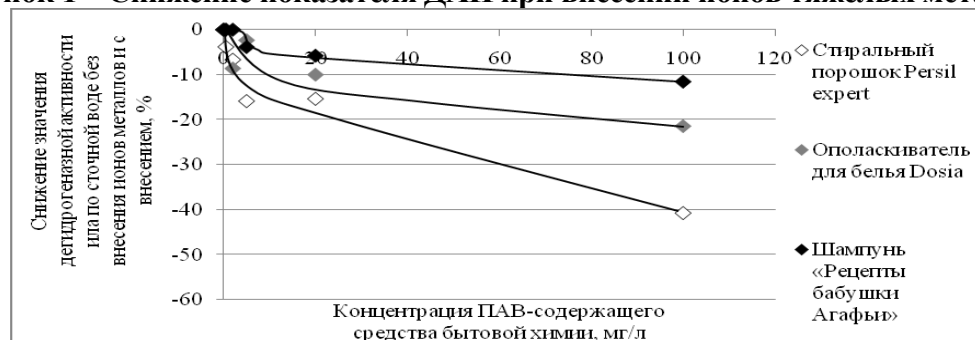
Таким образом, изучение влияния основных загрязнителей сточной воды, вносимых в результате хозяйственной деятельности человека, на жизнедеятельность активного ила, оцениваемую по его ферментативной активности, является перспективным направлением исследований.

В экспериментах использовали активный ил из последней четверти четвертого коридора первого аэротенка и отстаивающую в первичном отстойнике городскую сточную воду Минской станции аэрации первой очереди (МОС-1). В ходе эксперимента изучали влияние типичных загрязнителей сточной воды, вносимых в результате хозяйственной деятельности человека, на активность ила по показателю дегидрогеназной активности. В качестве объектов исследования использовали распространенные в быту дезинфицирующие (гель для чистки сантехники Dosis (действующее вещество – гипохлорид натрия), жидкое средство для чистки сантехники Comet (действующее вещество - муравьиная и серная кислоты), пятновыводитель для тканей «Микс» (действующее вещество – пероксид водорода)) и содержащие поверхностно-активные вещества (ПАВ) (стиральный порошок Persil expert (источник анионных и небольшого количества неионогенных ПАВ), ополаскиватель для белья Dosis (источник катионных и небольшого количества неионогенных ПАВ) и шампунь «Рецепты бабушки Агафьи» (содержит только неионогенные ПАВ)) средства, а также растворы тяжелых металлов (содержали ионы меди, железа и цинка двухвалентных по отдельности), которые вносились в смесь «сточная вода-иловая жидкость».

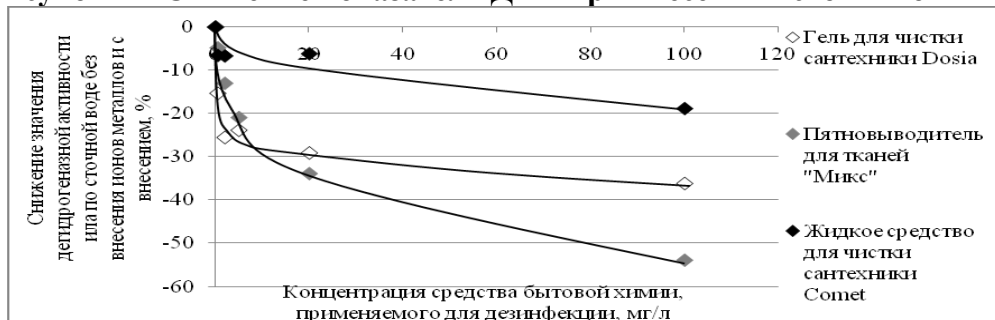
Суть процесса определения дегидрогеназной активности микроорганизмов состоит в трансформации бесцветного 2,3,5-трифенилтетразолия хлорида (ТТХ) под воздействием дегидрогеназ бактериальных клеток в трифенилформаза (ТФФ) красного цвета, не растворимый в воде, но растворимый в органических растворителях [1]. Количество образующегося ТФФ пропорционально активности дегидрогеназ и обратно пропорционально величине токсичности, причем токсичность индивидуальных загрязнителей оценивали по 20%-ному снижению ее по сравнению с контролем – сточной водой без внесения этих загрязнителей [2]. Результаты исследований представлены на рисунках 1-3.



**Рисунок 1 – Снижение показателя ДАИ при внесении ионов тяжелых металлов**



**Рисунок 2 – Снижение показателя ДАИ при внесении источников ПАВ**



**Рисунок 3 – Снижение показателя ДАИ при внесении источников сильных окислителей и дезинфектантов**

Дополнительное внесение ионов меди двухвалентной ингибирует активный ил при концентрации ионов меди более 3,5 ПДК. Железо и цинк двухвалентные при концентрации их до 10 ПДК оказывают менее выраженное токсическое воздействие на ил по показателю дегидрогеназной активности. Катионактивные и анионактивные ПАВ в концентрациях более 25 и 85 мг/л соответственно оказывают ингибирующее влияние на дегидрогеназную активность ила, в случае использования источника неионогенных ПАВ 20% снижения дегидрогеназной активности в условиях эксперимента не достигалось. Снижение дегидрогеназной активности ила на 20 % достигается при концентрациях 3-5 мг/л средств, содержащих дезинфектанты окислительного действия.

Таким образом, предложенный метод анализа позволит установить токсическое влияние отдельных загрязнителей на состояние активного ила, а следовательно – и на протекание процесса биологиче-

ской очистки. Метод может быть также использован при оценке влияния отдельных производственных сточных на ход процесса биологической очистки сточных вод на городских очистных сооружениях.

## ЛИТЕРАТУРА

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

2 Галеева, Г.Р. Совершенствование биотехнологии и контроля очистки сточных вод предприятий химического и нефтехимического комплекса: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 03.00.23 / Г.Р. Галеева; Башк. гос. ун-т. – Уфа, 2000. – 24 с.

УДК 628.355.2

Студ. О. В. Федюк

Науч. рук. ассист. М. В. Рымовская  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА МЕТОДА ОЦЕНКИ РАБОТЫ ГОРОДСКИХ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ПО ДЕГИДРОГЕНАЗНОЙ АКТИВНОСТИ ИЛА**

Эффективность биологической очистки сточных вод определяется состоянием активного ила. Для предотвращения сбоев в технологическом режиме и связанного с ними ухудшения качества биологической очистки нужно получать достаточную информацию о его состоянии. При одинаковой биомассе активный ил может иметь не только резко различные количества бактериальных клеток и простейших, но и их биохимическую активность, поэтому определение дозы ила и даже гидробиологический анализ не могут дать полного представления об активности ила и скорости окисления загрязнений, а значит, и об эффективности процесса биологической очистки [1].

В настоящее время при оценке работы очистных сооружений часто применяются методы биоиндикации и биотестирования. Их общим недостатком является длительность исследования. Такие способы, в первую очередь, подходят для продолжительного наблюдения за состоянием активного ила и составления баз данных на основании собранной информации.

Для более точного анализа состояния активного ила в системах биологической очистки сточных вод необходимо использовать методы, основанные на определении ферментативной активности микроорганизмов, входящих в состав биоценоза очистных сооружений. К методам измерения активности ферментов предъявляются следующие требования: широкая специфичность определяемой группы ферментов по субстратам; оперативность контроля; простое экспериментальное обо-

рудование, позволяющее применить методику на действующих очистных сооружениях; простота интерпретации результатов анализа. Наиболее широко используются косвенные методы определения активности ферментов, когда наличие ферментов определяют по скорости образования продуктов реакции или по скорости превращения субстрата.

Наиболее полно удовлетворяющим выдвинутым требованиям является метод определения дегидрогеназной активности ила с использованием в качестве субстрата ферментативной реакции 2,3,5-трифенилтразолия хлорида (ТТХ), который под воздействием дегидрогеназы ила переходит в восстановленное состояние – трифенилформазан (ТФФ). Окраска раствора при этом меняется с бесцветной на красную, что позволяет использовать для детекции результатов фотоэлектрокалориметрию. К настоящему моменту известно много вариантов проведения анализа дегидрогеназной активности ила, однако параметры ее проведения не позволяют сравнить полученные значения активности, а также не учитывают протекания возможных химических реакций между 2,3,5-трифенилтразолия хлоридом и трифенилформазаном с компонентами сточных вод.

В экспериментах использовали иловую жидкость (ИЖ) из последней четверти четвертого коридора первого аэротенка, отстоянную в первичном отстойнике городскую сточную воду (СВ) Минской станции аэрации первой очереди (МОС-1).

Изучалось влияние параметров проведения анализа дегидрогеназной активности ила на его значение: времени выдерживания проб в термостате, времени между отбором проб и началом проведения анализа, рН и температуры воды. Зависимости устанавливались для дегидрогеназной активности сточной и биологически очищенной воды.

Результаты исследования влияния температуры показали, что наибольший разброс результатов анализа наблюдался при температуре 20 °С, однако это значение более близко к реальным, чем при более высоких температурах, из-за температуры реальной сточной воды 10-24 °С в зависимости от сезона года. Этим, видимо, объясняется также и ход кривой, не подчиняющийся зависимости Вант-Гоффа для ферментативных реакций. Стандартная практика термостатирования проб ила в суховоздушных термостатах при 30 °С и 37 °С для проведения данного анализа также применима из-за отсутствия существенной разницы между средними значениями ДАИ, однако более точные результаты будут получены при температуре анализа 20 °С.

Влияние рН на условия проведения анализа значительно: при снижении его значения до 6 и ниже наблюдалось ингибирование дегидрогеназной активности. Для проведения анализа ДАИ предлагаем не доводить значение рН до какого-либо определенного (стандартизо-

ванного) значения, поскольку оценка активности ила будет некорректна при проведении процесса очистки даже при рН 8.

Длительность экспозиции проб в термостате и проведения анализа также предложено ограничить 30 минутами, что позволит получить более точное значение ДАИ и сократит время проведения анализа.

Разработанная нами схема анализа дегидрогеназной активности ила очистных сооружений представлена в таблице.

**Таблица – Схема анализа дегидрогеназной активности ила**

Название и назначение пробы	Содержимое пробирки	Последовательность операций анализа
Опытные пробирки (не менее 2 штук)	1 мл ИЖ, 10 мл СВ, 1 мл 0,1 % раствора ТТХ	Термостатирование пробирок в течение 0,5 ч при температуре 20°C; центрифугирование проб в течение 5 мин при 6000 об./мин; декантация надосадочной жидкости, внесение 4 мл 96 % этилового спирта и экстракция ТФФ путем интенсивного встряхивания проб в течение 30 с; центрифугирование в течение 2 мин при 6000 об./мин; измерение оптической плотности надосадочной жидкости на ФЭК при длине волны 490 нм и толщине кюветы 1 см; расчет показателя ДАИ
Контроль учета окисления органических веществ иловой жидкости	1 мл ИЖ, 10 мл водопроводной воды (ВВ), 1 мл 0,1 % раствора ТТХ	
Раствор для выставления нуля при измерении оптической плотности опытных пробирок	1 мл ИЖ, 10 мл СВ	
Раствор для выставления нуля при измерении оптической плотности контроля учета окисления органических веществ ИЖ	1 мл ИЖ, 10 мл ВВ	
Контроль отсутствия взаимодействий между ТФФ и компонентами СВ	10 мл СВ, 1 мл 0,1 % раствора ТФФ)	
Контроль отсутствия взаимодействия между ТТХ и компонентами СВ	10 мл СВ, 1 мл 0,1 % раствора ТТХ	

## ЛИТЕРАТУРА

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

УДК 579.61

Студ. Н. В. Валовень, инж. О. В. Нестер  
Науч. рук.: ст. преп. Е. А. Флюрик  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)  
доц. С. А. Ламоткин

(кафедра физико-химических методов сертификации продукции, БГТУ)

## **ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНТИБАКТЕРИАЛЬНОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ МАСЕЛ ХВОЙНЫХ ПОРОД РАСТЕНИЙ**

**Введение.** Эфирные масла – это пахучие вещества, вырабатываемые эфиромасличными растениями. Несмотря на то, что существуют эфирные масла с похожими запахами, двух одинаковых по своему действию эфирных масел не существует. Кроме того, состав эфирных масел, полученных из растений, выращенных в разных местностях или при разных погодных условиях, также будет немного различаться. Процент содержания масла и его состав в растении непостоянен и изменяется вместе с изменением времени года, дня, погодных условий.

Основные компоненты эфирных масел: терпены и терпеноиды, ароматические соединения, предельные и непредельные углеводороды, альдегиды, органические кислоты, спирты, сложные эфиры, гетероциклические соединения, амины, фенолы.

Используют эфирные масла в качестве пищевых ароматизаторов, медицинских препаратов, лекарственных средств, компонентов парфюмерных и косметических средств, в ароматерапии и др.

Цель работы – определение антибактериальной активности образцов масел хвойных пород растений.

Были проведены исследования антибактериальной активности 3 образцов масел хвойных пород деревьев, полученных на кафедре ФХМП: пихта одноцветная (Бровки), пихта цельнолистная (Притыцкого), можжевельник, и образца эфирного масла сосны обыкновенной, реализуемой на территории Республики Беларусь (производитель РФ).

Испытания проводили методом прямого определения основного количественного показателя, характеризующего микробиологическую чистоту исследуемого объекта – величины его минимальной подавляющей концентрации (МПК).

**Результаты и их обсуждение.** Для оценки чувствительности микроорганизмов использовали питательный бульон (рН 7,2±0,2). Суточную культуру микроорганизмов вносили в количестве 0,1 мл до конечной концентрацией 10<sup>3</sup>-10<sup>4</sup> КОЕ/мл и тщательно перемешивали. В исследовании использовали тест-культуры *Pseudomonas fluorescens* В-22 и *Bacillus subtilis* 168.

Основные растворы образцов масел готовили в концентрации 100 000 мкг/мл на стерильной дистиллированной воде с добавлением твин-80 в количестве 2%. Эмульгатор использовали для получения

эмульсий и стабилизации смесей масла с водой.

Из основных растворов готовили рабочие растворы методом двукратных последовательных разведений в питательном бульоне. В качестве контроля использовали суспензию микроорганизмов в питательной среде без добавления масла и смесь масла соответствующих концентраций с питательной средой. Приготовленные инокуляты инкубировали при  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$  в течение 48 ч. Результаты исследования оценивали визуально по интенсивности роста штамма микроорганизма в среде, содержащей различные концентрации испытуемых образцов масел.

Для оценки использовали систему «четырёх плюсов»: наиболее мутную суспензию принимали за «++++», наименее мутную – «+», отсутствие роста обозначали «-», промежуточные результаты оценивали как «+++» или «++».

Последняя пробирка с задержкой роста свидетельствует о МПК в отношении данного штамма. Полученные результаты представлены в таблицах 1 и 2.

**Таблица 1 – Интенсивность роста бактерий *Bacillus subtilis* 168**

Образец	Концентрация масла, мг/мл									
	50,000	25,000	12,500	6,250	3,125	1,562	0,781	0,391	0,196	
Пихта одноцветная (Бровки)	-	-	-	-	-	-	-	+++	++++	
Пихта цельнолистная (Притыцкого)	-	-	-	-	-	-	-	++	++++	
Можжевельник	-	-	-	-	-	+	++	+++	++++	
Сосна обыкновенная	-	-	-	-	-	++	++++	н/о	н/о	

Примечание: н/о – не определяли.

**Таблица 2 – Интенсивность роста бактерий *Pseudomonas fluorescens* В-22**

Образец	Концентрация масла, мг/мл				
	50,000	25,000	125,500	6,250	3,125
Пихта одноцветная (Бровки)	-	++	+++	++++	++++
Пихта цельнолистная (Притыцкого)	-	+	++	+++	++++
Можжевельник	-	++	+++	+++	++++
Сосна обыкновенная	-	+	++	+++	++++

Для контроля выживаемости штамма микроорганизма, проводили высевы по 0,1 мл смеси из пробирок предположительно с МПК на чашки с плотной питательной средой (питательный агар). Чашки инкубировали при  $(30\pm 1)^\circ\text{C}$  48 ч. Подсчитывали число выросших колоний. Эффективной считали концентрацию масла, при которой трижды повторенный опыт давал отрицательный результат (отсутствие роста микроорганизмов) при наличии типичного роста тест-культуры в контроле.

**Заключение.** Из представленных результатов следует, что наиболее чувствительна к действию масел хвойных пород деревьев тест-культура *Bacillus subtilis* 168: МПК составила 0,781 мг/мл для образ-



цов масел «Пихта одноцветная (Бровки)» и «Пихта цельнолистная (Притыцкого)»; для образцов масел «Можжевельник» и «Сосна обыкновенная» – 3,125 мг/мл.

Тест-культура *Pseudomonas fluorescens* В-22 проявила чувствительность только при МПК 50,000 мг/мл.

УДК 615.322

Студ. Н. В. Скробот

Науч. рук. ст. преп. Е. А. Флюрик

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## СТАНДАРТИЗАЦИЯ ПЛОДОВ ЧЕРНИКИ ОБЫКНОВЕННОЙ

**Введение.** В настоящее время мировой фармацевтический рынок широко представлен препаратами на основе растительного сырья. Данные препараты имеют различную степень направленности, но в большинстве случаев они являются средствами профилактического и общеукрепляющего действия. Сырьем служат различные виды лекарственных растений, но в последнее время активно разрабатываются и выпускаются препараты на основе плодов черники обыкновенной («Стрикс» Дания, «Миртиллене форте» Италия, «Черника форте» РФ, «Черника Витал» Швейцария и др.).

Плоды черники с давних времен использовались для изготовления целебных отваров и настоев. Входящие в состав плодов черники дубильные вещества обуславливают вяжущее, противовоспалительное и противодиарейное действие. Кроме того плоды регулируют работу желудочно-кишечного тракта. Ягоды употребляют также при мочекаменной болезни, подагре, ревматизме, малокровии, экземах, кожных сыпях. Продолжительное употребление ягод черники способствует улучшению остроты зрения. Плоды черники оказывают противоспазматическое, антиоксидантное и витаминное действие [1]. Такое огромное разнообразие полезных свойств обусловлено наличием огромного спектра биологически активных веществ (БАВ), входящих в состав плодов. Но главными действующими биологически активными компонентами являются антоцианы. Антоцианы – группа веществ естественного фенольного ряда, ответственные за окрашивание многих цветов, плодов и овощей. Они представляют собой гликолизированные полигидроксил- или полиметоксилпроизводные 2-фенилбензоперилиума (флавиум) катиона [2]. Для этих соединений выявлена способность ускорять регенерацию родопсина, улучшать кровоснабжения глаза, предотвращать фотоиндуцированное повреждение сетчатки глаза при миопии, диабетической ретинопатии [3].

**Основная часть.** Использование плодов черники в производстве лекарственных препаратов предусматривает стандартизацию сырья по основным БАВ. В настоящее время существуют проблема стандар-

тизация сырья данного вида растения. Антоцианы представляют собой класс соединений, обуславливающий основное терапевтическое действие, то целесообразно осуществлять стандартизацию сырья по их количественному содержанию в сырье. Кроме того, антоцианы являются, по сравнению с дубильными веществами, более лабильной группой БАВ, легко разрушающихся под действием света, высокой температуры и др. [4]. Следовательно, уровень содержания антоцианов в плодах черники обыкновенной может служить критерием подлинности качества сырья и, соответственно, препаратов на их основе. В Государственной фармакопее Республики Беларусь и Европейской фармакопее имеются статьи, посвященные свежим и сухим плодам черники, регламентирующие содержание антоцианов и дубильных веществ [5]. Однако используемые в них методики анализа имеют ряд недостатков, не позволяющие использовать данные методики в качестве основного стандарта.

В ходе анализа литературных данных, были отобраны несколько методик по спектрофотометрическому определению содержания антоцианов. Для данных методик учитывали различные условия экстрагирования (время экстракции, вид и концентрация экстрагента, соотношение сырье:экстрагент и т.д.). В качестве сырья использовали свежие замороженные плоды черники «Герсет-Вест» (РБ). Измерения проводили на спектрофотометре Agilent Cary 300 (США).

В методе прямой спектрофотометрии максимум поглощения антоцианов из плодов черники составляет 546 нм [4]. Наибольший выход антоцианов из плодов черники наблюдается при использовании в качестве экстрагента 95% этилового спирта, содержащего 1% хлористоводородной кислоты, соотношение сырье:экстрагент составляет 1:50, время экстракции 30 мин на кипящей водяной бане. Спектр поглощения представлен на рисунке. Также было проведено определение антоцианов методом рН-спектрофотометрии. В качестве экстрагента использовали 70% этиловый спирт, время экстракции 30 мин при температуре кипения экстрагента, соотношение сырье:экстрагент – 1:50. Измерение оптической плотности проводили при  $\lambda=510$  и 700 нм и рН 1,0 и 4,5 (экстракт разводили соответствующими буферными растворами в 50 раз) [6]. Количественное определение антоцианов было проведено согласно методике фармакопейной статьи Республики Беларусь. В качестве экстрагента используется метанол (сырье:экстрагент – 1:20), время экстракции 30 мин.

Измеряли оптическую плотность раствора при 528 нм. Для анализа использовали 50-кратное разведение полученного экстракта в 0,1% растворе хлористоводородной кислоты в метаноле [5]. Полученные результаты представлены в таблице.

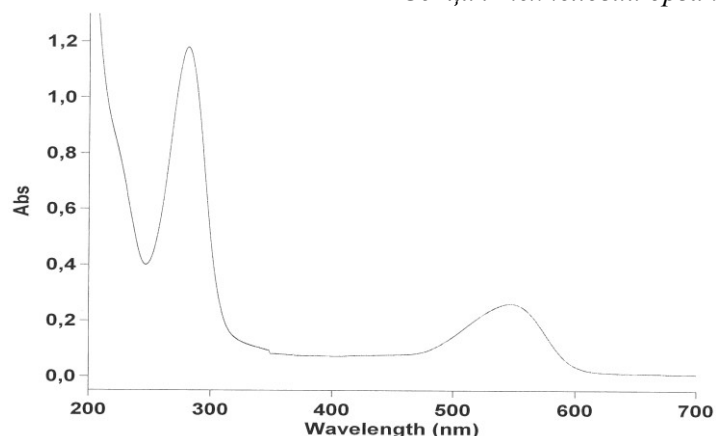


Рисунок – Спектр поглощения экстракта плодов черники обыкновенной «Терсет-Вест» (РБ)

Таблица – Суммарное содержание антоцианов в исходном сырье

Содержание антоцианов в исходном сырье в пересчете на цианидин-3-О-гликозид, %	Прямая спектрофотометрия	pH-дифференциальная спектрофотометрия	Методика ГФ РБ
		3,30	2,51

Исходя из полученных результатов видно, что наиболее подходящей методикой для стандартизации плодов черники обыкновенной является определение суммы антоцианов методом прямой спектрофотометрии при 546 нм.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Мазнев, Н.И. Энциклопедия лекарственных растений / Н.И. Мазнев. – 3-е изд. – М.: Мартин, 2004. – С. 426.
- 2 Маршанова, Л.М. Исследование состава и разработка биотехнологии получения биологически активных концентратов черники обыкновенной – *Vaccinium myrtillus* L : дис. ... канд. биол. наук : 03.00.23 / Л.М. Маршанова. – Ставрополь, 2006. – 158 с.
- 3 Куркин, В.А. Основы фитотерапии / В.А Куркин. – Самара: ООО «Офорт», 2009. – 963 с.
- 4 Куркин, В.А. Новые подходы к стандартизации плодов черники обыкновенной / В.А. Куркин, Т.К. Рязанова // Химия растительного сырья. – 2012. – №4. – С. 167-173.
- 5 Государственная фармакопея Республики Беларусь: в 3т. / Министерство здравоохранения Республики Беларусь. – Минск, 2007. – Т. 2 : Общие и частные фармакопейные статьи. – 471 с.
- 6 Руководство по методам контроля качества и безопасности биологически активных добавок к пище. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. – 240 с.

## **ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕХНИЧЕСКОГО РУТИНА ИЗ ГРЕЧИХИ ОБЫКНОВЕННОЙ *FAGOPYRUM***

Заболевания сердечно-сосудистой, нервной, пищеварительной и других систем прогрессируют в современном обществе, что нередко связано с ухудшением экологической обстановки. В связи с этим важным направлением фармацевтической науки является поиск безопасных, экологически чистых, не вызывающих побочных эффектов и привыкания препаратов. В этом аспекте заслуживают внимания лекарственные растения, так как они не обладают теми недостатками, которые свойственны многим средствам синтетического происхождения. Например, отходы растениеводства являются источниками биологически активных веществ (БАВ) – микронутриентов, – острый дефицит которых испытывает современный человек, потребляющий рафинированную и не полноценную пищу [1].

Перспективным растением для выделения рутина, произрастающим на территории Республики Беларусь, является гречиха обыкновенная, используемая в продовольственных целях в виде крупы, которая по питательности и вкусовым качествам является одной из лучших. Высокий интерес к возделыванию гречихи обусловлен еще и тем, что она является одной из немногих культур, которая имеет в своем составе широкий комплекс БАВ необходимых человеку. При выращивании и переработке гречихи, как и других злаковых культур, образуются многотоннажные отходы в виде соломы, плодовых оболочек (шелуха, лужга, полова) и мучки (или отрубей). Доля соломы гречихи в надземной массе растений зависит от сорта и составляет 42-62%. В большинстве хозяйств страны она остается на полях и обычно сжигается. Очистка зерна от плодовых оболочек производится на предприятиях, выпускающих крупу. Объем шелухи вместе с мучной составляет 20-30% от массы зерна и зависит от сортовых особенностей и технологии переработки гречихи [2].

В последние годы резко повысился интерес к многотоннажным возобновляемым отходам сельского хозяйства, как к перспективному источнику для выделения природных БАВ, процесс получения которых из отходов в большинстве случаев выгоднее химического синтеза.

В данной работе рассмотрена технология комплексной переработки вторичного растительного сырья (измельченная солома гречихи обыкновенной) с целью получения рутина.

Для выделения флавоноидов (рисунков), в том числе и рутина из растительного сырья проводят экстракцию, как правило, одним из низших спиртов.

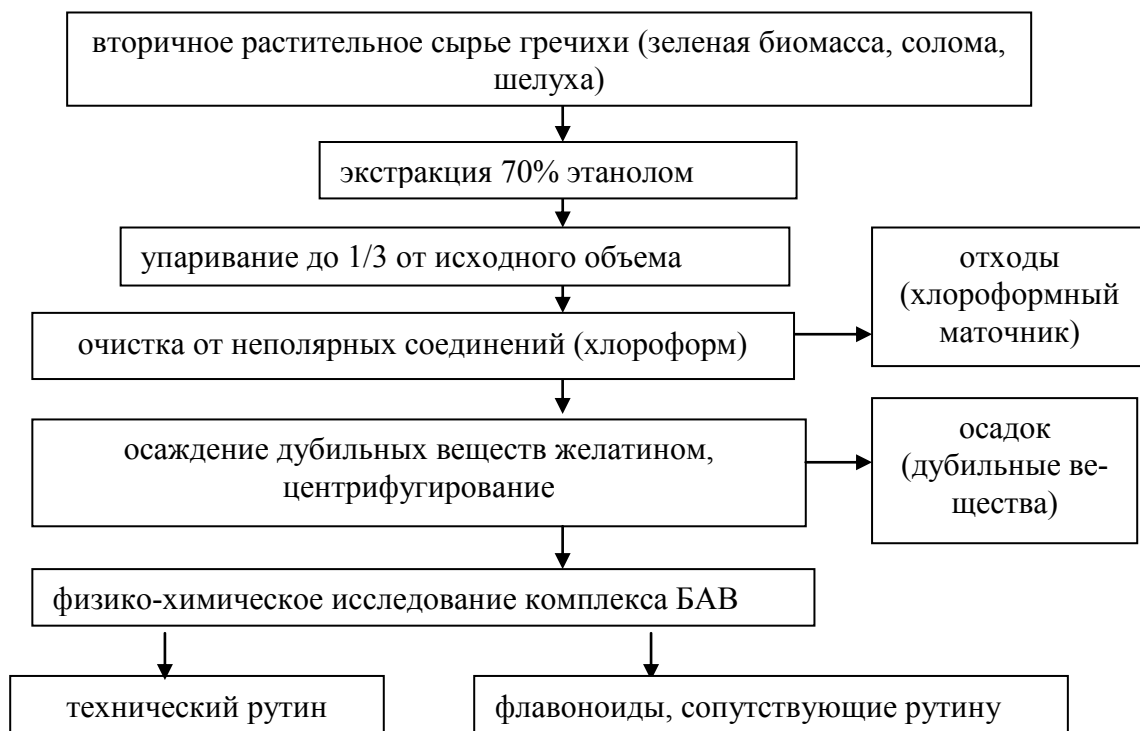


Рисунок – Схема получения технического рутина

Нами была проведена трехкратная экстракция 70% этанолом, для наилучшего извлечения флавоноидов. Полученное спиртовое извлечение сконцентрировали с использованием ротационного испарителя (IKA RV 05 basic, Германия) до 1/3 от исходного объема. Полученный остаток очистили от неполярных соединений (хлорофилла, эфирных, жирных масел) с помощью хлороформа. Затем 5%-ным раствором желатина осуществили осаждение дубильных веществ из полученного на предыдущей стадии извлечения. Полученную надосадочную жидкость исследовали с помощью различных физико-химических методов с целью идентификации и количественного определения флавоноидов.

Проведенные исследования были положены в основу предложенной нами технологии переработки отходов растительного сырья гречихи обыкновенной с целью выделения рутина.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Онегин, С.В. Фармакогностическое изучение вереска обыкновенного (*Calluna vulgaris* (L.) Hull.): дис. ... канд. фарм. наук: 15.00.02 / С.В. Онегин. – Пермь, 2008. – 141 л.
- 2 Возобновляемые источники химического сырья: комплексная переработка отходов производства риса и гречки / В.И. Сергиенко [и др.] // Рос. хим. ж. – 2004, Т. XLVIII, № 3.

УДК 543.544: 579.243: 577.18

Студ. Я. Р. Чурило

Науч. рук. ст. преп. Е. А. Флюрик,

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

нач. ОПБ К. М. Белявский (НПЦ «Лотиос»)

## **РАЗРАБОТКА НОВОГО ВЕТЕРИНАРНОГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ СПЕКТИНОМИЦИНА И КОЛИСТИНА**

**Введение.** В настоящее время в связи с необходимостью обеспечения населения полноценными продуктами питания в мировой практике отмечается активное развитие птицеводства и животноводства. При этом остро встает проблема сохранности поголовья птицы и животных, в том числе путем проведения профилактических и лечебных мероприятий. При массовом разведении птицы и животных наиболее актуальными становятся вопросы борьбы с инфекционными заболеваниями различной этиологии, в том числе путем применения известных и синтеза новых антибиотиков.

Актуальность проблемы терапии инфекционных болезней, вызванных полирезистентными штаммами бактерий, не вызывает сомнения. Возможными путями решения этой проблемы является либо синтез новых антибактериальных средств, либо оптимизация применения имеющихся на вооружении препаратов. Предпочтительным решением является рациональное использование существующих антибиотиков.

В настоящее время большое внимание уделяется полимиксинам и спектиномицину. Их взаимное действие оказывает сильный бактериостатический и бактерицидный эффекты.

**Основная часть.** Полимиксины составляют группу полипептидных антибиотиков с молекулярной массой около 1000 Да, синтезируемых аэробной спорообразующей палочкой *Bacillus polymyxa*. Об антибиотическом веществе, образуемом данным штаммом, впервые было сообщено в 1947 г. Бенедиктом и Лангликком. Позднее Стенсли с сотрудниками описал некоторые свойства антибиотика, активного по отношению к грамотрицательным микроорганизмам. Выделенный антибиотик было предложено назвать полимиксином.

Все полимиксины воздействуют на цитоплазматическую мембрану бактериальной клетки, взаимодействуя с фосфолипидами. Они связываются с анионными участками мембраны и по характеру действия напоминают катионные детергенты. Повреждение структуры мембраны приводит к изменению ее проницаемости как для внутри-, так и внеклеточных компонентов.

Антибактериальная активность полимиксинов распространяется только на грамотрицательную микробиоту: *Escherichia coli*, *Klebsiella spp.*, *Enterobacter spp.*, *Salmonella spp.*, *Shigella spp.*, *Haemophilus*

*influenzae*, *Brucella spp.*, *Pseudomonas aeruginosa* [1].

Полимиксины демонстрируют *in vitro* синергидное действие с некоторыми другими антибактериальными средствами в отношении определенных возбудителей инфекций. Так, выявлен синергизм с триметопримом против *S. marcescens*, с бацитрацином и миконазолом – против *Staphylococcus aureus* и *Staphylococcus epidermidis*. Полимиксины повышают активность амфотерицина В против *Coccidioides immitis*, а комбинация колистина с рифампицином способна подавлять жизнедеятельность множественно – резистентных штаммов *Acinetobacter baumannii*. Однако выявляемый *in vitro* синергизм до настоящего времени не исследовался в контролируемых клинических исследованиях [2].

Спектиномицин является природным антибиотиком трициклической структуры, продуцируется *Streptomyces spectabilis*. Эффективен преимущественно в отношении грамотрицательных микроорганизмов, в том числе штаммов, резистентных к пенициллину. В исследованиях *in vitro* показано, что спектиномицин активен в отношении большинства штаммов *Neisseria gonorrhoeae* (минимальная подавляющая концентрация от 7,5 до 20 мкг/мл). *In vitro* установлено отсутствие перекрестной резистентности к *Neisseria gonorrhoeae* между спектиномицином и пенициллином, умеренно активен в отношении некоторых энтеробактерий и уреаплазм, неэффективен в отношении *Treponema pallidum* и *Chlamydia spp.* Спектиномицин проникает внутрь микробной клетки, связывается с 30S субъединицей рибосом, блокирует синтез белка и останавливает рост и развитие микроорганизмов (бактериостатический эффект). В более высоких концентрациях нарушает функции и структуру цитоплазматических мембран, обуславливая гибель клеток (бактерицидный эффект) [3].

В настоящее время на фармацевтическом рынке уже существует препарат с аналогичным составом действующих веществ – Интроцил Памп (Нидерланды). Цель нашей работы заключалась в хроматографическом подтверждении подлинности поступившей субстанции спектиномицина (входной контроль) для производства нового отечественного препарата «Колиспект».

**Результаты и их обсуждение.** Определение подлинности спектиномицина проводят одновременно с количественным определением спектиномицина методом ВЭЖХ. Время выхода антибиотика в испытуемом препарате должно соответствовать времени выхода в рабочего раствора субстанции спектиномицина [4].

Хроматографирование осуществляли на жидкостном хроматографе «Agilent» с DAD детектором и системой регистрации, обработки и хранения спектрометрической информации при следующих параметрах: колонка хроматографическая LiChrosorb Si-100 250×4.6 мм

с размером частиц 5 мкм; скорость подвижной фазы – 1,0 мл/мин; детектирование при длине волны – 254 нм; время интегрирования сигнала – 30 мин.

Хроматограмма раствора стандартного образца спектиномицина представлена на рисунке 1.

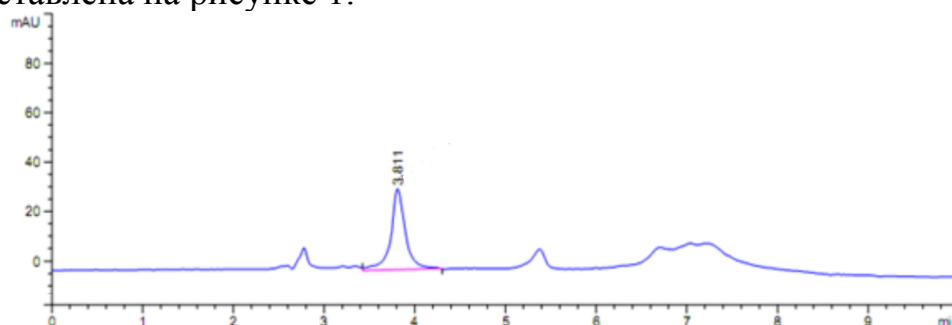


Рисунок 1 – Хроматограмма раствора стандартного образца спектиномицина

Хроматограмма испытуемого раствора представлена на рисунке 2.

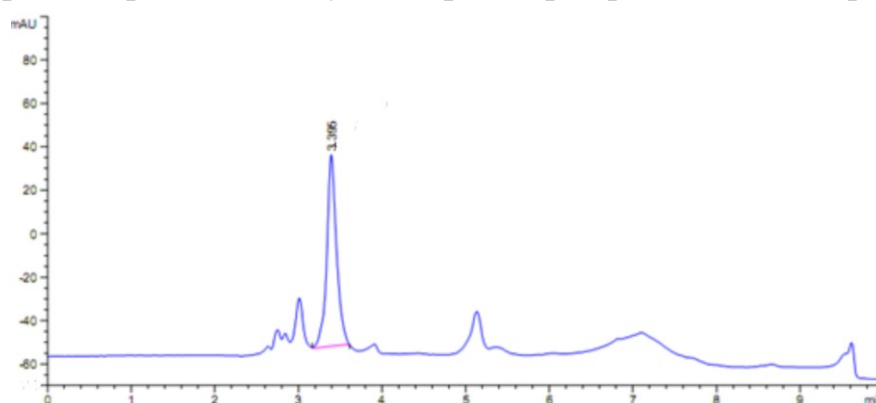


Рисунок 2 – Хроматограмма испытуемого раствора

Полученные результаты подтверждают подлинность субстанции спектомицина, используемой при производстве нового отечественного препарата.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Щетинин, Е.В. «Полимиксины – новый взгляд на известные антибиотики. Обзор» / Е.В. Щетинин // Клиническая микробиология и антимикробная химиотерапия. Т. 2, № 3, 2000. – С. 68-73.

2 Сидоренко, С.В. Механизмы резистентности микроорганизмов: практическое руководство по антиинфекционной химиотерапии / Л.С. Страчунский, Ю.Б. Белоусов, С.Н. Козлов. – М: Профессия, 2002.–424 с.

3 Власов, Н.А. Антибиотики и химиопрепараты для борьбы с инфекционными болезнями животных: учебное пособие / Н.А. Власов, Д.А. Васильев, А.И. Козин. – Ульяновск, 1997. – 320 с.

4 Государственная фармакопея Республики Беларусь: в 3 т. / редкол.: А. Шеряков (глав. ред.) [и др.]. – Минск: Типография Победа, 2006–2009. – 3 т.



**ИЗМЕНЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ РАСТВОРА ЧАЙНОГО ГРИБА  
*MEDUSOMYCES GIVESII* LINDAU ПРИ ЕГО  
КУЛЬТИВИРОВАНИИ**

**Введение.** Чайный гриб – это пример сожительства двух разных микроорганизмов. Дрожжевой гриб (*Schizosaccharomyces ludwigii*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Brettanomyces bruxellensis*, *Candida stellata*, *Schizosaccharomyces pombe*, *Zygosaccharomyces bailii*) и бактерии (чаще *Acetobacter xylinum*) образуют огромную колонию, которая внешне похожа на медузу. Верхняя часть – блестящая и плотная, нижняя часть имеет вид многочисленных свисающих нитей и играет роль ростовой зоны. Именно тут происходят превращения обычного сахарного раствора и чайной заварки (4-6%-ный раствор сахара в слабом чае) в комплекс полезных для человеческого организма целебных веществ. Жидкость приобретает приятный кисло-сладкий вкус и превращается в слегка газированный напиток – чайный квас. Чайный гриб склонен заполнять всю свободную поверхность питательной среды. Настой чайного гриба укрепляет и балансирует действие центральной нервной системы, замедляет и облегчает течение туберкулеза. Используется как средство для лечения и облегчения общего состояния при ожогах. Понижает артериальное давление у больных гипертонией. Кроме того, настой гриба активно восстанавливает природную микрофлору желудка после болезни и приема больших доз антибиотиков и других медицинских химических препаратов. Настой чайного гриба обладает антибактериальными свойствами и выгодно отличается от большинства антибиотиков тем, что обладает широким спектром действия, который не теряется при хранении в условиях комнатной температуры и при кипячении. В Европе чайный гриб широко распространен как отличный тонизирующий напиток, который можно найти в любом магазине.

**Основная часть.** Цель исследования – проанализировать изменение показателя рН и общей кислотности культуральной жидкости чайного гриба *Medusomyces Gisevii* Lindau при его культивировании.

Настой чайного гриба имеет достаточно сложный химический состав, который включает в себя следующие группы веществ: кислоты органические: уксусная, глюконовая, щавелевая, лимонная, яблочная, молочная, пировиноградная, койевая, фосфорная; спирт этиловый; антибиотик медузин; витамины: аскорбиновая кислота, тиамин; сахара: моносахариды, дисахариды; ферменты: каталаза, липаза, протеаза, зимаза, сахараза, карбогидраза, амилаза, триптические ферменты; пигменты: хлорофилл, ксантофилл; липиды: стерины, фосфатиды,

жирные кислоты; пуриновые основания из чайного листа. Для определения общей кислотности, выраженную через концентрацию уксусной кислоты, использовали метод объемного кислотно-щелочного титрования. Измерения проводились в течение 9 суток. Зависимость изменения концентрации уксусной кислоты в культуральной жидкости чайного гриба, а также изменение значения показателя рН представлены на рисунках 1 и 2.

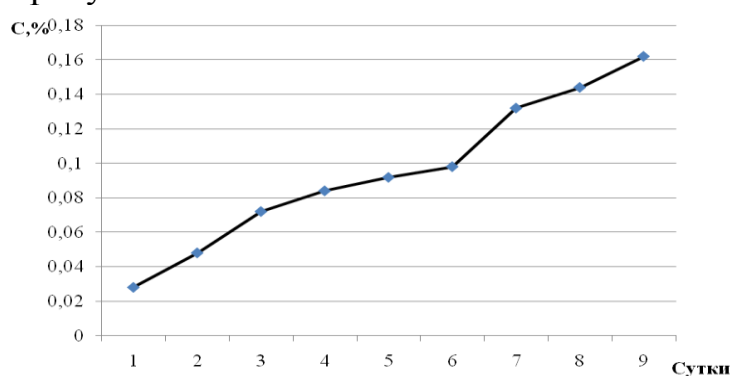


Рисунок 1 – Изменение концентрации уксусной кислоты в культуральной жидкости чайного гриба

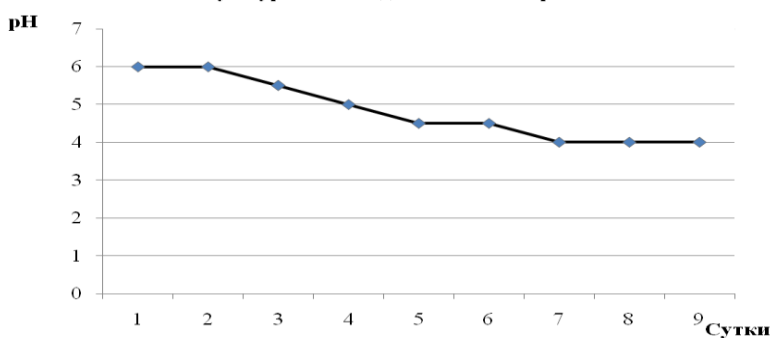


Рисунок 2 – Изменение показателя рН культуральной жидкости чайного гриба

Первые пять дней концентрация уксусной кислоты в культуральной жидкости чайного гриба увеличивалась незначительно, а значение показателя рН уменьшилось на 1,5 единиц. Последующие дни наблюдалось интенсивное увеличение содержания уксусной кислоты, что, возможно, связано с тем, что в первые дни наряду со спиртовым брожением в растворе активно идут процессы, подготавливающие среду для жизнедеятельности самого чайного гриба. Проанализировав изменение общей кислотности культуральной жидкости и значения показателя рН, можно утверждать, что кислоты начинают накапливаться на 5-6 день, а по мере их накопления вкус настоя чайного гриба становится наиболее насыщенным.

**Закключение.** В дальнейшем наши исследования будут направлены на определение полного химического состава культуральной жидкости чайного гриба *Medusomyces Gisevii Lindau* количественными и качественными методами, а также изучение влияния настоя на организм человека.

УДК 581.192+581.6

Студ. В. Ю. Тумаш

Науч. рук. ст. преп. Е. А. Флюрик

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

## **ВЫДЕЛЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ПОЛИФЕНОЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ КРАПИВЫ ДВУДОМНОЙ (*URTICA DIOICA* L.)**

**Введение.** Широко известным является факт разрушительного действия свободных радикалов на организм человека. Свободные радикалы в условиях нормы играют важную роль в процессах жизнеобеспечения клеток в различных биологических системах, однако избыточное их образование может достаточно быстро привести к дезорганизации клеточных структур, нарушению функциональной активности клеток. Поэтому в настоящее время ведется активный поиск и исследование веществ, обладающими антиоксидантными свойствами. К таким природным антиоксидантам относятся флавоноиды.

Флавоноиды – крупнейший класс растительных полифенолов, которые являются вторичными метаболитами растений и представляют собой широкий спектр ароматических соединений, подразделяющихся на несколько групп и насчитывающих более 5000 индивидуальных веществ [1]. Многие флавоноиды привлекательны сочетанием высокой биологической активности с доступностью и простотой технологии их производства. Широко известна способность многих метаболитов этого класса действовать в качестве агентов, предотвращающих или тормозящих образование опухолей, укрепляющих кровеносные сосуды, защищающих печень и желудочно-кишечный тракт, стимулирующих работу мозга и сердца, являющихся биологически активными добавками в лечебном и диетическом питании. Большое значение придается противовоспалительному действию флавоноидов, с которым, вероятно, связаны их противоязвенное, ранозаживляющее, жаропонижающее и вяжущее действие.

Приоритетными, при выборе растительного сырья для выделения флавоноидов, стали дикорастущие виды, которые произрастают в достаточных для промышленной переработки количествах.

Крапива (*Urtica*) занимает особое место среди лекарственных растений, используемых в народной и официальной медицине. Анализ литературных данных показал, что в народной медицине различные части крапивы двудомной использовали как кровоостанавливающее, противодиабетическое, а так же в качестве отхаркивающего и мочегонного средств [2, 3], при хроническом бронхите и других заболеваниях дыхательных органов, желтухе и заболеваниях печени; наружно для ванн при отеках, ранах, ушибах [4]. До настоящего времени официальная медицина применяет только листья крапивы двудомной.

Однако в некоторых странах [5] для медицинских целей уже используют и корневища растения.

Фенольный состав травы, корневищ и придаточных корней крапивы двудомной представлен фенолкарбоновыми кислотами – галловой, эллаговой, кофейной, хлорогексовой; флавоноидами – гиперозидом, кверцетином, цинарозидом, рутинном, изорамнетина-3,7-диглюкозидом, кумаринами – эскулетинном, эскулином, скополетинном, умбеллифероном, кумарином, герниарином. Некоторые фенольные соединения в сырье крапивы двудомной идентифицированы российскими учеными впервые [5]. Суммарное содержание флавоноидов в среднем составляет 3-4% сухой массы сырья.

Целью работы является выделение флавоноидов из крапивы двудомной. Методика выделения полифенольных веществ из крапивы заключается в последовательном осуществлении следующих стадий: спиртовой экстракции растительного сырья, сгущении экстракта, обработки его хлороформом, очистки 5%-ным раствором желатина и выделении целевого продукта.

**Основная часть.** В качестве растительного сырья были выбраны стебли и листья крапивы жгучей. Сырье экстрагировали трехкратно 70%-ным этиловым спиртом. Отгонку спирта проводили при температуре 78-80°C. Сгущение водного экстракта осуществлялось на роторном выпарном аппарате (Ika Werke НВ4, Германия). Очистку экстракта от пигментов и смол проводили хлороформом, а от дубильных веществ – 5%-ным раствором желатина.

Разделение растительного экстракта на отдельные фракции проводили с помощью гель-хроматографии. На основании литературных данных были подобраны несколько наполнителей для колонки. На данном этапе проведено разделение на отдельные фракции полученного экстракта (колонка с Sefadex LH-60). Флавоноиды элюировали водноспиртовыми смесями, начиная с 10%-ного этилового спирта, заканчивая 80%-ным этиловым спиртом.

Дальнейшая работа будет направлена на идентификацию выделенных БАВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Галашкина, Н.Г. Флавоноиды и терпеноиды спиртового экстракта почек березы *Betula pendula roth* : дис. ... канд. хим. наук : 05.21.03 / Н.Г. Галашкина. – СПб, 2005. – 173 с.

2 Карабанов, И.А. Флавоноиды в мире растений / И.А. Карабанов. – Минск: Урожай, 1981. – 80 с.

3 Коржавых, В. Фитопрепараты на зарубежном фармацевтическом рынке / В. Коржавых // Фармацевтический мир. – 1997. – № 2. – С. 41-43.

4 Современные способы производства лекарственных форм и галеновых препаратов / З.П. Ергакова // Труды 1-го Медицинского Московского института им. И.М. Сеченова. – 1962. – Т. 18. – С. 164-166.

5 Сошникова, О.В. Изучение химического состава и биологической активности растений рода крапива : дис. ... канд. фарм. наук : 15.00.02 / О.В. Сошникова. – Курск, 2006. – 202 с.

УДК 579.672

Студ. О. А. Павловская

Науч. рук. ст. преп. А. П. Райский

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **БИОСОВМЕСТИМОСТЬ ПРОБИОТИЧЕСКИХ ПРЕПАРАТОВ, ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА РЫНКЕ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Исследование микробной экологии и пробиотической терапии уже более десяти лет не теряют своей актуальности. Одним из современных направлений в медицинской микробиологии, объясняющих сложные взаимодействия в бактериальных ассоциациях, является концепция ассоциативного симбиоза, согласно которой симбиоз хозяина и микроорганизмов – многокомпонентная система, в которой, кроме хозяина и доминантных микросимбионтов, участвуют ассоциативные симбионты, выполняющие значительную роль в формировании и обеспечении стабильности и продуктивности симбиоза в целом [1].

Тенденция к повсеместному применению пробиотиков, а также недостаточная эффективность некоторых пробиотиков и сложность селекции штаммов с более высоким пробиотическим потенциалом привели к распространению полипрагмазии в области пробиотической терапии – одновременному применению несколько препаратов различного состава. При этом безопасность хаотично введенного комплекса различных микроорганизмов и адекватность их взаимодействия как с организмом пациента, так и между собой остается неясной.

Целью настоящего исследования стало изучение *in vitro* биосовместимости пробиотиков, представленных на рынке Беларуси. С позиции ассоциативного симбиоза комплекс различных пробиотиков можно рассматривать как композицию взаимодействующих бактерий, состоящую из доминантного антагониста и ассоцианта – стимулятора антагонизма. По изменению уровня антагонистической активности можно судить о биосовместимости пробиотиков.

В работе были использованы штаммы-пробиотики *Escherichia coli* М 17 («Биофлор», Диалек, Беларусь), *L. acidophilus* Ке 10 («Ди-лакт», Диалек, Беларусь), *L. acidophilus* 95/25 («Лактобациллин», Белмедпрепараты, Беларусь), *L. reuteri* Protectis («БиоГая таблетки», Био-

Гая, Швеция), *Enterococcus faecium* («Линекс», Лек, Словения), *L. acidophilus* («Линекс», Лек, Словения).

Тест-культура – *Staphylococcus aureus* 25922 из коллекции кафедры биотехнологии и биоэкологии. Культивирование всех микроорганизмов проводилось в микроаэрофильных условиях при 37 °С 20–24 часа на модифицированной среде МРС. В качестве основного метода исследования был выбран метод агаровых блоков, при этом активность выражали в миллиметрах радиуса зоны задержки роста тест-культуры. На первом этапе была оценена антагонистическая активность исследуемых бактерий в отношении выбранной тест-культуры – *S. aureus*. Было выяснено, что все штаммы являются антагонистами. По силе активности культуры можно расположить в следующем порядке: *L. reuteri* Protectis (8 мм), *L. acidophilus* 95/25 (7 мм), *L. acidophilus* Ке 10 (6 мм), *L. acidophilus* «Линекс» (6 мм), *Enterococcus faecium* (4 мм), *E. coli* М 17 (2 мм).

На втором этапе оценивалась биосовместимость выбранных пробиотиков. В результате было установлено, что штамм *L. reuteri* Protectis угнетает развитие штамма-пробиотика *E. coli* (2 мм). Остальные штаммы проявили индифферентное отношение друг к другу. На третьем этапе изучали изменение антагонистических свойств исследуемых микроорганизмов в условиях межмикробных отношений.

В результате было установлено, что в 6 из 14 случаях наблюдалось увеличение антагонистической активности при использовании смешанных культур по отношению к тест-штамму, так антагонизм *L. acidophilus* 95/25 стимулировал штамм *L. acidophilus* Ке 10 (радиус зоны задержки роста увеличивается с 7 до 8 мм); антагонизм *L. acidophilus* «Линекс» стимулировал штамм *E. faecium* (с 6 до 8 мм); антагонизм *L. acidophilus* Ке 10 и *L. reuteri* Protectis стимулировали штаммы *E. coli* (с 6 до 7 мм и с 8 до 10 мм соответственно) и *E. faecium* (с 6 до 8 мм и с 8 до 9 мм соответственно).

В 3 случаях наблюдалось снижение уровня антагонистической активности, так антагонизм *L. acidophilus* 95/25 ингибировал штамм *L. acidophilus* «Линекс» (уменьшение зоны с 7 до 6 мм); антагонизм *L. reuteri* Protectis ингибировали штаммы *L. acidophilus* Ке 10 (с 8 до 6 мм) и *L. acidophilus* 95/25 (с 8 до 7 мм), *L. acidophilus* «Линекс» (с 8 до 7 мм). Остальные штаммы-пробиотики обладали индифферентным действием.

Исследование показало, что при смешивании различных пробиотиков может наблюдаться как увеличение, так и уменьшение активности штаммов. Штаммы отечественного производства не угнетают развитие друг друга, а их смесь демонстрирует либо увеличение активности, либо поддержание ее на прежнем уровне. На основании этих данных можно сделать вывод о биосовместимости пробиотиков отече-

ственного производства. Заранее предсказать эффект от использования смеси пробиотиков, не прибегая к лабораторным испытаниям, невозможно, поэтому пробиотики, выпускаемые в виде монокультуры, нельзя смешивать с другими подобными препаратами – это может привести к снижению эффективности, увеличению длительности лечения. С другой стороны, в 6 из 14 случаях (43%) смесь штаммов демонстрировала увеличение активности. Это указывает на то, что в многоштабном пробиотике можно сконцентрировать высокий биотерапевтический потенциал.

При создании мультипробиотиков необходимо решить сложную, но перспективную задачу биоконструирования многокомпонентного симбиоза, в котором отдельные пробиотические штаммы находились бы в прочной взаимовыгодной (мутуалистической) связи друг с другом за счет индивидуальных биологических особенностей каждого из используемых микроорганизмов.

На данный момент на рынке Беларуси представлен только один мультипробиотик отечественного производства – «Лактобациллин», производства РУП «Белмедпрепараты». Для увеличения количества отечественных мультипробиотиков необходимо провести работу по изоляции бактерий с полезными свойствами, отбору из них наиболее ценных вариантов, компоновки муталистических композиций, в которых бы не только исключалась конкурентная борьба отдельных штаммов, но взаимно усиливалась их активность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Бухарин, О.В. Характеристика антагонистической активности пробиотических бактерий при их взаимодействии / О.В. Бухарин, А.В. Семенов // Клин. микробиол. антимикроб. химиотер. – М., 2010. – Т. 12, № 4. – С. 347–352.

2 Marteau, P. Probiotics and health: new facts and ideas / P. Marteau, P. Seksik, R. Jian // Curr Opin Biotechnol. – 2002. – №13. – P.486-9.

3 Янковский, Д.С. Микрофлора и здоровье человека / Д.С. Янковский, Г.С. Дымент. – К.: ТОВ «Червона РутаТурс», 2008. – 552 с.

УДК 630\*411:636.087.24

Студ. А. В. Сычик

Науч. рук.: ассист. И. Н. Кузнецов; доц. Н. С. Ручай  
(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### ИССЛЕДОВАНИЕ РОСТА ГРИБА *PHLEBIOPSIS GIGANTEA* НА ОТХОДАХ ПРОИЗВОДСТВА ЭТАНОЛА

**Введение в проблему.** Ущерб, наносимый лесному хозяйству всего мира корневыми гнилями, огромен. Наибольшую вредоносность и глобальную распространенность имеют грибные патогены корней древесных пород из родов *Heterobasidion* и *Armillaria*. Проблеме кор-

невых гнилей посвящено значительное количество научно-исследовательских работ, позволивших получить подробные сведения о биологии, распространенности и вредоносности возбудителей. В нашей стране и за рубежом остро стоит вопрос разработки эффективных методов и средств защиты лесных насаждений от корневых гнилей [1].

**Меры борьбы.** В настоящее время существует несколько групп способов борьбы с корневой губкой: химические, биологические, локальная (санитарная) вырубка лесов.

Химические методы предусматривают реагентную обработку пней свежесрубленных деревьев в теплый период года (май-ноябрь) не позже, чем через 4-5 дней после рубки. При санитарных рубках удаляют усохшие, усыхающие и сильно ослабленные деревья.

Биологические методы защиты хвойных насаждений основываются на использовании явления антагонизма и конкуренции среди сапротрофных дереворазрушающих грибов и возбудителя болезни [2, 3].

Первые исследования по возможности использования биометода в лесном хозяйстве провел английский ученый Джон Ришбет в 1951 году, предложив использовать сапротрофный гриб *Phlebiopsis gigantea* для ограничения распространения инфекции корневой губки и, как следствие, уменьшения патологического отпада в насаждениях.

Многочисленные исследования по изучению биоэкологических особенностей *P. gigantea*, подбору перспективных штаммов и сред для их выращивания, выполнены сотрудниками кафедры лесозащиты БГТУ.

С целью подбора среды оптимального состава для выращивания гриба был испытан ряд питательных добавок к взятым за основу опилкам хвойных древесных пород, таких как пивное сусло, белково-витаминный комплекс, лигнин, меласса, пептон, отходы переработки картофеля, яблок и др.

**Цель настоящей работы** – исследование роста гриба *Phlebiopsis gigantea* на отходах производства этанола (послеспиртовая барда, твердая часть барды, фугат барды).

Послеспиртовая барда и ее компоненты (фугат, кек) являются полноценной питательной средой. В данном субстрате содержится все необходимые для роста *P. gigantea* вещества, которые не только положительно влияют на рост гигантеи, но и (что не менее важно) увеличивают количество образующихся оидий, к чему и стремятся исследователи при разработке новых питательных сред.

На первом этапе исследовали рост гриба на твердом остатке барды. Показано, что при поверхностном культивировании гриб растет с высокой скоростью и покрывает поверхность среды в чашке Петри за 12 сут, предпочтительная влажность твердого остатка барды – 80%. Результаты глубинного культивирования гриба *Phlebiopsis gigantea* в ка-



чалочных колбах с жидкой средой на основе послеспиртовой барды представлены в таблице.

**Таблица – Результаты глубинного культивирования**

Питательная среда	Накопление сухой биомассы гриба в г/л при продолжительности культивирования, сут		
	4	7	12
Барда, разбавленная в два раза водой	9,2	9,6	4,6
Разбавленная водой барда + 2% кукурузного экстракта	6,4	6,8	6
Разбавленная водой барда + 5% кукурузного экстракта	8,6	8,2	4,6

Как видно из таблицы, в обогащении барды кукурузным экстрактом необходимости нет. В процессе культивирования гриба в результате кругового движения жидкой среды в качалочной колбе мицелий формируется в плотные структуры шарообразной формы диаметром 2,5-3,5 мм.

Количество оидий в культуральной жидкости незначительно. Чтобы предотвратить структурирование (агрегирование) мицелия применили интенсивное механическое перемешивание ферментационной среды магнитной мешалкой.

Провели эксперименты по выращиванию гриба на фугате барды в присутствии кормовых дрожжей (0,5%) при интенсивном механическом перемешивании среды. Установлено, что фугат барды в сравнении с натуральной бардой обеспечивает меньший уровень накопления биомассы гриба (5,6-7,4 г/л) с добавками (проводился опыт с добавлением мелассы в различных концентрациях) или без них, но при этом существенно возрастает количество оидий в культуральной жидкости (до 0,5 млн. на 1мл).

Было изучено влияние pH среды в интервале 4-6 на интенсивность роста гриба. Установлено, что в изменении естественной величины pH барды и ее компонентов (4,5-4,8) необходимости нет. Понижение кислотности среды способствует развитию посторонних микроорганизмов.

Все опыты проводили с соблюдением условий строгой асептики.

**Заключение.** Результаты проведенных исследований свидетельствуют о том, что отходы производства этанола – послеспиртовая барда и ее компоненты (твердая часть и фугат) являются благоприятной и недорогой питательной средой для накопления биомассы дереворазрушающего гриба *Phlebiopsis gigantea*, что делает это сырье перспективным для производства биопрепарата, предотвращающего распространение в лесонасаждениях корневой губки.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Негруцкий, С.Ф. Корневая губка. – М.: Лесная пром-ть, 1986. – 186 с.
- 2 Алексеев, А. И. Лесохозяйственные меры борьбы с корневой губкой / А. И. Алексеев. – М.: Лесная промышленность, 1969. – 78 с.
- 3 Лесная энциклопедия: В 2-х т./Гл. ред. Воробьев Г.И.; Ред. кол.: Анучин Н.А., Атрохин В.Г., Виноградов В.Н. и др. – М.: Сов. энциклопедия, 1985. – 563 с., ил.

УДК 615.454.1

Студ. О. Ю. Снопко

Науч. рук. доц. О. В. Остроух (кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **ПРОИЗВОДСТВО ТВЕРДЫХ ЖЕЛАТИНОВЫХ КАПСУЛ**

Капсулы (от лат. *Capsula* – футляр или оболочка) – это дозированная лекарственная форма, состоящая из лекарственного средства, заключенного в оболочку. В зависимости от содержания пластификаторов и по технологическому принципу различают два типа капсул:

- твердые, с крышечками (*Capsulae durae operculatae*);
- мягкие, с цельной оболочкой (*Capsulae molles*).

Производство желатиновых капсул – сложный технологический процесс, состоящий из следующих стадий:

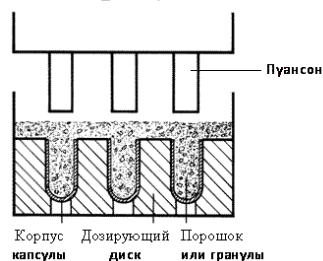
- приготовление желатиновой массы;
- изготовление (формование) желатиновых оболочек;
- наполнение капсул и их обработка;
- контроль качества (стандартизация).

Твердые желатиновые капсулы предназначены для дозирования сыпучих порошкообразных, гранулированных и микрогранулированных веществ. Они имеют форму цилиндра с полусферическими концами и состоят из двух частей – корпуса (тела) и крышечки, которые должны свободно входить одна в другую, не образуя зазоров. Для обеспечения «замка» они могут иметь специальные канавки и выступы.

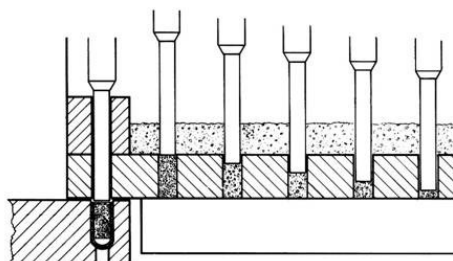
Твердые желатиновые капсулы получают методом погружения. Сущность метода заключается в том, что формирование оболочек осуществляется за счет погружения охлажденных, смазанных маслом рам со штифтами в готовую капсульную массу. В зависимости от модификаций отдельных механизмов и устройств, а также формы рам-держателей и их количества имеются разные конструкции машин, работающие по принципу погружения, выпускаемые фирмами «Colton», «Parke, Davis & Co», «Elli Lilli» (США), «Zanazi» (Италия), «Hofliger und Karg» (Германия). В настоящее время в мировой практике используют несколько методов наполнения капсул.

1 Метод наполнения вдавливанием применяется при ручном наполнении капсул или при использовании простейших полуавтоматических машин. Отвешенным количеством порошка или гранул заполняют

корпус капсул, а оставшийся наполнитель вдавливается специальными пуансонами в требуемое число капсул (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Принципиальная схема метода наполнения вдавливанием**

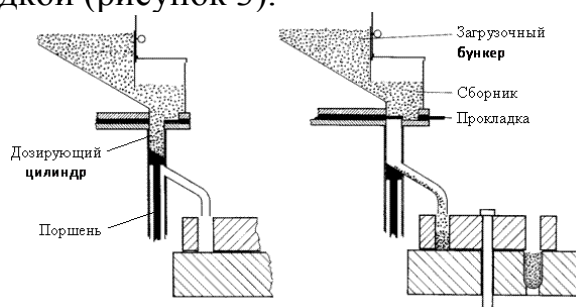


**Рисунок 2 – Процесс наполнения капсул дисковым методом**

2 Дискový метод дозирования. Дозирующий диск с шестью группами отверстий образует основание вместилища. Наполнитель, распределенный через эти отверстия, прессуется пятью отдельно отрегулированными уплотняющими устройствами (станциями). Шестая станция служит для перемещения утрамбованного порошка в корпус капсулы. Принцип работы таких машин представлен на рисунке 2.

3 Поршневые методы дозирования. Методы основаны на объемном дозировании при использовании дозирующих блоков различной конструкции.

При поршневом скользящем методе наполнитель передается из загрузочного бункера в дозирующий блок, состоящий из сборника и двенадцати параллельных дозирующих цилиндров, отделенных от сборника прокладкой (рисунок 3).



**Рисунок 3 – Наполнение поршневым скользящим методом**

При движении прокладки наполнитель проходит через отверстия в ней и поступает в цилиндры, которые имеют поршни. Дальнейшее движение прокладки перекрывает подачу наполнителя из сборника, после чего поршни опускаются, открывая отверстия в цилиндрах. Через эти отверстия происходит подача наполнителя в корпус капсулы.

## ЛИТЕРАТУРА

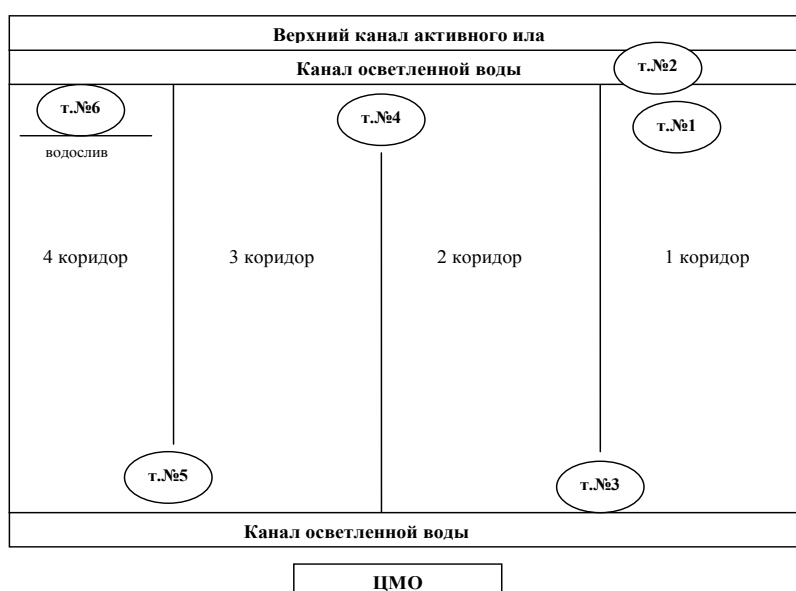
1 Чуешов, В.И. Промышленная технология лекарств: [Учебник в 2-х т. Том 2 / В.И. Чуешов и др.]. Под ред. проф. В.И. Чуешова. – Х.: МТК-Книга; НФАУ, 2002. – 716 с.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ РАБОТЫ СЕКЦИЙ АЭРОТЕНКОВ МОС-1 С РЕГЕНЕРАЦИЕЙ И БЕЗ РЕГЕНЕРАЦИИ АКТИВНОГО ИЛА

Проблема совершенствования работы городских очистных сооружений, в том числе с целью повышения эффективности удаления из сточных вод соединений азота и фосфора, остается актуальной.

Цель настоящей работы заключалась в сравнительном анализе работы секций аэротенков первой очереди Минской очистной станции (МОС-1) с регенерацией и без регенерации активного ила. Отборы проб производились в каждом коридоре секции № 4 в контрольных точках, которые были назначены по ходу движения иловой смеси с расчетом времени ее протекания по длине секции согласно величине притока сточных вод и величине подачи возвратного активного ила.

На рисунке 1 приведена схема отбора проб в варианте функционирования секции аэротенка без регенерации. В точке 1 отбиралась проба сразу после смешения осветленных сточных вод и циркуляционного активного ила, в точке 3 – проба иловой смеси, прошедшей очистку в первом коридоре, в точках 4, 5 и 6 – пробы после очистки в соответствующих коридорах, общее время очистки 6 ч.

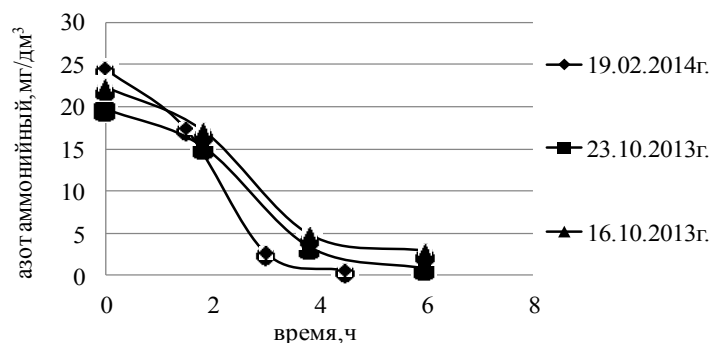


**Рисунок 1 – Схема отбора проб в секции аэротенка без регенерации активного ила**

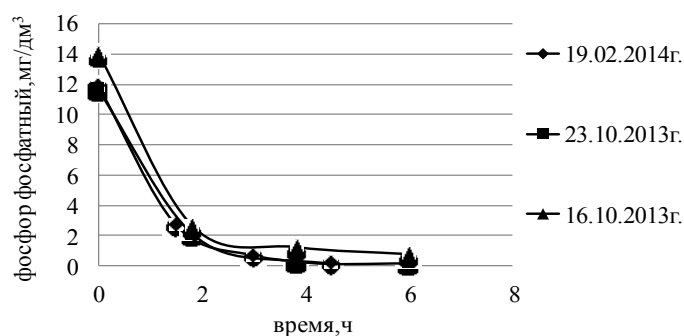
В варианте функционирования секции аэротенка с регенерацией отбирались пробы циркуляционного активного ила в начале (точка 1) и в конце первого коридора, выполняющего роль регенератора. Проба,

отобранная в точке 3 – это проба иловой смеси сразу после смешения осветленных сточных вод и циркуляционного активного ила. В точках 4, 5 и 6 – пробы иловой смеси после очистки в соответствующих коридорах, общее время очистки 4 ч. В точке 2 в обоих случаях отбирали пробу осветленных в первичном отстойнике сточных вод.

На рисунках 2, 3 представлена динамика удаления азота аммонийного и фосфора фосфатного в ходе биологической очистки сточных вод с регенерацией активного ила.

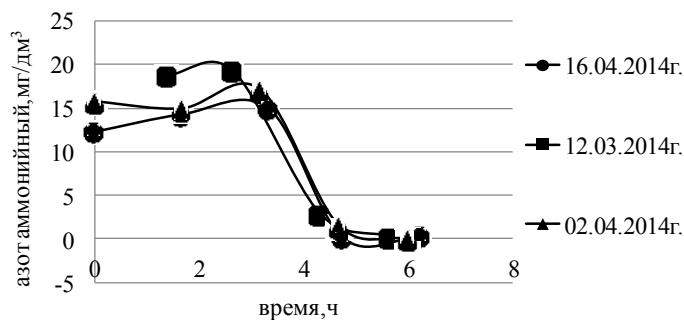


**Рисунок 2 – Динамика удаления азота аммонийного в ходе биологической очистки сточных вод с регенерацией активного ила**

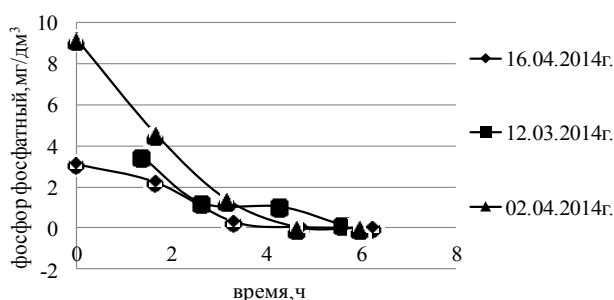


**Рисунок 3 – Динамика удаления фосфора фосфатного в ходе биологической очистки сточных вод с регенерацией активного ила**

На рисунках 4, 5 представлена динамика удаления азота аммонийного и фосфора фосфатного в ходе биологической очистки сточных вод без регенерации активного ила.



**Рисунок 4 – Динамика удаления азота аммонийного в ходе биологической очистки сточных вод без регенерации активного ила**



**Рисунок 5 – Динамика удаления фосфора фосфатного в ходе биологической очистки сточных вод без регенерации активного ила**

Из полученных данных можно сделать заключение, что регенерация активного ила способствует ускорению и стабилизации процесса биологической очистки. При смешении регенерированного активного ила с осветленными сточными водами (рисунки 2, 3) загрязнения аккумулируются на хлопьях, сорбционная способность которых восстановлена, и концентрация азота аммонийного и фосфора фосфатного резко снижается. В целом на достигаемый в аэротенке уровень очистки сточных вод по азоту и фосфору регенерация активного ила не оказывает существенного влияния.

УДК 628.35

Студ. С. А. Твердохлеб

Науч. рук. доц. А. В. Игнатенко

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### **СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТИВНОСТИ ОБЕЗЗАРАЖИВАНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД БИОЦИДНЫМИ ПРЕПАРАТАМИ**

Образующиеся при очистке городских сточных вод осадки представляют серьезную эпидемиологическую опасность для окружающей среды. Они содержат значительное количество микроорганизмов (в том числе и патогенных) и поэтому являются опасными в санитарном и инфекционном отношении.

Исследования санитарного состояния осадков, образующихся в процессах очистки сточных вод населенных мест, показывают, что не только первичные, но и сброженные в мезофильных условиях смеси содержат большое количество гельминтов и патогенных микроорганизмов. Попадая в благоприятные условия, яйца гельминтов проходят инвазионную стадию развития и становятся способными заражать людей и животных. В связи с этим осадки сточных вод (ОСВ) должны подвергаться обеззараживанию [1].

Для обеззараживания могут использоваться следующие способы:

– термические (прогревание, сушка, сжигание),

- биотермические (компостирование),
- химические (обработка химическими веществами)
- биологические (уничтожение микроорганизмов простейшими, грибами и растениями грунта) методы;
- разнообразные виды физического воздействия: радиация, токи высокой частоты, ультразвук, ультрафиолетовое облучение и др.

В настоящее время на практике используются в основном термические, биохимические, химические способы обеззараживания осадков [2].

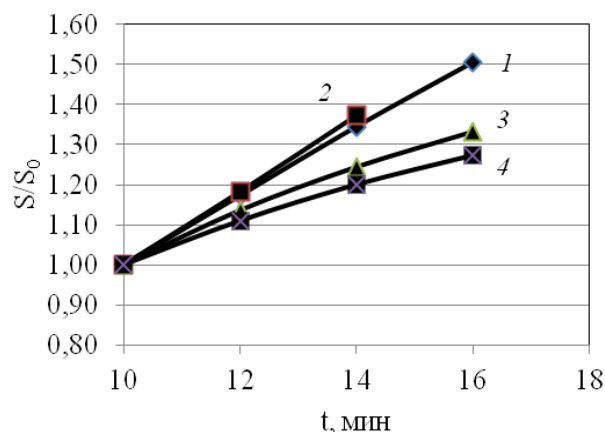
Цель работы – сравнительный анализ эффективности способов обеззараживания осадков сточных вод.

В работе проведен анализ процессов обеззараживания осадков сточных вод при термической, химической обработке неорганическими веществами (кислоты, щелочи) и органическими биоцидными препаратами. В качестве органических антимикробных веществ использовали биоцидные препараты «Анасепт», «Инкрасепт 10-А», «Славин» производства ИП «Инкраслав», обладающие бактерицидным, фунгицидным и вируцидным действием.

Измерение содержания жизнеспособных микроорганизмов проводили микрокалориметрическим методом с использованием прибора МКМ-Ц [3].

Эффективность обеззараживания активного ила определяли по зависимости мощности тепловыделения образцов от времени наблюдения. Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

На первом этапе работы было изучено влияние тепловой обработки на физиологическую активность микроорганизмов ОСВ. Полученные результаты приведены на рисунке 1.



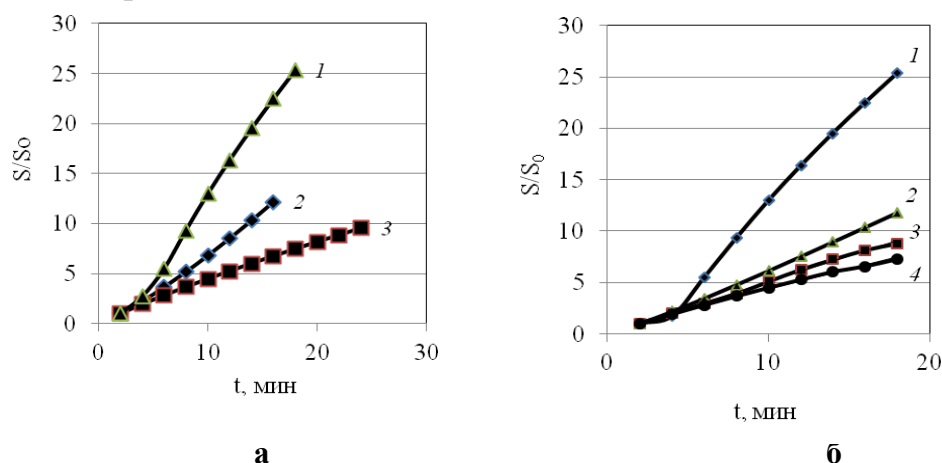
1 – контроль; 2 – T = 60°C, t = 5 мин.; 3 – T = 76°C, t = 10 мин.;  
4 – T = 85°C, t = 15 мин

**Рисунок 1 – Кинетика тепловыделения микроорганизмов ОСВ после термообработки**

Как видно из рисунка 1 при обработке ОСВ при  $T = 60^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 5$  мин наблюдается активация тепловыделения микроорганизмов. При более высоких температурах и временах термообработки отмечается потеря жизнеспособности клеток и снижение уровня их тепловыделения на 34–46%. Максимальное подавление клеток наблюдалось при  $T = 85^{\circ}\text{C}$ ,  $t = 15$  мин. Однако, такая обработка недостаточно эффективна для обеззараживания ОСВ.

На втором этапе работы была проведена обработка ОСВ органическими и неорганическими биоцидными веществами. Полученные результаты представлены на рисунке 2 (а, б). Как видно из рисунка 2 а при обработке ОСВ кислотами и щелочами отмечается сильная инактивация клеток. Максимальное подавление микроорганизмов наблюдалось в случае 2%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . При обработке ОСВ биоцидными препаратами, наиболее активным являлся препарат «Инкрасепт-10А» (рисунок 2 б).

Рассчитанные значения эффективности обеззараживания осадков СВ приведены в таблице.



а) 1 – контроль; 2 – 2%  $\text{HCl}$ ; 3 – 2%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;  
 б) 1 – контроль; 2 – 2% «Славин»; 3 – 2% «Ана-септ»; 4 – 2% «Инкрасепт-10А»  
**Рисунок 2 – Кинетика относительного изменения количества выделенного тепла микроорганизмами активного ила в присутствии биоцидных веществ**

К недостаткам обработки ОСВ кислотами и щелочами относятся: высокая коррозионная активность кислот и щелочей, необходимость нейтрализации ОСВ перед их возможным использованием.

**Таблица – Показатели эффективности обеззараживания ОСВ**

Показатели	Биоцидные вещества				
	«Ана-септ»	«Сла-вин»	«Инкрасепт-10А»	$\text{HCl}$	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
Эффективность обеззараживания, %	73,6	58,1	75,1	50,4	75,2



Таким образом, проведенные исследования показали, что наиболее эффективным способом обеззараживания ОСВ является их обработка 2% биоцидным препаратом «Инкрасепт-10А» в течение 20 мин, что позволяет достичь 75% инактивации микроорганизмов ОСВ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кузнецов А. Е. Прикладная экобиотехнология: учебное пособие: Т.1/ Кузнецов А.Е – М: Бином. Лаборатория знаний, 2010. – 629 с.

2 Жмур Н. С. Технологические и биохимические процессы очистки сточных вод на сооружениях с аэротенками. – М: АКВАРОС, 2003. – 512 с.

3 Игнатенко А.В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: Лабораторный практикум / Игнатенко А.В., Гриц Н.В. – Мн.: БГТУ, 2003. – 114 с.

УДК 628.35

Студ. С. В. Медведь, О. И. Толкач

Науч. рук. доц. А. В. Игнатенко

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

#### **АНАЛИЗ СВЯЗЫВАНИЯ ИОНОВ ЖЕЛЕЗА МИКРООРГАНИЗМАМИ АКТИВНОГО ИЛА АЭРОТЕНКА**

Попадание неочищенных или плохо очищенных сточных вод и других отходов, содержащих тяжелые металлы, в природную среду приводит к большому экологическому ущербу, поэтому вопросы эффективности очистки сточных вод от тяжелых металлов весьма актуальны [1]. В настоящее время существуют различные способы удаления тяжелых металлов: коагуляция, флотация, комплексообразование, ионный обмен, сорбция и др. Одним из наиболее перспективных является биосорбционная очистка [2].

Сорбционный метод очистки сточных вод имеет ряд существенных преимуществ перед другими способами: высокая глубина очистки; небольшая площадь, занимаемая установкой сорбционных фильтров; надежность в работе, простота в эксплуатации, возможность полной автоматизации работы установки.

В процессе биологической очистки стоков формируется избыточный активный ил, который может быть использован в качестве биосорбента тяжелых металлов. Часть активного ила может погибать и образовывать метафитон, всплывающий на поверхность очищаемой воды.

Цель работы – анализ сорбционных свойств микроорганизмов активного ила и метафитона для удаления тяжелых металлов из сточных вод на разных стадиях их биологической очистки.

В работе использовали метафитон и микроорганизмы активного ила (АИ), отобранные из четырех коридоров аэротенка Минской очистной станции (МОС-1). Для удаления связанных ионов тяжелых металлов из АИ и метафитона применяли комплексон ЭДТА. Для этого в пробирки дозировали по 20 мл анализируемой суспензии микроорганизмов и центрифугировали при 1000 об/мин в течение 5 мин. Надосадочную жидкость сливали, заливали по 10 мл раствора  $10^{-3}$  М ЭДТА, выдерживали 20 мин, и отмывали образцы от остатков ЭДТА центрифугированием в физиологическом растворе при тех же условиях.

Содержание ионов железа в водных средах определяли комплексометрическим методом с ЭДТА, измеряя поглощение света комплексом ТМ-ЭДТА при 630 нм. Предварительно строили калибровочный график зависимости  $D_{630}$  от концентрации ионов железа.

Для анализа сорбционных свойств микроорганизмов АИ и метафитона использовали уравнение мономолекулярной изотермы сорбции Ленгмюра. Для этого в пробирки, содержащие по 0,1 г микроорганизмов АИ или метафитона вносили по 10 мл раствора соли железа  $10^{-3}$  М –  $10^{-5}$  М, выдерживали в течение 1 ч и измеряли концентрацию несвязанных ионов комплексометрическим методом.

Строили графики зависимости сорбционной емкости величины  $A$  от концентрации ионов железа в соответствии с уравнением Ленгмюра:

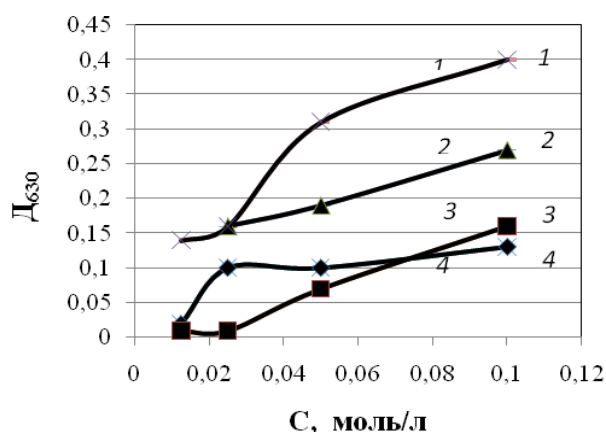
$$A = A_{\infty} \cdot K \cdot C / (1 + K \cdot C)$$

где  $A = (C_0 - C_p) \cdot V/m$  – емкость связывания, рассчитанная на грамм сорбента;  $A_{\infty}$  – предельная емкость связывания;  $V$  – объем суспензии;  $C_0$  – начальная концентрация АИ;  $C_p$  – равновесная концентрация АИ;  $m$  – масса навески АИ;  $K$  – константа связывания.

Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

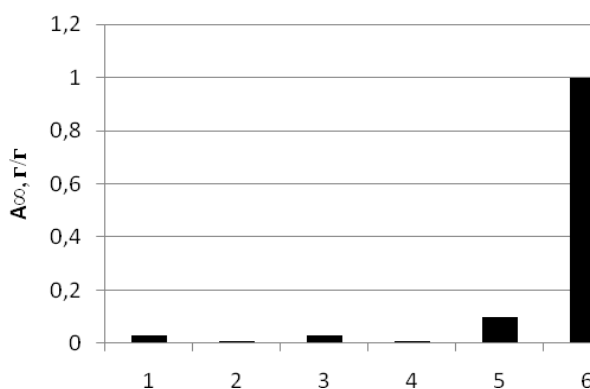
На рисунке 1 приведено изменение оптической плотности  $D_{630}$  надосадочной жидкости после осаждения АИ и метафитона 1, 4 коридоров от концентрации ионов железа. Показания для АИ 2-го и 3-го коридоров находились в промежутке между значениями АИ 1-го и 4-го коридоров и на рисунке 1 не представлены.

Из рисунка 1 видно, что содержание ионов железа в надосадочной жидкости для образцов АИ, отобранных из 4-го коридора аэротенка имеет наименьшее значение, а для 1-го коридора, используемого в качестве регенератора АИ – наибольшее значение. Это указывает на то, что микроорганизмы АИ 4-го коридора обладают наибольшей емкостью связывания ионов железа. На рис. 2 приведена сравнительная диаграмма, характеризующая рассчитанную максимальную емкость связывания ионов железа микроорганизмами АИ и метафитона для 1–4 коридоров аэротенка.



1 – метафитон - 1; 2 – АИ - 1; 3 – метафитон - 4; 4 – АИ-4

**Рисунок 1 – График зависимости  $D_{630}$  от концентрации ионов железа в надосадочной жидкости**



1 – метафитон-1; 2 – АИ-1; 3 – АИ-2; 4 – АИ-3; 5 – метафитон – 4; 6 – АИ-4

**Рисунок 2 – Характеристика максимальной емкости связывания ионов железа активным илом и метафитоном**

Свойства активного ила меняются при очистке сточных вод. В начале процесса очистки при смешении сточной жидкости с активным илом загрязнения сорбируются на его поверхности и частично окисляются. На второй стадии водоочистки активный ил регенерируется, т. е. восстанавливается его сорбционная способность, а также окисляются задержанные ранее на иле загрязнения.

Различия АИ-1 – АИ-4 обусловлены разной физиологической активностью клеток, количеством свободных мест связывания тяжелых металлов, скоростью сорбции загрязнений и их окисления, степенью регенерации АИ и подготовки ила для следующего цикла сорбции. Как видно из рис. 2, наибольшей емкостью связывания ионов железа обладал АИ четвертого коридора аэротенка. При сравнении связывающей способности АИ и метафитона видно, что метафитон имеет меньшую сорбционную емкость по сравнению с АИ (рис. 2). Это может быть связано с уменьшением удельной поверхности метафитона в результате образования хлопьев и его всплывания на поверхность воды.

Таким образом, проведенный анализ показал, что метафитон обладает на порядок меньшей сорбционной емкостью связывания ионов железа, чем АИ. Максимальная сорбционная емкость связывания ионов железа наблюдается для микроорганизмов АИ 4-го коридора аэротенка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Трифионов О.В. Перифитон в технологическом процессе очистки сточных вод / О.В. Трифионов // Водоочистка. – 2011. – С. 22–24.

2 Прикладная экобиотехнология: учебное пособие для высшей школы / А.Е. Кузнецов, Н.Б. Градова, С.В. Лушников, М. Энгельхарт, М.В. Чеботаева. – Москва: Бином, Лаборатория знаний. – 2010. – 385 с.

УДК 57.083.13: 663.1/5

Студ. Н. А.Коваленко

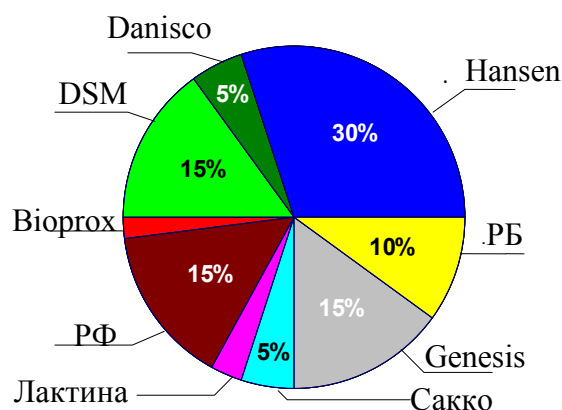
Науч. рук. доц. А. В. Игнатенко

(кафедра биотехнологии и биоэкологии, БГТУ)

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ ЖИЗНЕСПОСОБНЫХ КЛЕТОК В БАКТЕРИАЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАТАХ

Бактериальные концентраты молочнокислых бактерий широко используются в молочной промышленности при получении кисломолочных продуктов, пользующихся большой популярностью у населения и составляющих основу здорового питания.

Основными мировыми производителями бактериальных концентратов для молочной промышленности, представленными на рынке РБ (рисунок 1), являются «Нг. Hansen» (Дания), «Danisco» (Дания), «DSM» (Нидерланды), «Биоргох» (Франция), «Genesis Laboratories Ltd» (Болгария), «Лактина» (Болгария), «Сакко» (Италия), «Экспериментальная биофабрика» г. Углич, РФ [1].



**Рисунок 1 – Основные производители бактериальных концентратов для молочной промышленности на рынке Республике Беларусь**

Республика Беларусь импортирует свыше 90% бактериальных концентратов. В связи с этим в рамках программы по импортозаме-

щению, правительством республики были выделены деньги на увеличение производственной мощности по выпуску бактериальных концентратов в РУП «Институт мясо-молочной промышленности».

В настоящее время институт производит концентраты следующих видов: концентрат бактериальный сухой (СБК) для производства творога, мягких сыров, сметаны, СБК термофильного стрептококка, бифидобактерий, ацидофильной палочки, болгарской палочки, что составляет около 500 кг/год, при общей потребности республики около 2,5 т [1].

Планируется проведение технического перевооружения производственного цеха, которое предусматривает два пусковых комплекса: цех по производству лиофильно-высушенных СБК; цех по производству криозамороженных бактериальных концентратов.

Для анализа качества СБК необходимы также быстрые методы определения количества жизнеспособных клеток МКБ в СБК.

Цель работы – поиск экспресс-методов определения концентрации жизнеспособных клеток в СБК.

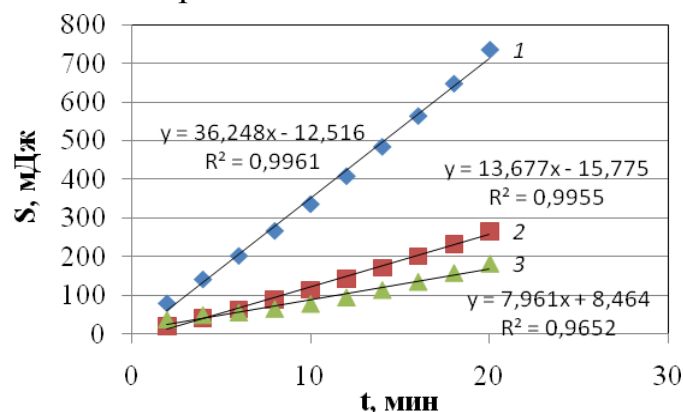
В работе использовали СБК термофильного стрептококка, бифидобактерий и болгарской палочки производства РУП «Институт мясо-молочной промышленности». Концентрацию жизнеспособных клеток СБК определяли методом предельных разведений и биокалориметрическим методом.

В настоящее время на производстве используется метод предельных разведений, который включает в себя следующие этапы: приготовление разведений исходной суспензии, инокуляция жидких питательных сред разведенными суспензиями, инкубирование и учет результатов [2]. Для подсчета общего количества молочнокислых бактерий (стрептококков и палочек) отмечают три последних разведения, в которых молоко свернулось. Составляют числовую характеристику, состоящую из трех цифр, указывающих число пробирок со свернувшимся молоком в трех последних разведениях. Полученное число соответствует количеству клеток молочнокислых бактерий в 1 г. Длительность метода – 72 ч [2].

Содержание микроорганизмов в молоке определяли также биокалориметрическим методом по ГОСТ 27930-88. Для этого в рабочую ячейку микрокалориметра заправляли 0,9 мл цельного молока с 0,1 мл культуры микроорганизмов, в контрольную ячейку – 1 мл стерильного молока и проводили измерение стационарного значения теплопродукции клеток [3]. Для определения физиологической активности МКБ измеряли теплопродукцию клеток в течение 20 мин. Результаты измерений обрабатывали статистически, используя программное обеспечение Microsoft Excel.

Кинетика тепловыделения клеток микроорганизмов представлена на рис. 2. Зная физиологическую активность клеток, которая составляет

15–20 мкВт/млн. кл, можно по регистрируемому тепловыделению в течение 20 мин определить содержание жизнеспособных клеток МБК в 1 г СБК. Полученные результаты сравнительного анализа содержания жизнеспособных клеток МБК в СБК методами биокалориметрии и предельных разведений приведены в таблице.



1 – термофильный стрептококк, 2 – бифидобактерии, 3 – болгарская палочка  
**Рисунок 2 – Кинетика изменения мощности тепловыделения культур СБК (m = 1 г) в процессе сквашивания цельного молока**

**Таблица – Сравнительная характеристика бактериальных концентратов методами биокалориметрии и предельных разведений**

N, п.п	Метод предельных разведений, $10^9$ КОЕ/мл	Биокалориметрический метод, $10^9$ КОЕ/мл
1	$2,5 \pm 0,5$	$2,3 \pm 0,5$
2	$150 \pm 0,6$	$160 \pm 0,6$
3	$1,0 \pm 0,9$	$1,0 \pm 0,9$

Приведенные в таблице данные показывают, что результаты двух методов анализа хорошо совпадают. Таким образом, в результате проведенной работы установлено, что биокалориметрия позволяет быстро и точно определить численность жизнеспособных МБК в СБК, уменьшает трудоемкость, длительность анализа и расход материалов при контроле качества бактериальных концентратов. Метод биокалориметрии может быть рекомендован к внедрению на производстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Мелещеня, А.В. Создание Национальной молочной компании как способ укрепления позиций молочной отрасли Республики Беларусь на мировом рынке / А.В. Мелещеня, Т.П. Шакель /. – Горки: Белорусская государственная сельхозакадемия, 2013. – Ч. 4. – С. 231–232.

2 Беясова Н.А. Микробиология. Лабораторный практикум: учеб. пособие. – Мн.: БГТУ, 2007. – 160с.

3 Игнатенко, А.В. Микробиологические, органолептические и визуальные методы контроля качества пищевых товаров. Микрокалориметрия: Лабораторный практикум / Игнатенко А.В., Гриц Н.В. – Мн.: БГТУ, 2003. – 114 с.

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ИХ УСТОЧИВОСТИ К ОКИСЛЕНИЮ

При производстве косметических эмульсионных продуктов применяют растительные масла, содержащие в своем составе ненасыщенные жирные кислоты, витамины, природные антиоксиданты. Однако с течением времени в растительных маслах неизбежно протекают нежелательные процессы, например, окислительные, что отрицательно влияет на качество производимых из масел продуктов [1]. Поэтому исследования устойчивости масел к окислительным процессам являются актуальными с научной и практической стороны.

Цель работы – изучение свойств растительных масел и устойчивости к окислению при термическом воздействии для обоснованного использования их в составе косметической эмульсии. Для исследований были выбраны рапсовое масло (рафинированное дезодорированное марки П, ОАО «Минский маргаринный завод») и масло виноградной косточки (рафинированное дезодорированное, Италия). Определены их основные физико-химические показатели, которые приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Основные физико-химические показатели растительных масел**

Наименование показателя	Значение показателя для масел	
	рапсового	виноградной косточки
Показатель преломления	1,4759	1,4754
Кислотное число, мг КОН/г	0,53	0,46
Число омыления, мг КОН/г	160,68	162,01
Эфирное число, мг КОН/г	160,15	161,55
Перекисное число, ммоль ½ О/кг	12,7	10,5
Цветное число, мг J <sub>2</sub>	4,98	4,99

Из приведенных данных видно, что рапсовое масло и масло виноградной косточки имеют сравнимые значения показателя преломления, числа омыления и цветного числа; кислотные и перекисные числа масел также отличаются незначительно. Но при этом, что значения кислотного и перекисного чисел выбранных для исследований товарных продуктов превышают допустимые значения (кислотное число не более 0,4 мг КОН/г, перекисное число не более 10,0 ммоль ½ О/кг). Это свидетельствует о протекании в них окислительных процессов, хотя для исследований использованы масла с учетом сроков годности.

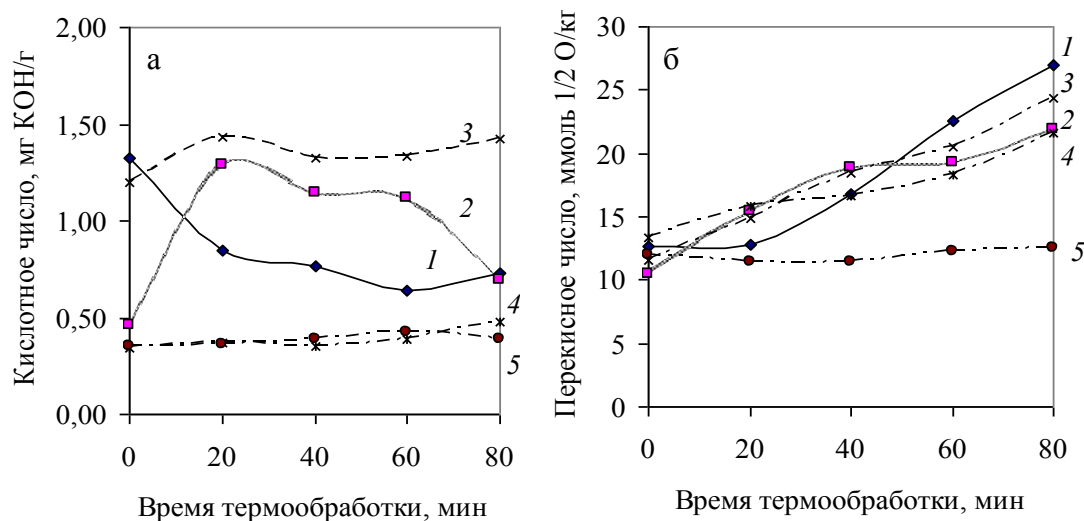
Свойства растительных масел, в том числе и их устойчивость к окислению, определяются преимущественно их жирнокислотным составом, поэтому было определено содержание жирных кислот в маслах в соответствии с методикой, приведенной в [2]. Исследования проводили на хроматографе Хроматэк Кристалл 5000.1. Идентификацию отдельных компонентов проводили с использованием эталонных смесей жирных кислот Restek 35077 и Restek 35079. Полученные данные приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Жирнокислотный состав растительных масел**

Название кислоты	Содержание в масле, % масс.	
	рапсовом	виноградной косточки
Миристиновая	0,05	0,10
Пальмитиновая	4,17	7,40
Пальмитолеиновая	0,18	0,12
Стеариновая	1,76	3,73
Олеиновая	58,84	16,24
Вакценовая	2,77	0,67
Линолевая	18,62	67,44
Арахидиновая	0,62	–
$\gamma$ -линоленовая	0,05	0,26
$\alpha$ -линоленовая	9,66	0,39
Бегеновая	0,36	–
Эруковая	0,46	–
Лигноцериновая	0,13	–
Другие кислоты	0,46	0,18
Неидентифицированные	2,08	3,47
Всего	100,00	100,00

Известно, что окислению в первую очередь подвергаются ненасыщенные жирные кислоты. Как видно из представленных данных, основной ненасыщенной кислотой рапсового масла является олеиновая, а масла виноградной косточки – линолевая кислота. Общее содержание ненасыщенных кислот в рапсовом масле составляет более 90%, а в масле виноградной косточки – более 85%; при этом содержание полиненасыщенных кислот значительно выше в рапсовом масле. Полученные данные не позволяют достоверно сравнить способность к окислению анализируемых растительных масел. Для определения устойчивости масел к окислению образцы масел, а также их смеси в различном соотношении подвергали термообработке при перемешивании на магнитной мешалке (температура 70–80°C, продолжительность 80 мин). Контроль процесса осуществляли по кислотному и перекисному числам, определение которых проводили через каждые 20 мин обработки. Результаты приведены на рисунке.





Анализируемые системы: 1 – рапсовое масло; 2 – масло виноградной косточки; 3 – смесь масел рапсового и виноградной косточки (4 : 1); 4 – смесь масел рапсового и виноградной косточки (5 : 1); 5 – рапсовое масло и витамин Е

**Рисунок – Зависимость кислотного и перекисного чисел от продолжительности термообработки**

Анализ рисунка показал, что зависимости кислотного и перекисного чисел от продолжительности термообработки имеют неоднозначный характер. Однако очевидно, что предпочтительным соотношением рапсового масла и масла виноградной косточки является 5 : 1 (линия 4), но в наибольшей степени повышает устойчивость к окислению при воздействии температуры добавление витамина Е (линия 5). Полученные данные использованы при составлении рецептуры эмульсионного крема, который дополнительно содержал воду, глицерин, липодерм 4/1, силиконовое масло, вазелин, изопропилмиристат, метил- и этилпарабены, отдушку. Крем был проанализирован по основным органолептическим и физико-химическим показателям, которые показали его соответствие требованиям СТБ 1673-2006 «Кремы косметические. Общие технические условия».

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Ходокова, О. А. Предупреждение окислительной порчи растительных масел и жиров / О. А. Ходокова, Т. Г. Мальт // Масложировая промышленность. – 2008. – №3. – С. 16–19.

2 Масла растительные. Метод определения жирнокислотного состава: ГОСТ 30418-96. – Введ. 01.01.1998. – М.: Изд-во стандартов, 1998. – 7 с.

УДК 544.77:661.185

Студ. Л. Д. Фирсова

Науч. рук.: доц. Ж. В. Бондаренко

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ);

доц. Г. Г. Эмелло (кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ РАСХОДА ВМС НА СВОЙСТВА ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕПАРАТА GENAPOL LRO**

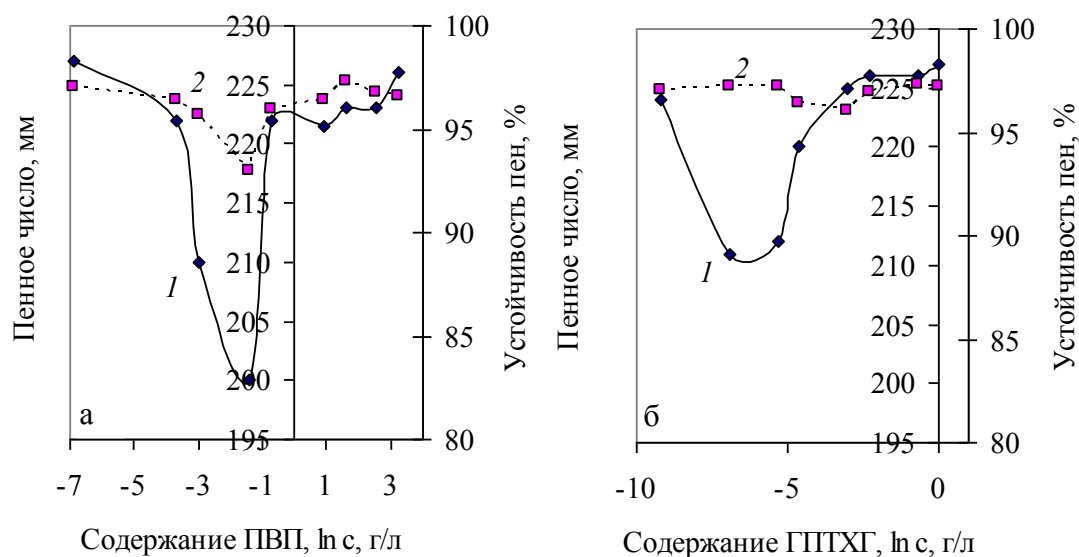
Поверхностно-активные вещества (ПАВ) являются основными ингредиентами гигиенических моющих средств (ГМС) и обеспечивают их пенообразующие свойства, моющее действие, соллюбилизацию нерастворимых в воде активных компонентов и др. В качестве загустителей, антистатиков, гелеобразователей в составе ГМС применяют высокомолекулярные соединения (ВМС). Присутствуя в системе, ВМС оказывают влияние на свойства водных растворов ПАВ и свойства ГМС [1], что является актуальным и должно учитываться при разработке рецептур моющих средств.

Цель работы – изучение влияния расхода поливинилпирролидона (ПВП) и гидроксипропилтримониум хлорида гуара (ГПТХГ) на свойства водных растворов препарата Genapol LRO (смесь диэтоксиллаурилсульфата и диэтоксимиристилсульфата натрия).

Предварительно были изучены свойства водных растворов ПВП (0,025–50,00 г/л) и ГПТХГ (0,001–5,00 г/л). Установлено, что ПВП не оказывает влияния на поверхностное натяжение воды в области изученных концентраций, т.е. является поверхностно неактивным веществом. ГПТХГ в области концентраций 0,0005–0,50 г/л ведет себя как поверхностно-инактивное вещество (поверхностное натяжение увеличивается с 74,60 до 82,47 мДж/м<sup>2</sup>), а при повышении концентрации ГПТХГ от 0,5 до 5,0 г/л поверхностное натяжение остается постоянным. Было также определено, что в интервале изученных концентраций водные растворы ПВП и ГПТХГ не обладают пенообразующей способностью, и их условная вязкость с ростом содержания ВМС не изменяется. При этом увеличение концентрации ПВП от 0,025 г/л до 50,00 г/л приводит к снижению рН растворов от 6,61 до 4,29, а увеличение содержания ГПТХГ – к росту данного показателя от 6,50 до 8,53.

Изучение влияния расхода ПВП и ГПТХГ на поверхностное натяжение водных растворов ПАВ показало, что оба ВМС снижают поверхностно-активные свойства препарата Genapol LRO. Однако чем больше содержание ПАВ в системе, тем меньше данное воздействие проявляется. Так как поверхностная активность водных растворов ПАВ связана с их пенообразующей способностью, поэтому было изучено влияние расхода ПВП (0,025–25,00 г/л) и ГПТХГ (0,001–1,0 г/л)

на пенообразование в водных растворах Genapol LRO (1,0 г/л). Пенообразующую способность оценивали по пенному числу и устойчивости пен [2]. Исследования проводили на приборе Росс-Майлса при температуре 18–20°C. Результаты представлены на рисунке 1.

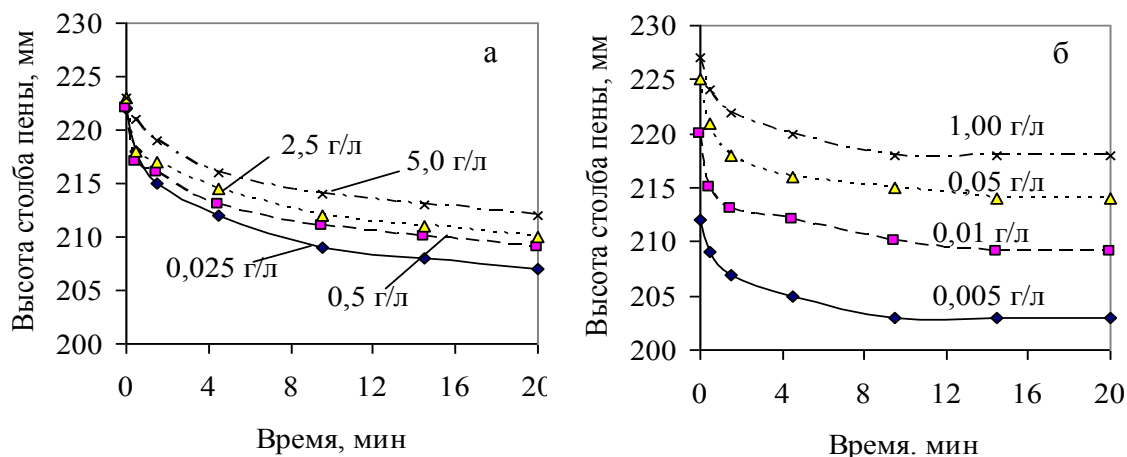


**Рисунок 1 – Зависимость пенного числа (1) и устойчивости пен (2) от концентрации ПВП (а) и ГПТХГ (б) в растворе ПАВ**

Как видно из рисунка 1 (линии 1), что при увеличении содержания ПВП от 0,025 до 0,25 г/л ( $\ln c$  от  $-3,7$  до  $-1,39$ ) и ГПТХГ 0,0001–0,005 г/л ( $\ln c$  от  $-9,2$  до  $-5,3$ ) наблюдается снижение пенообразования анализируемых систем. При дальнейшем увеличении содержания ВМС пенное число возрастает, практически достигая значения данного показателя для систем, содержащих только препарат Genapol LRO (230 мм). Для области падения пенообразующей способности растворов ПАВ и ПВП характерно и существование наименее устойчивых пен (рисунок 1а, линия 2). Существование минимума характерно и для зависимости устойчивости пен от содержания ГПТХГ (рисунок 1б, линия 2), но влияние ГПТХГ в сравнении с ПВП менее значительно и минимальное значение показателя находится при концентрации 0,05 г/л ( $\ln c$   $-3,0$ ). При этом все изученные растворы имеют высокую пенообразующую способность – пенное число составляет 200–227 мм.

При использовании ГМС важным для потребителя является существование пены в течение времени использования средства. Поэтому была изучена кинетика устойчивости пен в течение 20 мин (рисунок 2). Как видно из представленных данных, пена, полученная из растворов с ПВП (рисунок 2а), разрушается на протяжении всего вре-

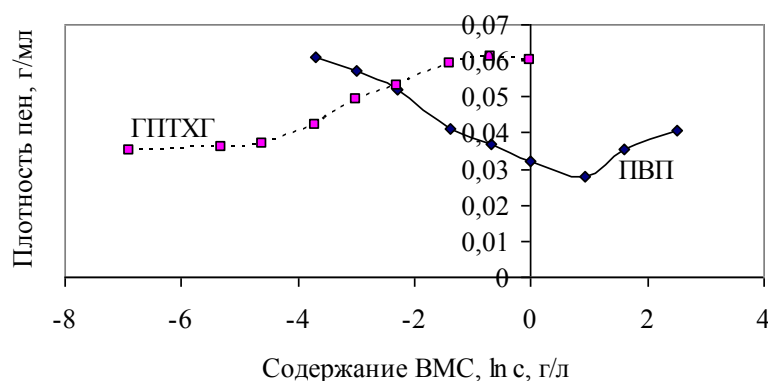
менного промежутка исследования; высота столба пены за 20 мин снижается от 220–223 мм до 207–212 мм; скорость разрушения пены с увеличением времени ее снижается. В случае использования ГПТХГ разрушение пен происходит в течение первых 10 мин их существования, а далее системы становятся устойчивыми, что свидетельствует о



большем стабилизирующем действии ГПТХГ в сравнении с ПВП.

**Рисунок 2 – Кинетика устойчивости пен, полученных их водных растворов ПАВ, содержащих ПВП (а) или ГПТХГ (б)**

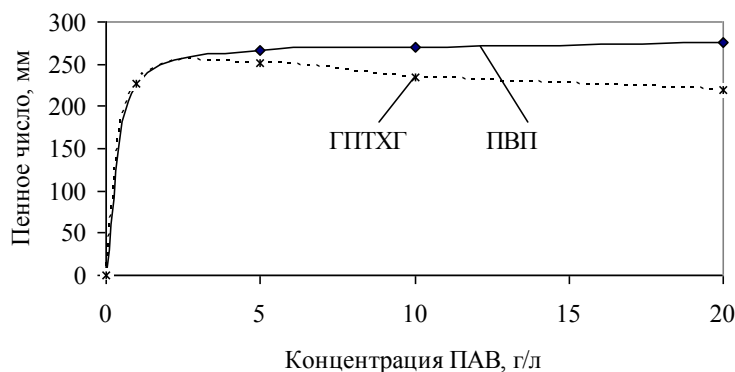
Использование ПВП и ГПТХГ повлияло на плотность пен, полученных из водных растворов ПАВ (рисунок 3): с увеличением содержания ГПТГХ плотность пен возрастает практически в 2 раза, а зависимость плотности пен от расхода ПВП носит экстремальный характер и минимальное значение показателя наблюдается при концентрации ПВП 2,5 г/л ( $\ln c = 0,92$ ).



**Рисунок 3 – Влияние расхода ВМС на плотность пен**

Поскольку ГМС помимо основного ПАВ содержат со-ПАВ, то была изучена пенообразующая способность водных растворов, содержащих препарат Genapol LRO, со-ПАВ Comperlan KD (диэтанолами-

ды жирных кислот кокосового масла) и ВМС в количестве 1,0 г/л. Концентрация основного ПАВ составляла 1,0; 5,0; 10,0 и 20 г/л при соотношении ПАВ : со-ПАВ 5:1. На рисунке 4 представлена графическая зависимость пенного числа от расхода основного ПАВ в системе.



**Рисунок 4 – Зависимость пенного числа от концентрации ПАВ**

Из рисунка 4 видно, что при наличии в водном растворе ВМС увеличение расхода основного ПАВ до 5,0 г/л приводит к росту пенного числа, а при дальнейшем увеличении содержания ПАВ в системе в случае использования ПВП данный показатель практически не изменяется, а для ГПТХГ имеет тенденцию к снижению. Все полученные пены обладают высокой стабильностью, показатель их устойчивости лежит в интервале 94,8–97,8%.

Анализ полученных данных показал, что системы, содержащие в составе более 1,0 г/л препарата Genapol LRO, а также 0,02 г/л со-ПАВ Comperlan KD и 1,0 г/л поливинилпирролидона или гидроксипропилтримониум хлорида гуара, соответствуют по пенообразующей способности требованиям, предъявляемым к гигиеническим моющим средствам [3]. Присутствующие в системе ВМС положительно влияют на состояние волос, оказывая антистатическое и кондиционирующее действия, поэтому предлагаемые составы могут быть использованы для разработки рецептур шампуней.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Плетнев, Ю. М. Косметико-гигиенические моющие средства / Ю. М. Плетнев. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
- 2 Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. – Введ. 02. 06. 1977; продл. 29.06.1984. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
- 3 Изделия косметические гигиенические моющие. Общие требования: СТБ 1675–2006. – Введ. 01.07.2007. – Минск, 2007. – 6 с.

УДК 676.164.2/3:630\*863:546.226-325

Магистрант М. П. Курта; студ. Ю. Н. Марченко

Науч. рук. доц. Н. В. Жолнерович

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕСТРУКЦИИ СУЛЬФАТНОЙ ХВОЙНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ**

Важным направлением инновационного развития химии и технологии получения продуктов на основе главного компоненте древесины – целлюлозы с новыми заранее заданными свойствами является ее структурная и химическая модификация, позволяющая значительно улучшить преимущества природной целлюлозы, расширить потенциальные возможности ее использования [1].

Современные полимерные материалы, в том числе целлюлозные и целлюлозосодержащие, – это сложные гетерогенные (многокомпонентные и многофазные) системы, свойства которых определяются химическим строением компонентов, характером и интенсивностью взаимодействия между ними, а также микро- и макроструктурой материала. Возможность использования различных исходных целлюлозосодержащих материалов и условий их обработки делает актуальной задачу проведения исследований, направленных на разработку способов регулирования характеристик и свойств получаемых продуктов (выхода конечного продукта, его функционального состава, степени дисперсности и распределения по размерам частиц) [2].

Целлюлоза является не только самым доступным природным полимером на земле, но и одним из самых интересных естественно существующих образований. Из довольно простой химической структуры (два остатка молекулы глюкозы составляют период идентичности макромолекулы) получают уникальные 3D-сети, образованные за счет водородных связей, приводящие к сложной структуре, образованной чередующимися нанокристаллическими и аморфными областями. Кристаллические структуры отличаются высокими физико-механическими характеристиками и относительно высокой химической стабильностью. Потенциал использования надмолекулярной структуры целлюлозы с технологической точки зрения, в сочетании с её доступностью и возобновляемостью, даёт возможность целлюлозе стать кандидатом для разработки и устойчивого развития инновационных технологий получения высококачественных материалов с добавленной стоимостью, основанных на применении диспергированных до наноразмерного уровня элементов структуры [1].

Наиболее характерный пример реакции деструкции целлюлозы – реакция кислотного гидролиза. Деструкция целлюлозы концен-

трированной серной кислотой обычно осуществляется в гомогенной среде, так как целлюлоза и продукты ее гидролитической деструкции растворимы в этой кислоте. Наблюдаются две резко отличающиеся по скорости стадии гидролитической реакции: первая, на которой происходит гидролиз аморфных участков структуры, и вторая, со значительно более низкой скоростью, на которой реакция идет за счет расщепления гликозидных связей, находящихся на концах кристаллитов. При характеристике особенностей этой стадии следует учитывать экспоненциальный характер распределения элементов надмолекулярной структуры, который обусловлен статистическим расположением аморфных участков по длине микрофибрилл. Фрагменты структуры, образующиеся по окончании первой стадии гидролиза, – микрокристаллическая целлюлоза – представляют собой иглоподобные частицы, длина которых зависит от типа исходной целлюлозы и обусловлена размером ее кристаллитов. Так, для сульфатной хвойной целлюлозы величина степени полимеризации этих фрагментов (так называемая предельная СП после гидролиза, Level-off-DP) равна 120–280.

Целью работы являлось изучение процесса деструкции хвойной сульфатной целлюлозы под действием концентрированной серной кислоты. В ходе исследований варьировались следующие параметры процесса: температура обработки (60 и 70°C), время обработки хвойной целлюлозы серной кислотой (30, 40 и 50 мин.) и концентрация серной кислоты (50%; 60%). По окончании кислотной обработки избыток кислоты нейтрализовался раствором карбоната натрия. Полученную суспензию центрифугировали с целью отделения избытка воды и подвергали анализу. Полученные продукты анализировали на электронном микроскопе и определяли медное число, концентрацию и выход продукта.

Таким образом, была изучена информация о деструкции хвойной целлюлозы под действием серной кислоты и свойствах получаемых продуктов и перспективах их применения. В ходе исследований были получены продукты, у которых удалось наблюдать уменьшение степени полимеризации и увеличение доли кристаллической части за счет растворения аморфной части в серной кислоте.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Роговин, З. А. Химия целлюлозы / З. А. Роговин. – М.: Химия, 1972. – 520 с.
2. Роговин, З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайтх. – М.: Химия, 1979. – 174 с.

УДК676.16 : 677.21 : 66.094.941

Магистрант М. П. Курта; студ. М. М. Минчук  
Науч. рук. доц. Н. В. Жолнерович  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА ХЛОПКОВОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ НА СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННЫХ ПРОДУКТОВ**

Одним из современных направлений исследований в области физико-химии высокомолекулярных соединений является химическая и структурная модификация полимеров с целью придания им новых заранее заданных свойств. Высокая реакционная способность целлюлозы дает возможность на ее основе получать материалы с ценными специфическими свойствами. Это, в свою очередь, требует исследований в области физики и химии целлюлозы для разработки методов осуществления химических превращений и направленного изменения структуры и свойств этого полимера.

При деструкции целлюлозы в результате воздействия гидролизующих агентов – водных растворов кислот происходит разрыв гликозидных связей и понижение степени полимеризации целлюлозы. В процессе гидролитической деструкции из целлюлозы удаляется значительная часть аморфной фракции, и продукт представляет собой высококристаллическую целлюлозу с низкой предельной степенью полимеризации, величина которой определяется свойствами исходной целлюлозы. Из хлопковой целлюлозы получают микрокристаллическую целлюлозу (МКЦ) с степенью полимеризации (СП)=160–250 и размером частиц 40–500 мкм [1].

Кинетика растворения целлюлозы в концентрированной серной кислоте зависит от ее структуры и концентрации кислоты. В серной кислоте целлюлоза имеет максимальную растворимость при концентрации 56–58% и 62% также при комнатной температуре (22–25°C). При увеличении концентрации кислоты до 63,5% наблюдается минимальная растворимость целлюлозы, при дальнейшем увеличении концентрации серной кислоты растворимость её повышается, полное растворение наступает при концентрации кислоты 65% (t=30°C). Процесс растворения целлюлозы в концентрированных растворах кислот проходит через стадию её набухания. При концентрации кислоты 63,5% на поверхности целлюлозы образуется набухшая плёнка, которая снижает скорость её растворения. При растворении целлюлозы в концентрированной серной кислоте образуются оксониевые соединения, состав которых зависит от кислоты и её концентрации. В серной кислоте с концентрацией 62–70% образуется соединение  $[(C_6H_{10}O_5)_2 \cdot H_2SO_4]_n$ , с концентрацией 75–80% –  $[(C_6H_{10}O_5) \cdot H_2SO_4]_n$ .



В концентрированных кислотах вода находится в связанном состоянии, поэтому гидролиз полисахаридов до моносахаридов протекает в незначительных количествах. При этом наблюдается взаимодействие кислоты с моносахаридами с образованием эфиров. А также имеет место процесс реверсии моносахаридов – полимеризации моносахаридов в олигосахариды. Чем выше температура процесса и концентрация моносахаридов, тем глубже проходит процесс их реверсии. Возможно образование сложных эфиров. При высоких температурах в концентрированных кислотах целлюлоза и гемицеллюлоза распадаются; идёт процесс их гумификации и обугливания. Моносахариды в этих условиях подвержены реакции дегидратации.

При мягком воздействии на целлюлозу гидролизующими агентами распаду подвергается только аморфная, легкогидролизуемая фракция и полученные продукты гидролитического разрушения целлюлозы приобретают свойства трудной гидролизуемости, как за счет удаления аморфной фракции, так и за счет рекристаллизации. При жестких условиях кислотной обработки затрагиваются и более плотные (кристаллические) участки макромолекулы целлюлозы, в связи с чем могут быть получены продукты, обладающие более легкой способностью гидролизоваться по сравнению с исходной целлюлозой.

Целью работы являлось оценка влияния условий кислотного гидролиза хлопковой целлюлозы концентрированной серной кислотой. Переменными факторами процесса гидролиза были: концентрация серной кислоты (50%; 60%), время обработки (30, 40 и 50 мин.), температура обработки (60 и 70°C). По окончании кислотной обработки избыток кислоты нейтрализовался раствором карбоната натрия. Полученную суспензию центрифугировали с целью отделения избытка воды и увеличению концентрации продукта и подвергали анализу. Полученные продукты анализировали на электронном микроскопе, определяли медное число, концентрацию и выход продукта.

Таким образом, в ходе исследований были получены образцы целлюлозы с различными степенью кристалличности, выходом и степенью полимеризации. По результатам исследований были сделаны выводы о влиянии условий кислотного гидролиза хлопковой целлюлозы на свойства получаемых продуктов и способах управления процессом с целью получения продуктов с заданными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Роговин, З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы / З. А. Роговин, Л. С. Гальбрайтх. – М.: Химия, 1979. – 174 с.

УДК 676.244:547.538.141+547.46

Студ. А. В. Максимович

Науч. рук.: доц. Н. В. Жолнерович; проф. Н. В. Черная  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

**ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВА БУМАЖНОЙ МАССЫ  
ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА МЕШОЧНОЙ БУМАГИ  
С ПРИМЕНЕНИЕМ УПРОЧНЯЮЩЕЙ ДОБАВКИ  
НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРОВ СТИРОЛА  
И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА**

Мешочная бумага широко применяется для производства бумажных мешков, которые подвергаются различным динамическим нагрузкам. В связи с этим мешочная бумага должна обладать повышенными прочностными свойствами. Мешочная бумага изготавливается из макулатурного сырья, которое обладает невысокими бумагообразующими свойствами, поэтому для повышения бумагообразующих свойств в бумажную массу дозируют упрочняющие добавки. Поэтому исследование влияния упрочняющих добавок является актуальным.

Целью исследования была разработка технологического режима изготовления мешочной бумаги с применением упрочняющей добавки на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида путем оптимизации композиционного состава бумажных масс для ее изготовления.

В качестве исходного волокнистого сырья для изготовления образцов бумаги применяли макулатуру смешанную марок МС-6Б, МС-13В (ГОСТ 10700–97). Проклейку бумажной массы осуществляли эмульсией на основе димеров алкилкетена «Ультрасайз-200» (АКД) в сочетании с катионным крахмалом «PERLBOND-930».

Для определения оптимальных параметров композиции бумажной массы использовали математическое планирование эксперимента с реализацией плана Коно [1]. В композиции бумажной массы варьировали содержание проклеивающего вещества, содержание катионного крахмала, и содержание новой упрочняющей добавки.

В качестве критериев оптимизации были выбраны следующие показатели, комплексно характеризующие качество изготавливаемой мешочной бумаги: сопротивление разрыву, кН/м (Y1); разрывная длина, км (Y2); поглощение энергии при разрыве, Дж/м<sup>2</sup> (ТЕА) (Y3); впитываемость при одностороннем смачивании, г/м<sup>2</sup> (Y4). Дополнительно были определены модуль Юнга, ГПа (Y5) и жесткость при разрыве, кН/м (Y6).

Полученные результаты исследований показателей качества образцов мешочной бумаги приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Показатели качества образцов мешочной бумаги

№ опыта	Значения показателей качества для образцов бумаги					
	Y1, кН/м	Y2, км	Y3, Дж/м <sup>2</sup>	Y4, г/м <sup>2</sup>	Y5, ГПа	Y6, кН/м
1	4,4	5,58	41,7	80,9	4,473	565,8
2	4,2	5,36	37,4	79,9	4,551	557,3
3	4,3	5,54	35,3	80,6	4,699	577,9
4	4,1	5,39	33,8	72,1	4,502	555,8
5	4,1	5,18	34,7	65,9	4,301	547,8
6	4,0	5,23	34,7	69,4	4,575	544,6
7	3,9	5,04	31,9	78,8	4,305	553,1
8	4,2	5,07	40,7	78,9	4,442	539,7
9	4,1	5,25	32,9	83,7	4,351	552,7
10	4,1	5,40	37,9	79,3	4,297	539,3
11	4,2	5,06	31,4	85,8	4,421	572,5
12	4,3	5,31	44,9	82,3	4,348	545,9
13	4,3	5,35	39,5	77,7	4,402	569,8
14	4,3	5,49	41,6	74,4	4,317	554,7
15	3,8	4,85	27,5	78,4	4,384	537,2
16	4,2	5,19	40,2	86,7	4,254	532,3
17	3,9	5,13	33,1	85,8	4,208	540,9
18	4,1	5,11	35,6	88,4	4,184	543,9
19	3,9	5,03	30,8	75,3	4,369	544,9
20	4,1	5,11	38,5	79,7	4,249	530,3
21	3,9	5,52	36,8	72,6	4,302	513,9

Математической обработкой полученных экспериментальных данных путем расчета обобщенного критерия оптимизации были определены оптимальные расходные параметры составления композиции бумажной массы для изготовления мешочной бумаги.

Установлено оптимальное содержание катионного крахмала 0,46% от а.с.в., проклеивающего вещества на основе АКД 0,095% от а.с.в. и новой упрочняющей добавки 0,32% от а.с.в. в композиции бумажной массы для изготовления мешочной бумаги. Оптимальное содержание химикатов обеспечивает достижение значений разрывной длины 5580 м, поглощения энергии при разрыве 41,7 Дж/м<sup>2</sup>. При этом важное практическое значение имеет также возможность сокращения расхода функциональных химикатов при использовании в композиции бумажной массы новой упрочняющей добавки на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

УДК 674.617-41

Студ. Е. В. Курис

Науч. рук. доц. С. И. Шпак, науч. сотр. Т. В. Чернышева  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА СВОЙСТВА ПЛИТ МДФ**

На современном этапе развития производства древесных плит большое внимание уделяется качеству готовой продукции и её себестоимости. Качественная и не дорогая продукция будет востребована не только в нашей стране, но и за её пределами. Для повышения качества готовых плит нужно не только совершенствовать технологию производства, но также большое внимание необходимо уделять совершенствованию технологического оборудования и поиску дешёвого, но качественного сырья [1].

В настоящее время все чаще обращаются к модификации, как к средству придания синтетическим полимерам требуемых свойств. Модификация карбамидоформальдегидных олигомеров проводится, например, для снижения их тенденции к ускоренному старению и расщеплению, повышения гидрофобности, улучшения клеящей способности, причем модификация осуществляется как в процессе синтеза, так и готовых олигомерных продуктов [2].

Хорошо изучена и широко используется возможность улучшения водостойкости карбамидоформальдегидных смол путем проведения совместной конденсации карбамида и формальдегида с меламином, а также с меламиноформальдегидной смолой. Аналогичный результат дает модификация резорцином карбамидоформальдегидных олигомеров, применяемых для склеивания древесины [2].

Одной из главных проблем при производстве древесных плит является выделение свободного формальдегида из плит. Основным его источником являются карбамидоформальдегидные олигомеры, которые применяют при их производстве в качестве связующего, обеспечивая им прочностные свойства. При этом изготавливаемые плиты по содержанию свободного формальдегида должны соответствовать классу эмиссии E1 (до 8 мг свободного формальдегида на 100 г плиты). Наиболее эффективный способ снижения содержания свободного формальдегида в плитках – это уменьшение доли формальдегидного компонента в реакционной смеси. Однако возможности этого способа весьма ограничены. Так, проведение реакции при мольном соотношении карбамида и формальдегида 1:1 приводит к образованию продуктов, не обладающих адгезией к древесине. Поэтому актуальным является модифицирование смол [1].

Используемые за рубежом низкомолекулярные карбаминоформальдегидные смолы значительно снижают прочностные показатели и приводят к потере качества продукции. Во избежание этого в смолы вводят акцепторы формальдегида и интенсифицируют технологические параметры производства [2].

Для плит МДФ смола должна иметь низкую вязкость при содержании сухого остатка 66%. Поэтому использование собственной карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-НФП на ОАО «Витебскдрев» без ее модифицирования не возможно. В связи с этим, целью исследования являлось снижение свободного формальдегида в плитах МДФ и уменьшение вязкости смолы за счет модификации карбаминоформальдегидной смолы  $\epsilon$ -капролактамом.

Для этого проводили модифицирование карбаминоформальдегидной смолы марки КФ-НФП, которая производится непосредственно в клееприготовительном отделении ОАО «Витебскдрев», различным количеством  $\epsilon$ -капролактама, далее модифицированную смолу использовали при изготовлении образцов плит МДФ, свойства которых представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Физико-механические показатели испытаний образцов**

Наименование показателей	Расход капролактама, % к а.с. смоле				Исходная смола
	3	5	7	9	
Предел прочности при изгибе, МПа	16,9	18,7	18,7	18,9	16,4
Содержание свободного формальдегида, мг/100 г плиты	8,10	7,99	7,35	7,38	9,68

Как видно из таблицы 1, содержание свободного формальдегида в исходном опыте составляет 9,68 мг на 100 г плиты, а при использовании  $\epsilon$ -капролактама этот показатель становится ниже. Причем, чем больше содержание добавки, тем меньше количество выделяемого формальдегида. Положительно влияет содержание  $\epsilon$ -капролактама и на предел прочности при статическом изгибе. С увеличением содержания добавки, улучшаются прочностные характеристики испытываемых образцов. Установив оптимальный расход модифицирующего компонента, который составил 7%, были изготовлены образцы МДФ при различных параметрах прессования, свойства которых представлены в таблице 2.

Для определения оптимальных параметров изготовления использовали математическое планирование эксперимента [3], результаты которого представлены в таблице 2. Как видно из таблицы 2, температура и продолжительность прессования существенно влияют на такие показатели, как содержание свободного формальдегида и предел прочности при изгибе. Математической обработкой полученных экспериментальных данных путем расчета обобщенного критерия оп-

тимизации были определены оптимальные параметры прессования плит МДФ: температура прессования – 180°C; продолжительность прессования – 11 минут.

**Таблица 2 – Физико-механические показатели испытаний образцов**

Параметры прессования		Значения основных показателей	
температура, °С	продолжительность, мин	содержание свободного формальдегида, мг/100г плиты	предел прочности при изгибе, МПа
160	5	9,31	17,56
160	8	7,16	19,59
160	11	5,02	18,53
180	5	6,74	18,23
180	8	4,39	17,70
180	11	4,98	19,90
200	5	5,90	17,71
200	8	5,06	17,46
200	11	4,89	19,36

Полученные результаты свидетельствуют об эффективности использования  $\epsilon$ -капролактама в качестве модифицирующего компонента в композиции связующего для МДФ. При этом появляется возможность сокращения расхода смолы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Волынский, В. Н. Технология стружечных и волокнистых древесных плит: учеб. пособие для вузов / В. Н. Волынский. – Таллин: Дезидерата, 2004. – 192 с.

2 Кондратьев, В. П. Синтетические клеи для древесных материалов / В. П. Кондратьев, В. И. Кондращенко. – М.: Научный мир, 2004. – 520 с.

3 Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Красноярский гос. ун-т, 1982. – 192 с.

УДК 674.815

Студ. Е. М. Стрельчик

Науч. рук.: доц. И. А. Хмызов; асп. Н. А. Сычёва  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

#### **ВЛИЯНИЕ ФРАКЦИОННОГО СОСТАВА ИСХОДНОГО СЫРЬЯ НА СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ**

Истощение запасов традиционных энергоресурсов и постоянным ростом цен на них, а так же повышение экологических требований к выбросам в окружающую среду при их сжигании, обусловило интенсивное развитие технологий производства топливных гранул (пеллет) [1].

В настоящее время пеллеты получают в основном из отходов лесопиления и деревообработки. В то же время для этих целей рацио-

нально применять и отходы лесозаготовки, которые составляют 20–35% от общей массы древесного сырья.

Исследование влияния фракционного состава исходного сырья на свойства пеллет обусловлено необходимостью вовлечения в производство пеллет всей биомассы древесины с соблюдением параметров качества и одновременным увеличением транспортной прочности.

Для разработки композиции топливных пеллет на основе биомассы древесины с физико-механическими показателями, удовлетворяющим требованиям европейского стандарта DIN EN 14961-2 были проведены исследования по определению зольности, плотности, сопротивлению пеллет изгибу и сжатию, изготовленных из различных фракций разных пород древесины.

Для исследований были отобраны древесные частицы (берёзы, сосны и ольхи), прошедшие через сита с размером ячеек 2,0/3,15; 1,0/2,0; 0,5/1,0; 0,0/0,5 мм фракционной установки. Результаты исследований представлены на рисунке 1.



Рисунок 1 – Влияние фракционного состава сырья на зольность

Установлены фракции древесных частиц по различным породам, которые соответствуют минимальным и максимальным значениям зольности. Полученные данные представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Значения зольности

Порода	Фракция	Зольность, %	
		max.	min.
Сосна	2,0/3,15	1,72	
	0,5/1,0		0,81
Берёза	0,0/0,5	1,18	
	3,15/5,0		0,32
Ольха	0,0/0,5	1,81	
	0,5/1,0		0,96

Это можно объяснить тем, что измельчение различных пород древесины также как и различных частей биомассы дерева (коры, веток, листьев, самой древесины) происходит по-разному в одних и тех же условиях и одинаковых параметрах. Эти компоненты биомассы

дерева в различном количестве содержатся в различных фракциях, что и обуславливает различную зольность.

Важными показателями, характеризующими транспортную прочность пеллет, являются механическая прочность, сопротивление пеллет изгибу и сжатию (рисунки 1–3).

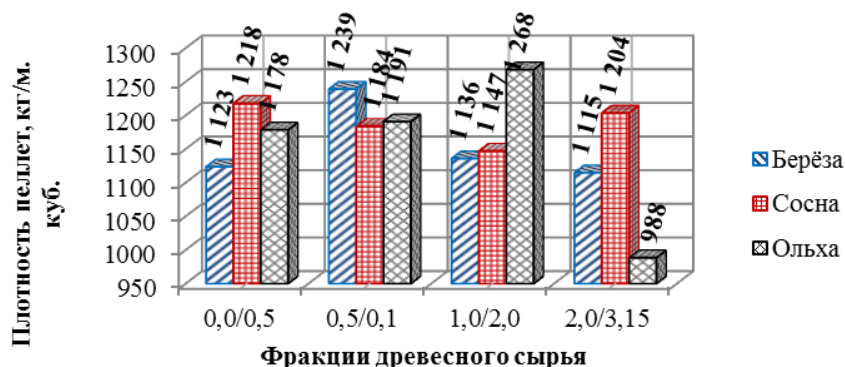


Рисунок 2 – Влияние фракционного состава сырья на плотность пеллет

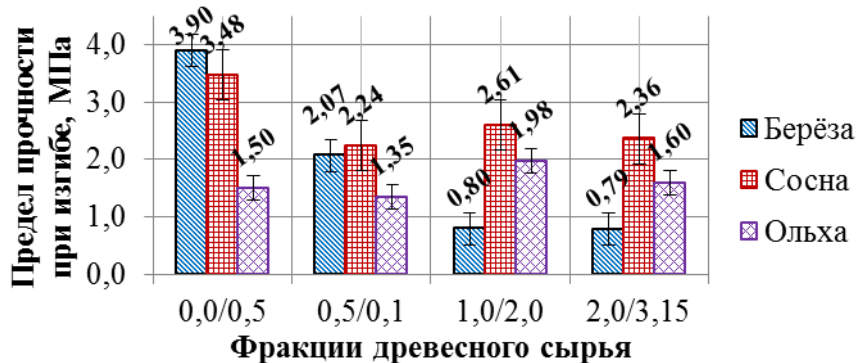


Рисунок 3 – Влияние фракционного состава сырья на предел прочности при изгибе

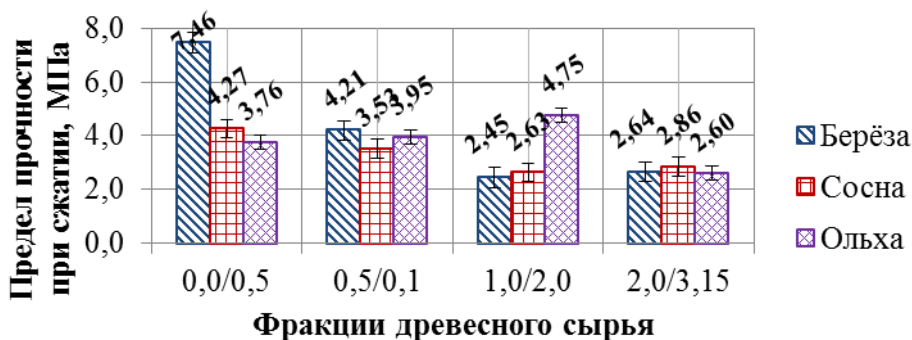


Рисунок 4 – Влияние фракционного состава сырья на предел прочности при сжатии

Установлены фракции древесных частиц по различным породам, которые соответствуют минимальным и максимальным значениям плотности, пределам прочности при изгибе и сжатии. Полученные данные представлены в таблице 2.



Таблица 2 – Свойства пеллет

Порода	Фракция	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		Фракция	Предел прочности при изгибе, МПа		Фракция	Предел прочности при сжатии, МПа	
		min.	max.		min.	max.		min.	max.
Сосна	0.0/0.5		1218	0.0/0.5		3.48	0.0/0.5		4.27
	1.0/2.0	1147		0.5/1.0	2.24		2.0/3.15	2.63	
Берёза	0.5/1.0		1239	0.0/0.5		3.90	0.0/0.5		7.46
	2.0/3.15	1115		2.0/3.15	0.79		2.0/3.15	3.45	
Ольха	1.0/2.0		1268	1.0/2.0		1.98	1.0/2.0		4.75
	2.0/3.15	988		0.5/1.0	1.35		2.0/3.15	2.60	

Наибольшей стабильностью по всем физико-механическим показателям обладают образцы фракции 0,5/1,0 для всех исследованных пород. Образцы, изготовленные из данной фракции обладают наименьшей зольностью и достаточно высокими плотностью и пределами прочности при изгибе и сжатии.

В результате исследований влияния фракционного состава древесной биомассы на свойства пеллет рекомендуется отдавать предпочтение фракции 0,5/1,0. Это позволит производить пеллеты повышенной прочности и механической устойчивости, не уступающие по своим свойствам и качеству пеллетам изготавливаемым из отходов лесопиления и деревообработки на основе древесины сосны.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Севастьянова С. Н. Биоэнергетика. Древесные (топливные) гранулы / С. Н. Севастьянова // Вес. ОГУ. –2009. – № 10. – С.133–138.

УДК 676.244:677.494.745.32

Студ. В. В. Коваль, студ. Г. В. Кривов

Науч. рук.: ст. преп. П. А. Чубис; вед. науч. сотр. Е. П. Шишаков  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

#### **КОМПОЗИЦИОННЫЙ СОСТАВ МЕШОЧНОЙ БУМАГИ ИЗ КРАФТ-ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ УПРОЧНЯЮЩИЙ КОМПОНЕНТ НА ОСНОВЕ ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА**

Мешочная бумага относится к классу оберточной и упаковочной бумаги. В настоящее время объем мирового производства мешочной бумаги достигает 4,0–4,5 млн. тонн в год или 15 млрд. мешков. Лидерами мирового производства мешочной бумаги являются США, Канада, Швеция, Финляндия, Испания и Австрия. В Республике Беларусь спрос на мешочную бумагу обусловлен высокими темпами развития строительного рынка и необходимостью расфасовки и транспортирования сухих сыпучих строительных смесей и других строительных материалов в упаковке, которая может быть успешно переработана без ущерба окружающей среде.

Согласно ГОСТ 2228-81 мешочная бумага выпускается четырех видов – непропитанная, влагопрочная, битумированная и ламинированная. Основным сырьем для изготовления бумаги является крафт-целлюлоза – это прочный волокнистый полуфабрикат, полученный из хвойной древесины сульфатным способом. Как известно, стоимость данного волокнистого сырья вносит существенный вклад в материалоемкость выпускаемой мешочной бумаги. Поэтому частичная замена целлюлозы на макулатуру позволит улучшить экономические показатели работы бумажных предприятий.

Целью настоящей работы являлось определение оптимального композиционного состава мешочной бумаги, изготовленной из вторичного волокна (макулатуры) и крафт-целлюлозы, содержащей упрочняющий компонент на основе полиакрилонитрила (ПАН).

В лабораторных условиях были изготовлены образцы мешочной бумаги массой  $70 \text{ г/м}^2$  в соответствии с планом проведения эксперимента (план Коно 2-го порядка), который представляет собой компромиссный вариант с точки зрения трудоемкости лабораторного эксперимента и достаточной информативности (таблица 1). При этом  $X_1$  – это содержание крафт-целлюлозы, %;  $X_2$  – это расход ПАН, % от абс. сух. древесины. Отличие используемой крафт-целлюлозы заключалось в том, что она была получена в лабораторных условиях сульфатным способом варки в присутствии полиакрилонитрильных волокон, что позволило повысить прочность данного волокнистого полуфабриката на 18–20%.

**Таблица 1 – План эксперимента Коно 2-го порядка**

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$X_1$ , %	70	30	30	70	70	50	30	50	50
$X_2$ , %	0,2	0,2	0,0	0,0	0,1	0,2	0,1	0,0	0,1

После изготовления образцов мешочной бумаги последние были подвергнуты испытаниям на следующие показатели качества:

– прочностные свойства (разрывная длина (РД) и разрушающее усилие (РУ) в сухом состоянии) – с помощью разрывной машины SE 062/062 «Lorentzen&Wettre» в соответствии с ГОСТ ИСО 1924-1-96;

– сопротивление раздиранию (СР) – с помощью аппарата Эльмендорфа в соответствии с ГОСТ 13525.3-97. Результаты испытаний приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты испытаний образцов мешочной бумаги**

№ опыта	1	2	3	4	5	6	7	8	9
РД, м	7950	5230	4780	6890	7190	6590	4910	5840	6050
РУ, Н	87,03	57,07	52,36	76,04	78,07	72,05	53,23	64,20	65,65
СР, мН	1240	820	630	950	1040	890	680	760	840

В соответствии с ГОСТ 2228-81 качество мешочной бумаги марки М-70А должно быть следующим: разрывная длина – не менее

4100 м; разрушающее усилие – не менее 42,0 Н; сопротивление раздиранию – не менее 770 мН.

Как видно из данных, представленных в таблице 2, присутствие ПАН-волокон в крафт-целлюлозе способствует повышению физико-механических характеристик бумаги, изготавливаемой из данной целлюлозы, что дает возможность заменить часть целлюлозы на более дешевую макулатуру без потери качества продукции.

Следующим этапом было построение модели уравнения регрессии с парными взаимодействиями (уравнение 1). Для этого были построены графики частных функций полезности и определены коэффициенты уравнения регрессии для глобального критерия оптимизации, представленные в таблице 3.

$$W = b_0 + b_1 \cdot X_1 + b_2 \cdot X_2 + b_3 \cdot X_1 \cdot X_2 + b_4 \cdot X_1^2 + b_5 \cdot X_2^2 \quad (1)$$

Таблица 3 – Коэффициенты уравнения регрессии

$b_5$	$b_4$	$b_3$	$b_2$	$b_1$	$b_0$
-2,1438	-0,0007	-0,0441	2,5623	0,0712	-1,0251

На рисунке 1 приведены поверхности отклика, отображающие влияние каждого из факторов на показатели качества. При этом видно, что расход ПАН ( $X_2$ ) в большей степени влияет на прочность образцов мешочной бумаги, чем содержание крафт-целлюлозы ( $X_1$ ), так как при изменении  $X_2$  от -1 до +1 пресекается большее количество изолиний

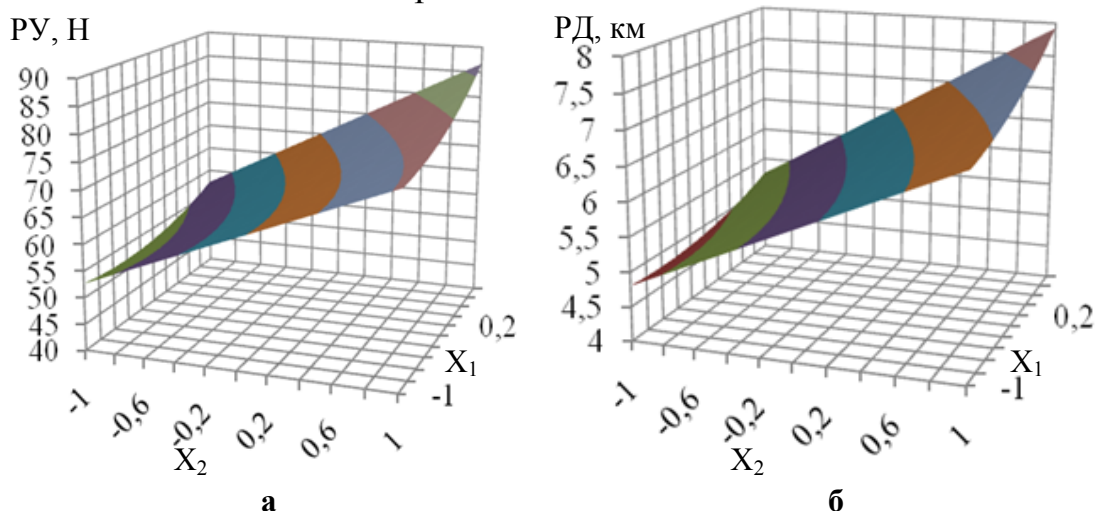


Рисунок 1 – Влияние факторов процесса изготовления бумаги мешочной на разрушающее усилие в сухом состоянии (а) и разрывную длину (б)

Анализ двумерных сечений поверхностей отклика позволяет визуально определить значения факторов, при которых прочностные показатели образцов мешочной бумаги соответствуют значениям стандарта (ГОСТ 2228-81). Однако более точно задача оптимизации была решена с помощью надстройки «Поиск решения» с помощью приложения Microsoft Office Excel. При этом были получены

следующие оптимальные сочетания факторов, отображающих композиционный состав мешочной бумаги:

$X_1$  – содержание целлюлозы – 43%;

$X_2$  – расход полиакрилонитрильных волокон – 0,15% от абс. сух. древесины. Соответственно, содержание макулатуры в мешочной бумаге составит около 57%.

Как известно в Республике Беларусь мешочную бумагу выпускают несколько предприятий, одним из которых является ОАО «Светлогорский ЦКК». На данном комбинате в композицию мешочной бумаги входит 70% хвойной целлюлозы и 30% макулатуры. Применяв в композиции мешочной бумаги крафт-целлюлозу, содержащую упрочняющий компонент на основе полиакрилонитрила, существует возможность произвести замену части дорогостоящей целлюлозы на макулатуру без потери прочностных свойств готовой продукции. При этом возможная экономия целлюлозы может составить до 25–27%, что позволит повысить рентабельность выпускаемой продукции и снизить ее материалоемкость.

УДК 674.815

Студ. Т. А. Белодед

Науч. рук.: доц. И. А. Хмызов; асп. Н. А. Сычёва  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КЛЕЕВОЙ КОМПОЗИЦИИ НА СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ**

Пеллеты (топливные гранулы) – изделия цилиндрической формы, спрессованные методом экструзии из высушенного, предварительно измельченного сырья (опилки от лесопиления и деревообработки), которые используются в качестве топлива для получения тепла.

Преимуществом пеллет являются высокая теплотворная способность по сравнению со щепой, опилками и кусковой древесиной, более низкая стоимость котельного оборудования для их сжигания, постоянная влажность, низкая биологическая активность (не гниют, не содержат пыли и спор), не способны к самовозгоранию.

В настоящее время производство пеллет в Республике Беларусь стало достаточно рентабельным производством, этому способствовала востребованность странами Евросоюза в больших объемах пеллет и их высокая закупочная цена, а также наличие достаточных запасов древесного сырья, доступность сравнительно недорогого оборудования цехов. Получаемая от реализации пеллет прибыль позволяет систематически закупать новое более высокопроизводительное современное оборудование [1].

Пеллеты, как правило, упаковывают в транспортные мешки «биг-бэги» масса которых составляет порядка 700 кг. Это приводит к

проблемам при хранении и транспортировке пеллет, поскольку нижние слои испытывают наибольшее давление и крошатся.

Поэтому целью исследования является разработка клеевой композиции для повышения механической прочности пеллет при их хранении и транспортировке.

Предметом исследования является определение возможности использования в качестве клеевой композиции при производстве пеллет щелока отмагнийбисульфитной варки (ЩМСВ) и альбумина.

Исследования по установлению композиции клеевого состава, при котором достигаются высокие показатели качества пеллет, проводились по плану Коно [2], в соответствии с которым было изготовлено 9 вариантов образцов пеллет с разным сочетанием альбумина и лигносульфонатов, и 4 контрольных образца без добавления клеевой композиции. В результате были получены данные, приведенные в таблице 1.

**Таблица 1 – Показатели качества полученных образцов**

№ опыта	Содержание альбумина, %	Содержание ЛСФ, %	Предел прочности при изгибе, МПа	Предел прочности при сжатии, МПа	Плотность образцов, кг/м <sup>3</sup>
1	0,5	0,5	2,4	3,2	1267
2	0,1	0,5	2,7	3,9	1252
3	0,5	0,1	3	4,5	1256
4	0,1	0,1	2,4	3,9	1236
5	0,5	0,3	3,1	3,9	1252
6	0,1	0,3	2,7	4,5	1237
7	0,3	0,5	2,9	4,3	1252
8	0,3	0,1	2,3	4,4	1243
9	0,3	0,3	2	3,8	1238
Контроль	–	–	1,7	3,6	1242

На основе полученных результатов была произведена статистическая обработка, включающая в себя расчет уравнений регрессий для каждого показателя качества полученных образцов, построение поверхностей отклика и поиск оптимального сочетания альбумина и лигносульфонатов в качестве клеевой композиции для достижения наилучших значений показателей качества пеллет.

Уравнения регрессии в общем виде выглядят следующим образом:

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2 + b_3 \cdot x_1 \cdot x_2 + b_4 \cdot x_1^2 + b_5 \cdot x_2^2$$

В таблице 2 приведены значения коэффициентов уравнения регрессии для всех показателей качества.

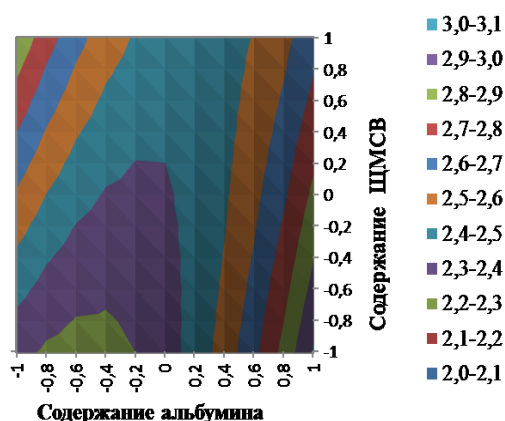
Поверхности отклика, характеризующие влияние клеевой композиции на каждый показатель качества, представлены на рисунках 1–3.

Из представленных рисунков видно, что щелок и альбумин приводят к упрочнению пеллет, но влияние каждого компонента нерав-

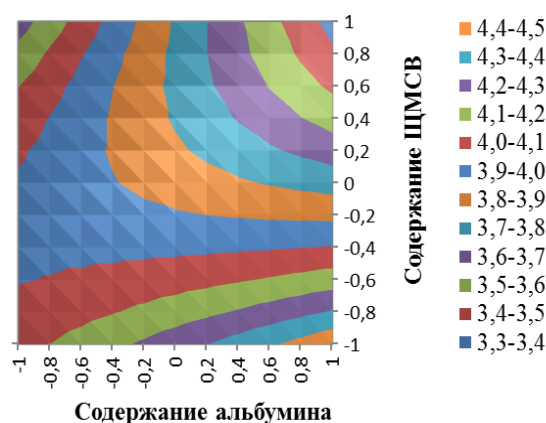
ноценно приводит к повышению прочности в различной степени. Учитывая это была решена компромиссная задача оптимизации и найдено оптимальное сочетание альбумина и щелока – 0,3% и 0,5 % соответственно.

**Таблица 2 – Значения коэффициентов уравнения регрессии для всех показателей качества**

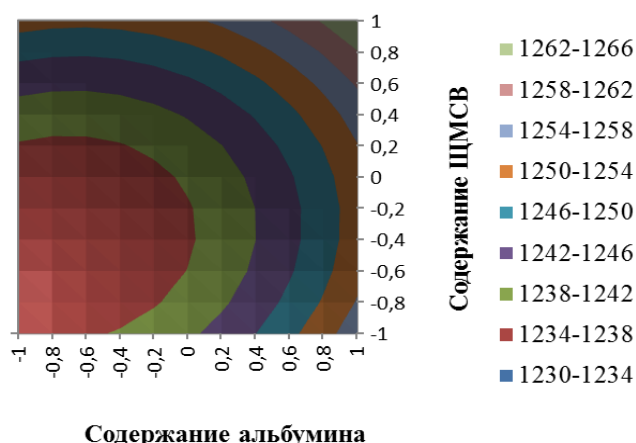
Показатель качества	Значения коэффициентов уравнения регрессии					
	$b_0$	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_4$	$b_5$
Предел прочности при изгибе	2,3889	0,1167	0,0500	-0,2250	0,3167	0,0167
Предел прочности при сжатии	3,8556	-0,1167	-0,2333	-0,3250	0,0167	0,1667
Плотность образцов	1238,5556	8,3333	6,0000	-1,2500	5,6667	8,6667



**Рисунок 1 – Влияние соотношения компонентов клея на предел прочности при изгибе**



**Рисунок 2 – Влияние соотношения компонентов клея на предел прочности при сжатии**



**Рисунок 3 – Влияние соотношения компонентов клея на плотность образцов**

При этом достигнуты следующие значения показателей качества: предел прочности при изгибе – 2,9 МПа; предел прочности при сжатии – 4,3МПа; плотность образцов– 1252кг/м<sup>3</sup>. Такое сочетание компонентов позволяет значительно увеличить механическую проч-

ность пеллет при их хранении и транспортировке, а также избежать образования пылевидной фракции.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Вавилов, А. В. Пеллеты в Беларуси: производство и получение энергии / А. В. Вавилов. – Минск: Скринко, 2012. – 147с.

2 Пен, Р. З. Статистические методы моделирования и оптимизации процессов целлюлозно-бумажного производства / Р. З. Пен. – Красноярск: Издательство Красноярского университета, 1982. – 192с.

УДК 674.815

Магистрант Д. О. Нощик, студ. Ю. И. Нагорная,  
Науч. рук. доц. И. А. Хмызов  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМПОЗИЦИОННОГО СОСТАВА НА СВОЙСТВА ТОПЛИВНЫХ ГРАНУЛ**

Традиционно для получения топливных гранул (пеллет) используются древесные отходы хвойных пород, наличие большого количества лигнина и смолистых веществ в которых позволяет получать пеллеты с высокой механической прочностью. Практическое применение древесины лиственных пород в виде отходов деревообработки и лесопиления затруднено. В силу специфики своего химического состава, древесина лиственных пород не обеспечивает требуемой механической прочности и плотности пеллет. Для решения данной проблемы целесообразно применение модификации древесины белковыми клеями и крахмальными клейстерами.

Целью настоящей работы являлась разработка композиции топливных пеллет на основе модифицированной древесины лиственных пород с физико-механическими показателями, удовлетворяющими требованиям СТБ 2027-2010 [1].

Были получены лабораторные образцы пеллет из древесины модифицированной белковыми клеями и крахмальными клейстерами, а также контрольные образцы пеллет из древесины без модификации. В качестве добавок использовали клей на основе белков крови (альбумин), клей на основе белков молока (казеин), клей на основе гидролизованного белка коллагена (желатин), крахмал кукурузный, крахмал окисленный, крахмальная патока. Модификаторы вводились в количестве 0,1%, 0,3%, 0,5% абсолютно сухого клея по отношению к абсолютно сухой древесине.

Как правило, пеллеты хранятся на складах, защищенных только от атмосферных осадков. Поэтому они в некоторой степени впитывают влагу при хранении и это может снизить их теплотворную способность. В связи с этим целесообразно изучение влияния модификации

древесины на гигроскопичность пеллет.

Образцы пеллет помещали в герметично закрытую емкость, наполовину заполненную водой, при этом пеллеты не соприкасались с поверхностью воды. Конструкцию устанавливали в сушильный шкаф с температурой 50°C, образцы пеллет взвешивали с интервалом 10 мин. Результаты определения представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка 1, наименьшее влияние на гигроскопичность пеллет оказывает модифицирование древесины желатином и альбумином.

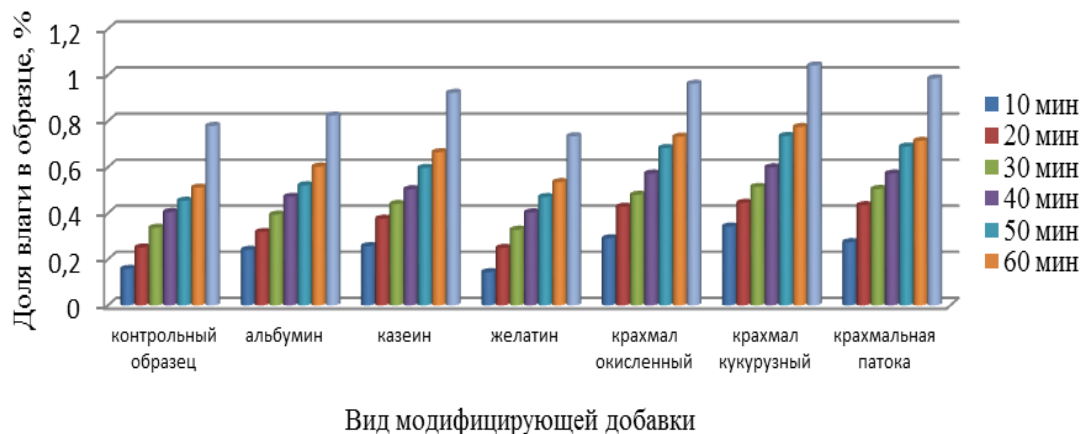


Рисунок 1 – Гигроскопичность пеллет

Для используемых модифицирующих добавок на тензиометре дю Нуи по методу отрыва кольца было определено поверхностное натяжение. Результаты представлены на рисунке 2.

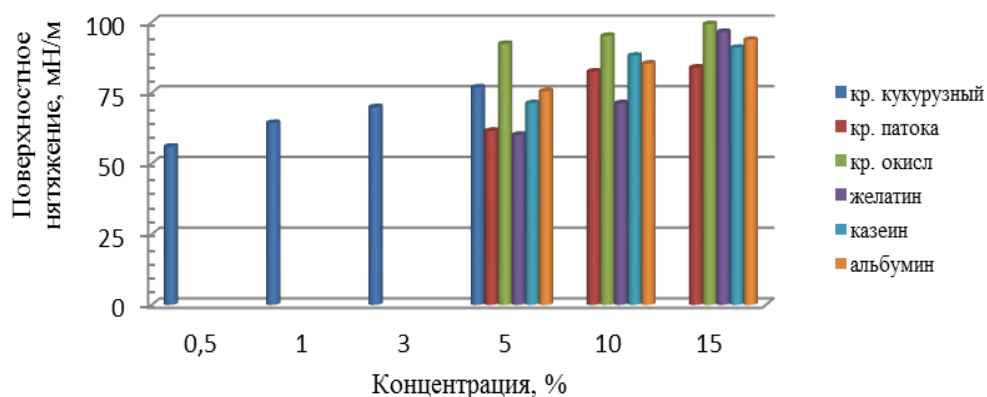


Рисунок 2 – Поверхностное натяжение модифицирующих добавок

Из полученных результатов следует, что при получении топливных гранул кукурузный крахмал может быть использован концентрацией до 5%. При больших концентрациях поверхностное натяжение значительно увеличивается и этот клей не может быть равномерно распределен по поверхности древесных частиц. Остальные исследуемые модифицирующие добавки могут быть использованы с концентрацией до 15%.

Результаты определения влияния модификации древесины на



предел прочности при сжатии пеллет и предел прочности при изгибе пеллет представлены на рисунке 3 и рисунке 4 соответственно.

Из рисунков 3 и 4 видно, что при обработке древесины альбумином и желатином с расходом 0,5% достигаются лучшие показатели механической прочности и сопротивления пеллет сжатию. При этом предел прочности при сжатии увеличивается с 6,59 МПа до 9,10 МПа и 11,41 МПа, т.е. на 73% и 47% соответственно; предел прочности при изгибе с 4,85 МПа до 9,53 МПа и 9,48 МПа соответственно.

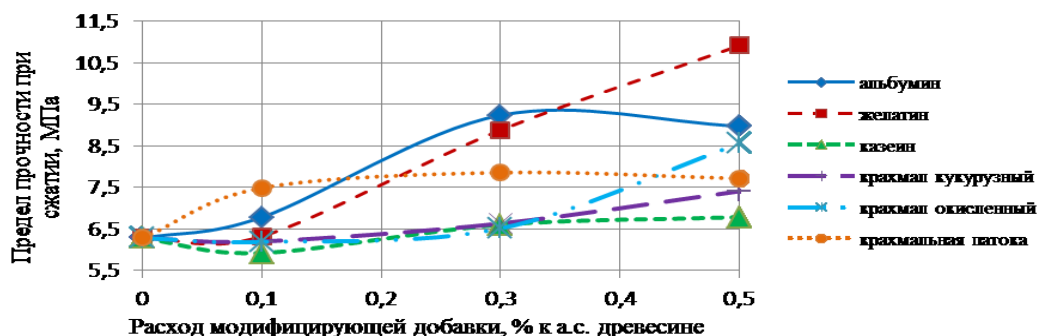


Рисунок 3 – Влияние модификации древесины на предел прочности при сжатии пеллет

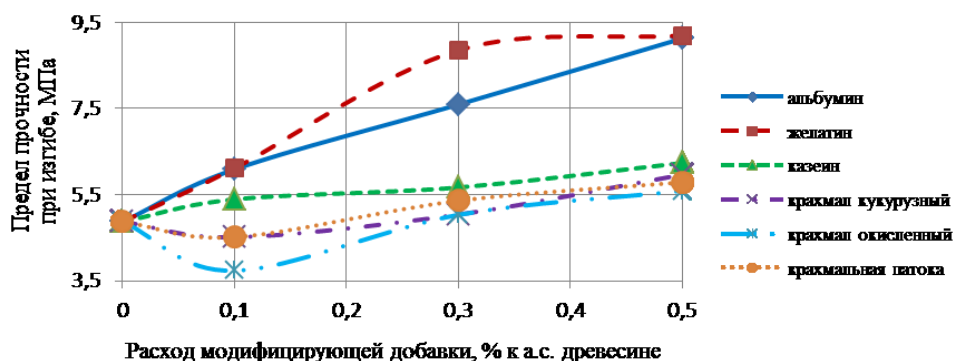


Рисунок 4 – Влияние расхода модификатора на предел прочности при изгибе пеллет

Исходя из результатов проведенных исследований, к внедрению в производство пеллет рекомендовано в качестве упрочняющей добавки применение альбумина с расходом 0,5% к а.с. древесине. При высокой эффективности упрочнения он имеет относительно невысокую стоимость.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Гранулы древесные топливные. Общие технические условия: СТБ 202-2010. Введ. 01.0.2010 – Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь, Минск, 2010. – 20 с.

УДК 542.951.1:547.462.3

Студ. И. И. Ганич

Науч. рук. доц. В. Л. Флейшер

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АМИДОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ**

В настоящее время широкое развитие получили различные направления синтеза поверхностно-активных веществ из продуктов переработки растительных масел, преимуществом которых является биоразлагаемость, доступность и безвредность. В качестве пенообразователей и стабилизаторов пен широко используют амиды жирных кислот пальмового, пальмоядрового и кокосового масел, в частности моно- и диэтаноламида. Также амиды жирных кислот являются предшественниками ряда анионных, катионных и амфотерных ПАВ.

Процесс получения амидов заключается во взаимодействии триглицеридов, жирных кислот или эфиров жирных кислот с аминами. В качестве побочных продуктов могут образовываться продукты ацилирования аминов жирными кислотами, а также продукты циклизации. Подобные процессы протекают с использованием основного катализа. В качестве катализаторов используются алкоголяты натрия, гидроксид натрия и др. Анализ использования различных катализаторов показал, что природа последних практически не влияет на время протекания и выход продуктов реакции.

Многие литературные данные свидетельствуют об использовании избытка амина, в то же время мониторинг соотношений количеств реагентов указывает, что увеличение количества амина не приводит к существенному сокращению времени реакции и увеличению выхода реакции, более того возникает необходимость в удалении и регенерации амина, что является трудоемкой и энергозатратной операцией.

Для синтеза амидов жирных кислот кокосового и рапсового масел использовали: диэтаноламин (ТУ 6-09-2652-91), диэтилентриамин ДЭТА (ТУ 6-02-914-86), моноэтаноламин (ТУ 6-09-2447-91), кокосовое масло рафинированное дезодорированное (ГОСТ 10766-64), рапсовое масло рафинированное дезодорированное (ГОСТ Р 53457-2009).

В стеклянный реактор, оснащенный мешалкой, патрубком для отвода воды, загружали рафинированное дезодорированное кокосовое либо рапсовое масла, моно-, диэтаноламин или диэтилентриамин, нагревали до масляной бани до 100°C, добавляли катализатор – NaOH. Реакционную смесь медленно нагревали до 120°C (для моноэтаноламина и диэтилентриамин) или до 150°C (для диэтаноламина). Реакцию проводили в течение 3 ч.

После завершения реакции систему охлаждали, полученные амиды извлекали для последующего исследования.

На основании анализа свойств амидов жирных кислот кокосового и рапсового масел можно выделить диэтаноламиды, которые лучше растворимы в воде и спирте, имеют допустимые значения показателя рН. Также необходимо учитывать то, что чаще всего в производстве косметической продукции используют именно диэтаноламиды жирных кислот тропических масел (в частности кокосового). Для диэтаноламидов кокосового и рапсового масел мы изменили параметры синтеза: температуру и продолжительность процесса и определили некоторые показатели. Результаты представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Определение свойств диэтаноламидов**

Диэтанол-амиды жирных кислот	Параметры синтеза (температура, продолжительность)	рН 1%-ого раствора	Аминовое число, мг HCl/г	Содержание свободных аминов, %	Цветное число, мг I <sub>2</sub> /100 г
Кокосового масла	150°C, 3ч	8,90	7,52	2,17	4
	140°C, 4 ч	9,00	5,35	1,54	7
	130°C, 5 ч	8,90	6,72	1,93	4
Рапсового масла	150°C, 3ч	9,47	9,86	2,84	35
	140°C, 4 ч	9,35	7,95	2,28	37
	130°C, 5 ч	9,47	11,21	3,23	14

Как видно из таблицы 1, с уменьшением температуры на 10°C и с увеличением продолжительности синтеза при этом на 1 ч наблюдается скачкообразное изменение всех свойств: рН увеличивается, затем уменьшается, аминовое число и содержание свободных аминов уменьшаются, затем растут, цветное число незначительно увеличивается, затем уменьшается. Для рапсового масла наиболее заметно изменение цветного числа, т. е. оптимизация параметров синтеза способствует заметному уменьшению вклада окислительных процессов при получении амидов.

Аминовое число и содержание свободных аминов в амидах жирных кислот кокосового и рапсового масел представлены в таблице 2. Содержание свободных аминов выше для диэтилентриамидов жирных кислот кокосового и рапсового масел, что свидетельствует о том, что для их синтеза необходимо оптимизировать параметры процесса.

Для амидов жирных кислот кокосового масла аминовое число и содержание свободных аминов ниже, чем для амидов жирных кислот рапсового масла.

Для приготовления геля для душа в соответствии с рецептурой, использовали диэтаноламиды жирных кислот кокосового и рапсового масел, полученные в результате синтеза при температуре 140°C и продолжительности 4 ч.

**Таблица 2 – Содержание свободных аминов и аминовое число амидов**

**жирных кислот кокосового и рапсового масел**

Показатель	Моноэтаноламиды	Диэтаноламиды	Диэтилен-триамиды	Моноэтаноламиды	Диэтаноламиды	Диэтилен-триамиды
	жирных кислот кокосового масла			жирных кислот рапсового масла		
Аминовое число, мг HCl/г	7,19	7,52	80,25	16,78	9,86	105,17
Содержание свободных аминов, %	1,20	2,17	22,70	2,80	2,84	29,68

Результаты определения пенообразующей способности, устойчивости и плотности пены приведены в таблице 3.

**Таблица 3 – Характеристики пенообразующих свойств геля для душа**

Композиция, в которой в качестве со-ПАВ используют диэтаноламиды жирных кислот	Пенное число, мм	Устойчивость пены, %	Плотность пены, г/см <sup>3</sup>
кокосового масла	145	96,55	0,069
рапсового масла	147	96,23	0,065

Оптимальными параметрами считаются: стабильность (устойчивость) пены 80–90% в течение 20–30 мин и плотность пены 7–10 г/л. Оба образца соответствуют требованиям, что доказывает возможность их использования в пеномоющих композициях в качестве со-ПАВ.

Таким образом, мы доказали, что наряду с диэтаноламидами жирных кислот кокосового масла в средствах для принятия душа можно использовать диэтаноламиды жирных кислот рапсового масла, синтезированные по представленной методике, при этом свойства композиции не ухудшаются и соответствуют оптимальным.

УДК 665.58(07)

Студ. М.В. Сеница

Науч. рук.: проф. Т.В. Соловьева; асп. А.Н. Александрова  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОЛЬХИ НА СВОЙСТВА ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ**

Лиственная древесина – полноценное сырье для получения древесной массы. Наиболее часто применяемые породы – береза и осина. На кафедре ХПД УО БГТУ были проведены исследования, в ходе которых изучили влияние древесины ольхи на свойства термомеханической массы (ТММ).

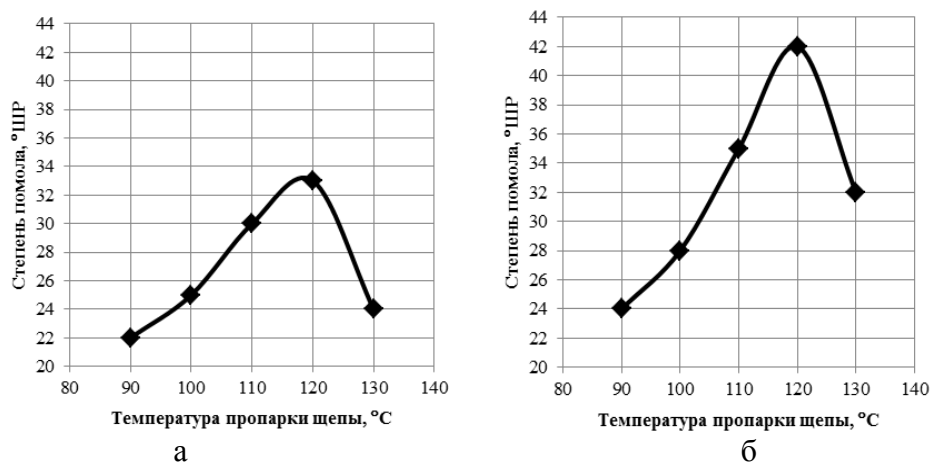
Основной проблемой использования ольхи серой в производстве ТММ является ее различие в микроскопическом строении по сравнению с хвойными породами. Также огромную роль играет химический состав. Большое содержание пентозанов в древесине ольхи приводит к ее окислению на воздухе, что сказывается на изменении окраски на красновато-бурую, которая затрудняет получение высококачественных видов бумаги и картона. Наиболее весомым недостатком древесины ольхи можно считать толстостенные волокна либриформа, которые затрудняют размол и, следовательно, получение высококачественной волокнистой массы [1, 2].

Вышеперечисленные недостатки можно устранить путем увеличения температуры и продолжительности пропарки щепы; проблему окраски ольхи – путем отбелики волокнистой массы. Также повышения качества полученной механической массы можно добиться увеличением скорости вращения размольного оборудования.

В лабораторных условиях получали древесную массу путем пропарки щепы с последующим двухступенчатым размолом, а также с добавлением химикатов для отбелики между двумя ступенями размола. Предварительную пропарку щепы проводили в автоклаве в течение 1 часа с варьированием температуры от 80 до 130°C с интервалом 10°, куда помещали 100 г а.с.д. и 1 л воды. Пропаренную щепу размалывали на центробежном размалывающем аппарате (ЦРА) в течение 90 мин при 120 об/мин. Предварительно проведенные исследования показали, что температура пропарки щепы влияет незначительно на такие показатели массы после первой ступени размола, как степень помола, скорость обезвоживания и средневзвешенную длину волокна.

На втором этапе исследования массу делили на две части, одну из которых подвергали отбелике. При этом в массу добавляли химикаты (силикат натрия, гидроксид натрия, ДТПА, перекись водорода) в определенной последовательности и соотношении к полученной массе. Обработанную химикатами массу выдерживали на водяной бане при

температуре 65–75°C в течение 1 часа. Вторую ступень размола проводили на ЛКР1 с возможностью замера затраченной на размол энергии при 2000 об/мин в течение 5–15 мин, зазор между дисками гарнитуры составлял 0,8 мм. На рисунке 1 изображены графические зависимости влияния температуры пропарки щепы на степень помола небеленой и беленой волокнистой массы.



**Рисунок 1 – Влияние температуры пропарки щепы на степень помола а) небеленой и б) беленой волокнистой массы**

Из рисунка 1 видно, что как для небеленой, так и для беленой волокнистой массы с увеличением температуры пропарки щепы до 120°C наблюдается увеличение степени помола за счет улучшения разволокнения массы. После этой температуры наблюдается резкий спад степени помола, который обусловлен тем, что при дальнейшем увеличении температуры выше 120°C из-за частичного гидролиза гемицеллюлоз происходит интенсивное расщепление волокон. Вследствие этого происходит увеличение доли мелочи, которая при определении степени помола массы уходит через сетку прибора СР-2, тем самым уменьшая значение показателя степени помола. Таким образом, при производстве ТММ из древесины ольхи пропарку щепы следует вести при температуре не выше 120°C. Из полученной массы изготавливали образцы бумаги на листоотливной машине системы «Rapid-Ketten». У образцов бумаги определяли такие показатели, как сопротивление раздиранию, воздухопроницаемость, капиллярная впитываемость, разрывная длина, белизна и непрозрачность. Оптические и физико-механические показатели образцов бумаги из небеленой и беленой термомеханической массы представлены в таблице 1. Как видно из таблицы 1, бумага из беленой массы превосходит бумагу из небеленой по оптическим и физико-механическим показателям. Толщина бумаги из беленой массы значительно меньше, чем из небеленой, так как волокна данной массы более гибкие и тонкие, что способствует более плотному формированию листа.

Таблица 1 – Оптические и физико-механические свойства бумаги

Показатели	Образцы бумаги из массы	
	небеленой	беленой
Масса 1 м <sup>2</sup> , г	252	141
Толщина, мкм	1033	294
Непрозрачность по ISO, %	99,4	99,2
Белизна по ISO, %	19,9	46,6
Сопротивление раздиранию, Н	4	10
Капиллярная впитываемость, мм	114	57
Разрывная длина, м	–	1990
Усилие на разрыв, Н	–	28,2

Повышение степени отбелки составило 26,6%. Сопротивление раздиранию у бумаги из небеленой массы в 2,5 раза меньше, чем из беленой. Показатель разрывной длины и усилие на разрыв у образцов бумаги из небеленой массы определить не удалось, так как образцы бумаги, полученные из массы грубого помола, не обладали достаточной прочностью. На вторую ступень размол беленой термомеханической массы затрачивается более чем в 2 раза меньше энергии, чем на размол небеленой термомеханической массы.

Результаты проведенного эксперимента позволяют рекомендовать использование беленой термомеханической массы из древесины ольхи для получения упаковочных видов бумаги.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Соловьева, Т.В. Технология древесной массы их щепы / Т. В. Соловьева, В. Э. Шульга. – Минск: БГТУ, 2008. - 136 с.

2 Осипов, П. С. Технология целлюлозно-бумажного производства: в 3 т. / редкол.: П.С. Осипов (гл. ред.) [и др.]. – СПб.: Политехника, 2004. –Т. 1: Сырье и производство полуфабрикатов. Ч. 3. Производство полуфабрикатов / С. С. Пузырев [и др.]. – 2004. – 316 с.

УДК 665.58(07)

Студ. А.И. Ладутько,

Науч. рук.: проф. Т.В.Соловьева; асп. Е. К. Тимофеева  
(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРЕВЕСИНЫ БЕРЕЗЫ НА СВОЙСТВА БЕЛЕННОЙ ХИМИКО-ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ

Термомеханическая (ТММ) и химико-термомеханическая масса (ХТММ) относятся к волокнистым полуфабрикатам высокого выхода (85–92%). ТММ и ХТММ используются как волокнистый полуфабрикат в композиции широкого ассортимента бумажной и картонной продукции и служит частичной или полной заменой целлюлозы в этих видах продукции при сохранении их высоких показателей ка-

чества. Установлено, что по основным свойствам беленая ХТММ (БХТММ) сравнима с белой целлюлозой, вырабатываемой из аналогичных видов древесины. В связи с уменьшением запасов хвойной древесины и все большей труднодоступностью и удаленностью мест промышленных рубок леса от перерабатывающих его предприятий целлюлозно-бумажной промышленности возрастает интерес к более доступной и дешевой лиственной древесине, такой как древесина березы, осины, ольхи.

Из лиственных пород береза является наиболее целесообразной для применения при получении БХТММ. Ее запасы в РБ значительно превышают запасы древесины лиственных пород; береза имеет высокую плотность, следовательно расход древесины в расчете на тонну волокнистого полуфабриката будет на 20–25% ниже по сравнению с хвойными породами. Также березовые древостои меньше поражены дереворазрушающими грибами. Березовая древесина состоит из более длинных волокон, чем другие лиственные породы, она содержит небольшое количество клеток сердцевинных лучей, а волокна имеют относительно тонкие стенки, что обеспечивает легкую ее химическую модификацию, а получаемая масса обладает достаточно высокими показателями механической прочности. Поэтому целесообразно исследовать древесину березы как основной компонент при получении химико-термомеханической массы.

На кафедре ХПД УО БГТУ были проведены исследования, в ходе которых получали небеленую термомеханическую и беленую химико-термомеханическую массу (ТММ и БХТММ) из древесины березы. Процесс включал пропарку щепы, получение массы на первой ступени размола, ее отбелку и получение массы на второй ступени размола после отбелки. В ходе эксперимента использовали автоклав, куда помещали древесную щепу в количестве 100 г и 1 л воды. Щепка нагревалась при заданной температуре в течение 60 мин. Температура нагрева варьировалась от 80 до 120 °С с интервалом 10°С. Полученную щепу размалывали на центробежном размалывающем аппарате в течение 90 мин при 120 об/мин. Характеристики массы после первой ступени помола представлены в таблице 1.

**Таблица 1– Показатели качества массы после первой ступени размола**

Температура пропарки массы, °С	Степень помола, °ШР	Скорость обезвоживания массы, мл/сек	Средневзвешенная длина волокна, дг
80	11	157	15,4
90	14	195	16,0
100	9	211	15,0
110	7	233	15,3
120	9	250	18,7



Как видно из таблицы 1, температура пропарки массы при получении ее на первой ступени размола аномально отразилась на исследованных показателях, что указывает на допущенную нами ошибку в режиме отбелики.

Далее полученную массу делили на две части, одну из которых отбеливали пероксидом водорода в щелочной среде. Стадию отбелики проводили при концентрации массы 30%. После добавления химикатов в следующем порядке:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , ДТПА,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ; массу выдерживали на водяной бане при температуре 65–75<sup>0</sup>С в течение 60 мин.

Вторая ступень размола проводилась на лабораторном комплексе размола (ЛКР1) при 2000 об/мин, зазор между дисками гарнитуры составлял 0,8 мм, в течение 2–5 мин. Показатели массы после второй ступени помола представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Показатель степени помола массы после второй ступени размола и энергия на ее размол**

Показатели массы	Температура пропарки щепы, °С									
	небеленая масса					беленая массы				
	80	90	100	110	120	80	90	100	110	120
Удельный расход энергии на размол, Вт/100 г древесины	58	9	21	21	25	24	8	8	9	20
Степень помола, °ШР	45	54	59	64	49	50	57	60	65	54

Как видно из таблицы 2, увеличение температуры пропарки щепы до 110<sup>0</sup>С приводит к увеличению степени помола за счет улучшения разволокнения массы, а после этой температуры идет резкий спад степени помола, который обусловлен тем, что при дальнейшем увеличении температуры из-за частичного гидролиза гемицеллюлоз происходит интенсивное расщепление волокон, вследствие этого происходит увеличение мелкой фракции, которая при определении степени помола массы уходит через сетку, уменьшая значение. Также БХТММ размалывается до одинаковой с небеленой массой степени помола за меньшее время, что экономит энергию, затрачиваемую на размол почти в 2 раза.

Из термомеханической массы получили образцы бумаги на листоотливной машине системы «Rapid-Ketten». Образцы испытали на оптические и физико-механические свойства, данные представлены в таблице 3.

Как видно из таблицы 3, бумага, полученная из беленой массы превосходит бумагу из небеленой массы по оптическим и физико-механическим свойствам. Толщина бумаги из беленой массы меньше, чем из небеленой, так как волокна данной массы более тонкие и гибкие, что приводит к более плотному формированию листа. Степень белизны массы возросла на 23,6%.

Таблица 3 – Оптические и физико-механические свойства бумаги

Показатели	Образцы бумаги из	
	небеленой массы	беленой массы
Масса 1 м <sup>2</sup>	157	120
Толщина, мкм	447	238
Координаты цветности:		
X, x	58,0; 0,4778	90,3; 0,4674
Y, y	49,7; 0,4097	80,5; 0,4169
Z, z	13,6; 0,1127	22,3; 0,1156
Непрозрачность по ISO, %	99,2	93,97
Белизна по ISO, %	39,8	63,4
Сопротивление раздиранию, Н	2	6
Капиллярная впитываемость, мм	117	64
Разрывная длина, м	–	1330
Усилие на разрыв, Н	–	23,6

Сопротивление раздиранию у бумаги из беленой массы в 3 раза больше, чем из небеленой. Показатель разрывной длины и усилие на разрыв у образцов бумаги из небеленой массы определить было невозможно, ввиду ее малой прочности. Бумага из беленой массы имела удовлетворительную прочность, достаточную для того, чтобы рекомендовать БХТММ из древесины березы для использования в производстве упаковочных видов бумаги.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Дехгани, Ф. М. Беленая химико-термомеханическая масса (ХТММ) из березовой древесины: дис. Фирузабада Мохаммадреза-Дехгани к. т. н.:12.03.2004 / Ф. М. Дехгани. – Москва, 2004. – 103 с.

УДК 665.58(07)

Студ. А.А. Кудревич

Науч. рук. проф. Т.В. Соловьева,

мл. науч. сотр. П.И. Письменский

(кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДРЕВЕСИНЫ ОСИНЫ НА СВОЙСТВА ХИМИКО-ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКОЙ МАССЫ**

Одним из наиболее распространенных видов древесной массы из щепы является химико-термомеханическая масса (ХТММ), получаемая из древесины хвойных и лиственных пород, которая широко используется в композиции различных видов бумаги и картона. Выход ХТММ из древесины составляет 85–92%. Повсеместное использование балансовой древесины хвойных пород, а именно ели, привело к возникновению ее дефицита. В связи с этим замена части дефицитной и дорогой древесины ели на сравнительно дешевую древесину осины является актуальным. Запасы древесины осины в Республике Беларусь довольно велики – более 150 млн. м<sup>3</sup>, что составляет около 30% от всей

лиственной древесины. Она отличается светлой окраской, мягкостью и низкой плотностью по сравнению с другими лиственными породами, что позволит затрачивать меньшее количество энергетических ресурсов при получении щепы. Использование древесины осины в качестве сырья для получения ХТММ, может позволить повысить печатные свойства бумаги и снизить ее себестоимость, за счет сокращения расхода энергии, затрачиваемой на размол.

При размоле щепы без предварительной обработки химикатами волокнистые элементы древесины претерпевают значительное укорочение, при этом образуется большое количество мелковолокнутой фракции. В тоже время древесина осины содержит в своем составе большое количество гемицеллюлоз, которые обладают высокой реакционной способностью, активация которых может повысить физико-механические показатели качества бумаги и картона. Также использование древесины осины в композиции химико-термомеханической массы может позволить снизить расходы химических реактивов, используемых в технологическом процессе, в связи с тем, что она относится к рассеяннососудистым породам и обладает высокой паро- и водопроницаемостью.

На кафедре ХПД проведены исследования, в ходе которых изучали влияние химической обработки древесной массы отбеливающими реагентами между ступенями размола на свойства химико-термомеханической массы, а также влияние отбеливания на показатели качества получаемой бумаги. В лабораторных условиях древесную массу получали путем пропарки щепы с последующим двухступенчатым размолем, а также с добавлением химикатов для отбеливания между ступенями размола.

Для получения древесной массы использовали щепу из древесины осины. Предварительную пропарку проводили в автоклаве в течение 1 часа, куда помещали 100 г. а. с. д. при гидромодуле равном 10. Пропаренную щепу размалывали на центробежном размалывающем аппарате (мельница Йокро) в течение 90 минут при 150 об/мин.

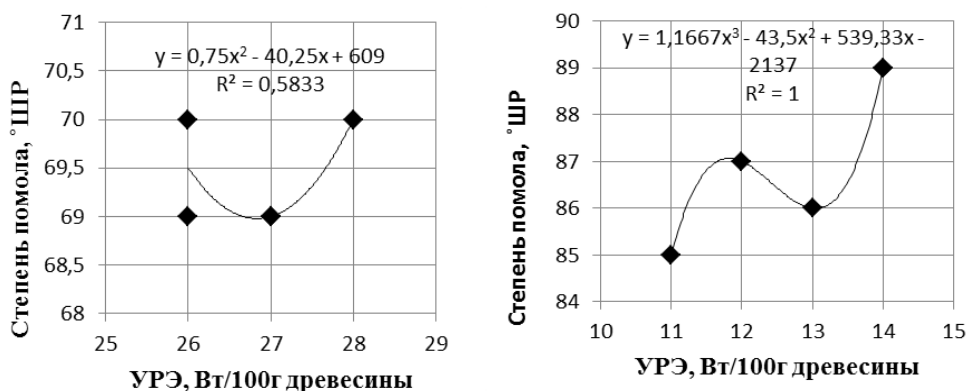
Полученную массу подвергали отбеливанию пероксидом водорода в щелочной среде. Стадию отбеливания проводили при концентрации массы около 30%. Дозирование отбеливающих химикатов проводили в следующем порядке:  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ , ДТПА,  $\text{H}_2\text{O}_2$ . После этого массу выдерживали на водяной бане при температуре 65–75°C в течение 60 минут. Вторая ступень размола проводилась на лабораторном размольном комплекте (ЛКР-1) при 2000 об/мин зазором между дисками размалывающей гарнитуры составлял 0,8 мм. В таблице 1 представлены удельные расходы энергии на размол и показатели степени помола беленой и небеленой массы после второй ступени размола.

**Таблица 1 – Показатель степени помола массы после второй ступени размол и удельный расход энергии на ее размол**

Масса	Небеленая					Беленая				
УРЭ, Вт/100 г древесины	26	27	28	26	27	14	11	12	13	14
СП, °ШР	70	69	70	69	69	89	85	87	86	89

Как видно из таблицы 1, проведение отбелки массы между ступенями размол привело к существенному снижению удельного расхода энергии, затраченной на размол. При этом достигаемая степень помола массы была значительно выше во всем температурном диапазоне и составила 85–89°ШР.

Влияние удельного расхода энергии на степень помола волокнистой массы из древесины осины после второй ступени размол отражены на графиках 1 и 2, из которых видно, что увеличение УРЭ приводит к возрастанию степени помола. При этом для достижения степени помола массы 70°ШР, УРЭ составит около 7 Вт/100 г древесины.



1 – небеленая масса; 2 – беленая масса

**Рисунок 1 – Влияние УРЭ на степень помола ХТММ после второй ступени размол**

Из полученной массы изготовили образцы бумаги на листоотливном аппарате системы «Rapid-Ketten». Затем определяли их физико-механические и оптические свойства, которые отражены в таблице 2.

**Таблица 2 – Физико-механические и оптические свойства образцов бумаги, полученной из беленой и небеленой ТММ древесины осины**

Показатель	Беленая ТММ	Небеленая ТММ
Толщина, мкм	360	730
Сопротивление раздиранию, Н	12	5
Капиллярная впитываемость, мм	68	43
Разрывная длина, км	1,54	-
Усилие при разрыве, Н	39,1	-
Белизна по ISO, %	40,5	28,18
Непрозрачность по ISO, %	99	100

Как видно из таблицы 2, толщина у бумаги из небеленой древесной массы больше, чем из беленой, так как она обладает большей пористостью и хрупкостью. А у бумаги из беленой массы более плотное формирование, так как ее волокна более тонкие и гибкие. Образцы бумаги из небеленой массы из-за своей непрочности не удалось испытать на разрывную длину и усилие при разрыве. За счет обработки древесной массы химикатами при отбелке прочность бумаги повышается, поэтому сопротивление раздиранию у бумаги из беленой массы в 2,4 раза выше. Масса из древесины осины отбелилась на 12,3%.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Пестова, Н. Ф. Производство древесной массы: учеб. пособие / Н. Ф. Пестова. – Сыктывкар: СЛИ, 2013. – 101 с.

УДК 678.028.2

Студ. А. А. Машкина, М. В. Кравчук  
Науч. рук. проф. О. В. Карманова  
(кафедра химии и химической технологии  
органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ ВУЛКАНИЗАЦИИ ДИЕНОВЫХ КАУЧУКОВ В ПРИСУТСТВИИ КОМПОЗИЦИОННЫХ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ**

Серная вулканизация в присутствии ускорителей и активаторов характеризуется протеканием рядом последовательных и параллельных реакций. Уже при изготовлении резиновых смесей сера, ускорители и жирная кислота сорбируются на поверхности активатора вулканизации (оксида цинка) или наполнителя [1]. В результате таких реакций возникают комплексы активаторов вулканизации, постепенно диспергирующиеся в массе каучука, на поверхности дисперсных частиц которых происходит образование пространственной сетки вулканизата. Поэтому для достижения требуемой продолжительности и степени вулканизации необходимо наличие в резиновой смеси достаточного количества твердых частиц – зародышей комплексов, способных вступать в эффективное взаимодействие [2].

В качестве объектов исследования использовали различные активаторы вулканизации, которые включали оксид цинка, стеариновую кислоту, наполнитель из ряда бентонит, шунгит, тонкодисперсная микроцеллюлоза, основная роль которых заключалась в обеспечении удобной выпускной формы. Эталонные образцы резиновых смесей и вулканизатов слдержали оксид цинка (5 мас. ч.) и стеариновую кислоту (2 мас.ч.). Для сравнения в качестве

наполнителя использовали вторичные тонкодисперсные порошки - отработанные сорбенты масложирового производства на основе бентонита, микроцеллюлозы, активированного бентонита марки Tonsil. Принципиальный состав композиционных активаторов вулканизации следующий: 20 % оксида цинка, 40 % стеариновой кислоты, 40 % наполнителей.

Опытные активаторы вулканизации были испытаны в стандартной резиновой смеси на основе каучука СКС-30 АРК. При изготовлении композиций отмечено улучшение их обрабатываемости при использовании опытных активаторов вулканизации, особенно продуктов на основе микроцеллюлозы и бентонита. Анализ технологических и вулканизационных свойств резиновых смесей и вулканизатов показал, что тип наполнителя мало влияет на вязкость резиновых смесей, которая лежит в пределах 63-70 усл. ед., но прочностные показатели опытных образцов превосходят таковые эталона. Исключение составляет образец с активатором вулканизации, содержащим в качестве наполнителя вторичную целлюлозу. Высокое относительное удлинение у данного образца указывает на недовулканизацию этой резины данного шифра.

Лучшим комплексом упруго-прочностных показателей, оцененным по условной прочности при растяжении, относительному и остаточному удлинению образцов характеризовались вулканизаты с композиционными активаторами вулканизации, содержащими в качестве наполнителей микроцеллюлозу и бентонит.

Известно [3], что применение ультразвука помогает интенсифицировать технологические процессы обработки порошковых материалов и ускоряет протекание физико-химических процессов, повышая активность компонентов. В наших исследованиях ультразвуковая обработка активаторов вулканизации проводилась непосредственно в ходе их получения. При сопоставлении прочностных показателей резин, содержащих активаторы вулканизации с различными наполнителями и обработанных ультразвуком образцов выявлено, что УЗ-обработка в общем ухудшает или не изменяет прочностные показатели. Учитывая, что прочностные свойства резин зависят от эффективности протекания процессов образования пространственной сетки за счет гетерогенной реакции структурирования на поверхности оксида цинка, можно предположить, что в данном случае ухудшение прочностных показателей связано с переходом реакции от гетерогенного к гомогенному типу за счет уменьшения количества активных центров вулканизации.

ЛИТЕРАТУРА

1 Донцов, А. А. О механизме образования вулканизационных структур при серной вулканизации [Текст] / А. А. Донцов // Высокомолекулярные соединения, 1973. – Т 15 А, № 7. – С. 1545–1551.

2 Heideman, G. Zinc Loaded Clay as Activator in Sulfur Vulcanization: A New Route for Zinc Oxide [Текст] / / G. Heideman, J.W.M. Noordermeer, R.N. Datta, B. van Baarle // Rubber Chem. Technol. – 2004. – № 77. – P. 336–342.

3 Хасанов, О.Л. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие [Текст] / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.

УДК 678.029

Студ. Д. Н. Гусев, Т. С. Мохов, Н. С. Рахманов

Науч. рук. доц. В. А. Седых

(кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

**ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРИРОДЫ ЛИТЬЕВОГО ТЕРМОПЛАСТА  
ПО ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИМ ПОКАЗАТЕЛЯМ**

В настоящее время большинство предприятий Евросоюза изготавливают эластичные амортизаторы литьевым методом следующим образом. Гранулы полимера одного состава смешивают с гранулами суперконцентрата наполнителя другого состава в цилиндре литьевой машины и отливают требуемое изделие. Состав компонентов, как правило, не разглашается.

Цель данной работы – распознавание природы первого и второго компонентов по комплексу физико-механических показателей и их импортозамещение.

Пирометрические испытания гранул исследуемого полимера показали, что мы имеем дело с термопластом, содержащим непредельные связи.

Исследование реологии расплавов с помощью ИИРТ-5М выявило низкую температурную границу вязкотекучего состояния. Показатель текучести расплава (ПТР) при 170°C (49Н) составил 5,0 г/10 мин.

Гидростатическим методом установили, что плотность полимера составляет 1,16 г/см<sup>3</sup>.

Высокая текучесть расплава при температуре 170°C и установленный уровень плотности полимера могут быть характерны, например, для пластиката ПВХ.

При повторном сжигании полимера с медной проволокой пламя не окрашивалось в зеленый цвет. Следовательно, мы имеем дело не с хлорсодержащим полимером.

С целью уточнения данного предположения, исследовалось поведение гранул полимера в различных растворителях.

Установлено, что гранулы полимера полностью растворяются (20°C, 24ч) в диметилформамиде и в циклогексаноне, а также набухают в толуоле и концентрированной муравьиной кислоте.

Согласно литературным данным [1] в циклогексаноне растворяется ПВХ, а в диметилформамиде - полиуретаны.

Следующий этап работы заключался в определении ИК-спектров полимерных гранул первого компонента. Согласно полученным ИК-спектрам, с вероятностью 77-82% исследуемый полимер представлял собой полиуретан с добавками [2].

С целью более точной идентификации природы полимера гранулы распрессовывали в пластины и определяли его физико-механические показатели (таблица).

Обнаружены не характерные для полиуретана показатели - низкая твердость по Шору А, высокая истираемость и низкие прочностные показатели.

**Таблица – Физико-механические показатели исследуемого распрессованного полимера**

Показатели	Значение
Твердость, по Шору А, ус. ед.	52-53
Прочность при разрыве, МПа	0,7-1,3
Относительное удлинение при разрыве,%	848-852
Относительное остаточное удлинение после разрыва,%	59
Прочность при раздире, кН/м	3,0-3,1
Истираемость, м <sup>3</sup> /Вт	286

Продолжительная экстракция низкомолекулярных добавок из образцов полимера гранул позволила получить полимер с большей твердостью и меньшей истираемостью, соответствующими полиуретану.

Содержание золы в конечном изделии составило 85% масс. Если принять возможное содержание наполнителя в суперконцентрате равным 90 % масс, то соотношение исходных компонентов составит 1:8-9. Данное соотношение является экономичным.

Таким образом, с большей степенью вероятности исследуемый полимер гранул первого компонента представлял собой пластифицированный литьевой полиуретан, разбавленный низкомолекулярной добавкой, который в процессе переработки смешивался с гранулами суперконцентрата наполнителя.



Импортозамещение полиуретановых гранул производства Евросоюза марками стран СНГ проблематично по причине узкого ассортимента марок модифицированного полиуретана.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Макаров, В. Г. Промышленные термопласты: Справочник / В. Г. Макаров. – М.: АНО «Издательство «Химия», «Издательство «КолосС», 2003. – 208 с.: ил.

2 Збинден, Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров / Р. Збинден; Под. ред. проф. Л. А. Блюменфельда. М.: Мир, 1966. – 355 с.

УДК 665.775.4

Студ. А. В. Карманов\*, магистрант Р. С. Архипов\*\*

Науч.рук. доц. М. С. Щербакова\*\*

(\*кафедра проектирования зданий и сооружений, ВГАСУ;

\*\*кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

#### **ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КРОВЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Рулонные кровельные и гидроизоляционные материалы находят широкое применение в промышленном и гражданском строительстве [1]. Наиболее распространенными материалами для производства кровельных и гидроизоляционных работ являются нефтяные битумы. Однако такие материалы имеют ряд широко известных недостатков. Одним из способов улучшения качества вяжущих является их модификация полимерами. Полученные таким образом полимербитумные композиции обладают эластичностью, повышенной температурой размягчения, пониженной температурой хрупкости, лучшими прочностными характеристиками [1]. Современные гидроизоляционные материалы на основе полимербитумных композиций позволяют расширить температурный интервал работоспособности за счет повышения тепло- и морозостойкости и, таким образом, обеспечить более высокую надежность и долговечность конструкций. Однако при введении в состав кровельных материалов полимерных добавок увеличивается стоимость полимербитумных композиций, в связи с чем представляется актуальным использование отходов каучуков в данных материалах при условии обеспечения требуемых эксплуатационных показателей.

По данным предварительных исследований установлено, что наиболее технологичными добавками к битуму являются дивинилстирольные термоэластопласты, например ДСТ-30Р, которые при нагревании расплавляются в горячем битуме и при перемешивании быстро

образуют гомогенную смесь. Для придания атмосферостойкости композициям применяли этиленпропиленовый каучук СКЭПТ-50 и полиэтилен (ПЭ). В качестве пластификаторов использовали битум марки Б 60/90, масло ПН-6, индустриальное масло в разных дозировках – от 5 до 15 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Совмещение полимеров с пластификатором проводили двумя способами: в одну стадию - в смесителе при температурах 80-100 °С; в две стадии – вначале на вальцах в полимер вводили небольшое количество пластификатора, затем в смесителе завершали гомогенизацию композиций. Технологические свойства полученных композиций оценивали по индексу течения расплава при температурах 100-190 °С.

Нами также исследована возможность использования отходов производства синтетических бутадиен-стирольных (БСК), этиленпропиленовых каучуков (ЭП), некондиционного ДСТ для создания полимербитумных композиций рулонных кровель. При выборе типа сырья для использования в качестве полимерной добавки к битуму учитывали его растворимость в углеводородах, что обуславливает лучшую диспергируемость в битуме с образованием однородной смеси; атмосферостойкость, тепло-, водо- и морозостойкость.

В полученных композициях определяли основные физико-механические показатели битума: глубину проникновения иглы – пенетрацию, характеризующую твердость битума в соответствии с ГОСТ 11501-78, температуру размягчения по методу «Кольцо и шар» согласно ГОСТ 11506-73, температуру хрупкости по ГОСТ 11507-78. Кроме перечисленных выше определяли показатели, характеризующие каучуки и резины: условную прочность при растяжении, относительное удлинение, эластичность по отскоку.

Установлено, что наилучшим комплексом свойств обладают полимербитумные композиции на основе комбинации этиленпропиленового каучука и ДСТ, в том числе при использовании некондиционных полимеров этих марок. На основе анализа экспериментальных данных разработаны оптимальные составы полимерных добавок. Так для полимерной основы рекомендовано соотношение товарного полимера и некондиции 30:70; наиболее подходящим пластификатором является битумное сырье в дозировке 5-7 мас.ч. (в зависимости от полимерной основы). Оптимальное содержание данного модификатора в полимербитумной композиции составило 5 %.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шутилин, Ю.Ф. Справочное пособие по свойствам и применению эластомеров: Монография / Ю.Ф. Шутилин. Воронеж, Воронеж. Гос. Технол. Академия. – 2003 г. – 871 с.

## МОДИФИКАЦИЯ ЛАТЕКСНОГО КОАГУЛЮМА И КОМПОЗИЦИИ НА ЕГО ОСНОВЕ

Поиск путей переработки полимерных отходов для возвращения ценного углеводородного сырья в новый производственный цикл является актуальной задачей. [1-2].

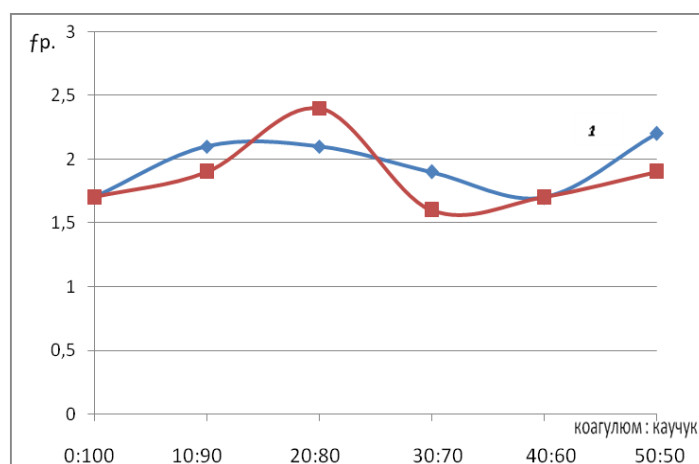
Целью работы являлось получение полимерных композиций на основе латексных коагулюмов путем их модификации.

Установлено, что в процессе вылежки происходит увеличение вязкости по Муни пластифицированных коагулюмов. Лучшей пластифицирующей системой являлась комбинация индустриального масла и масла ПН-6 (таблица 1).

**Таблица 1 - Вязкость по Муни (усл. ед.) коагулюмов после пластификации**

Шифры образцов	Время вылежки, ч.			
	0	24	48	120
И-12А	4	6	6	8
ПБН	2	3	3	5
И-12А:1ПБН=1:1	2	10	12	16
И-12А:ПН-6=1:1	2	16	22	24

На основе пластифицированных коагулюмов были изготовлены полимерные композиции с каучуком СКС-30АРКМ-15 в различных соотношениях (рисунок).



**Рисунок – Зависимости прочности при растяжении композиций от содержания коагулюма: 1 - коагулюм:пластификатор И-12= 160:40; 2 - коагулюм: пластификатор масло ПН-6=160:40**

Вязкость по Муни композиций определяется вязкостью пластифицированных коагулюмов (таблица 2).

**Таблица 2 - Свойства полимерных композиций пластифицированного коагулюма с каучуком СКС-30АРК (20:80)**

Шифры образцов	Потери массы при сушке при 105 °С, %	Зольность, %	Вязкость по Муни, усл.ед.
СКС-И-12А	3,94	3,17	31
СКС-ПБН	4,92	5,51	16
СКС-И-12А:1ПБН=1:1	4,91	3,26	31
СКС-И-12А:ПН-6=1:1	3,67	4,78	35

Изготовлены наполненные резиновые смеси по стандартному рецепту каучука СКС-30 АРКМ-15 на основе полученных полимерных композиций. Анализ вулканизационных, пласто-эластических свойств резиновых смесей и физико-механические показатели вулканизатов показал, что использование опытных композиций в качестве полимерной основы, обуславливает достаточно высокие значения вязкости по Муни и крутящих моментов при испытании на реометре, малое время (около 2 мин) начало вулканизации, что может приводить к ухудшению переработки резиновых смесей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Моисеев, В.В. Синтетические каучуки России и материалы для их производства / В.В. Моисеев, Ю.В. Перина. – Воронеж.: ОАО «Воронежсинтезкаучук», 1999. – 50 с.

2 Забористов, В. Н. Утилизация отходов промышленности синтетического каучука / В. Н. Забористов. - М.: ЦНИИЭнефтехим, 1984. – 73 с.

3 Осошник, И.А. Производство резиновых технических изделий / И.А. Осошник, Ю.Ф. Шутилин, О.В. Карманова. – В.: ВГТА, 2007. – 972 с.

УДК 678.044.7

Магистрант А. Ю. Фатнева, студ. Е. В. Крячкова  
 Науч. рук. доц. О. В. Карманова  
 (кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ВЛИЯНИЕ МИНЕРАЛЬНОГО НОСИТЕЛЯ НА АКТИВНОСТЬ КОМПОЗИЦИОННЫХ АКТИВАТОРОВ ВУЛКАНИЗАЦИИ КАУЧУКОВ**

В настоящее время в шинной и резинотехнической промышленности существует фундаментальная проблема по снижению или исключению оксида цинка из рецептур резиновых смесей. Это связано с высокой токсичностью соединений цинка. Так, Евросоюзом принята международная программа «Ecozinc», направленная на снижение, по крайней мере, в два раза содержания цинка в резиновых и шинных из-

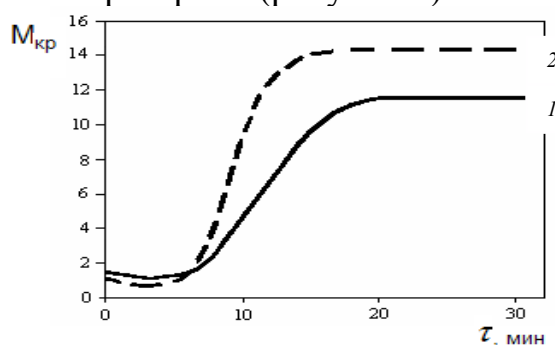
делях. В то же время возрастающие требования к качеству резиновых смесей диктуют необходимость применения в рецептуре резиновых смесей нетрадиционных материалов. В мировой практике для получения резиновых смесей и полуфабрикатов высокого качества в широком ассортименте используют композиционные ингредиенты полифункционального действия, которые открывают новые возможности совершенствования рецептуры и процесса изготовления резиновых смесей. К таким компонентам можно отнести композиционные активаторы вулканизации в виде сплавов оксидов металлов с жирными кислотами [1-2].

В последнее время на практике стараются исключить из резиновых изделий соединения цинка, пагубно влияющих на окружающую среду. Альтернативы цинковым белилам как активаторам вулканизации пока не найдено. Поэтому работы по снижению их содержания в резинах при сохранении свойств изделий актуальны.

Нами изучены свойства резиновых смесей и вулканизатов в присутствии композиционных активаторов вулканизации, которые представляют собой сплав оксида цинка с жирными кислотами и их производными, в том числе полученными из сопутствующих продуктов масложирового производства. Для придания удобной выпускной формы в состав продуктов вводили тонкодисперсные минеральные наполнители - диатомит, бентонит, шунгит (до 50%).

Комплексное изучение активаторов в ряде рецептов подтверждает их активирующее влияние на процесс вулканизации.

Анализ кинетики вулканизации исследуемых образцов показал, что применение активаторов вулканизации в виде сплавов обеспечивает большую скорость вулканизации в главном периоде и широкое плато вулканизации без реверсии (рисунок 1).



1 – оксид цинка (5 мас.ч.) + стеариновая кислота (2 мас.ч.); 2 – композиционный активатор вулканизации на основе бентонита (5 мас.ч.)

**Рисунок 1 – Кинетика вулканизации по данным реометрии, MDR-2000, 155 °С:**

Данные активаторы увеличивают скорость вулканизации, при этом не влияют на скорчинг, улучшают прочность при растяжении и относительное удлинение.

Испытания композиционных активаторов вулканизации в рецептурах РТИ показали улучшение технологических свойств резиновых смесей, стойкости к подвулканизации, высокую скорость вулканизации. Исследуемый продукт обеспечивает получение резин с достаточно высоким уровнем физико-механических свойств.

Таким образом, создание таких продуктов, недорогих и безопасных позволит решить несколько проблем: улучшить качество изделий, упростить технологию изготовления резиновых смесей, улучшить условия труда за счет применения непылящей формы и снизить себестоимость резиновых смесей.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шершнева, В. А. Развитие представлений о роли активаторов серной вулканизации углеводородных эластомеров. Часть 1 / В. А. Шершнева // Каучук и резина. – 2012. – № 1. – С. 31–36.

2 Карманова, О. В. Особенности формирования структуры вулканизатов / О. В. Карманова, В. В. Калмыков // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2006. – Т. 8. – № 2. – С. 112–116.

УДК 678.029

Студ. М. П. Хирная

Науч. рук. доц. В. А. Седых (кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАСТИКАТА ПВХ, ПОЛУЧЕННОГО РОТАЦИОННЫМ ФОРМОВАНИЕМ**

В настоящее время при изготовлении эластичных детских игрушек и медицинских изделий из ПВХ Е широко используется метод ротационного формования пластизолей ПВХ Е (полимерных паст). В качестве основы применяется эмульсионный ПВХ Е, пластифицированный диоктилфталатом, в присутствии термостабилизаторов - стеаратов кальция и эпоксидированного соевого масла. Типовым приемом удешевления пластиката является введение наполнителя, например, мела. При этом изменяются реология пластизолей ПВХ и упруго-прочностные показатели пластиката. В связи с этим актуально удешевление ПВХ пластикатов, введение наполнителей при сохранении технологических и физико-механических показателей изделий.

Целью данной работы является изучение влияния рецептуры пластиката ПВХ и технологии изготовления изделий на их прочностные показатели.

Первый этап работы заключался в оценке влияния природы и содержания термостабилизаторов на упруго-прочностные показатели пластиката отлитого из пластизолей ПВХ. Из пластизоля ПВХ отли-

вали пластины пластика ПВХ при температуре 210°C при различной продолжительности термообработки.

Обнаружено, что присутствие негашеной извести способствовало увеличению прочности пластиков ПВХ при разрыве, раздире при сохранении уровня относительного и остаточного удлинения при разрыве. Следовательно, негашеная известь может быть рекомендована в качестве дополнительного термостабилизатора пластиков ПВХ.

Следует отметить низкий уровень прочностных показателей пластика ПВХ отлитого из пластизоля при температуре 210°C при продолжительности 6-15 минут. Данный режим соответствует режиму ротационного формования изделий из пластизоля. Отсутствие сдвиговых деформаций в пластизоле ПВХ не позволяет частицам полимера полностью раствориться в пластификаторе и набрать требуемых физико-механических показателей.

С целью определения максимальных упруго-прочностных показателей ПВХ композиции образцы пластизоля подвергали сдвигу в интервале скорости от 100-400 с<sup>-1</sup> путем продавливания через капилляр диаметром 1мм после предварительного 12-ти минутного прогрева при температуре 190 °C на реометре SmartRheo-1000 с программным обеспечением «Ceast VIEW 5.94-4D».

В ходе продавливания через капилляр реометра экструдат становится хрупким и, а цвет экструдата ПВХ композиции менялся от светлого к бежевому и темному. Это объяснялось процессами ускоренного термоокислительного старения полимеров.

По результатам данного опыта следует отметить, что уровень прочности всех образцов многократно увеличился при потере относительного удлинения при разрыве. Это объясняется полным растворением частиц ПВХ в пластификаторе при больших скоростях сдвига и, по-видимому, улетучиванием части пластификатора с поверхности горячего экструдата.

Как правило, увеличение продолжительности термообработки пластизоля (пластиката) косвенно характеризующегося по изменению цвета экструдата от светлого к бежевому и в завершение к темному приводило к увеличению прочности при разрыве. В свою очередь, установлено, что изменение природы металла в солях стеариновой кислоты (цинк, кальций) существенно не влияло на максимальный уровень прочностных показателей [1].

Таким образом, показано что факторами, влияющими на упруго-прочностные показатели пластиков и композиций ПВХ являются природа термостабилизатора, продолжительность термообработки и скорость сдвига. Наибольший эффект в упрочнении ПВХ композиции достигался при увеличении скорости сдвига. Следовательно, метод

ротационного формования изделий из пластизолой ПВХ не позволяет получить изделия с высокими упруго-прочностными показателями по причине низких скоростей сдвига.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Разработка композиций пластизоля с улучшенными санитарными гигиеническими показателями/ А. Ю. Воротягин [и др.] // Актуальные проблемы инновационных систем информатизации и безопасности. Материалы международной научно- практической конференции. –Воронеж. – 2009. – С. 335–337.

УДК 548.737

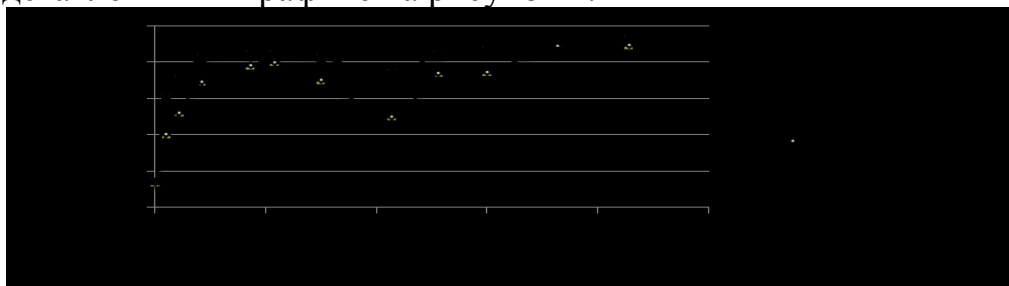
Студ. А.А. Чистякова

Науч. рук. доц. Игуменова Т.И. (кафедра химии и химической технологии органических соединений и переработки полимеров, ВГУИТ)

### **ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СМЕСИ ФУЛЛЕРЕНОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ**

Цель исследования – изучение влияния смеси фуллеренов на физико-химические свойства синтетического цис-бутадиенового каучука марки СКД (исходного и после старения при 100°С 72 часа). Объекты исследования: 0,1% раствор полибутадиенового каучука (ПБ) в толуоле, смесь углеродных фуллеренов фракции C<sub>50</sub>-C<sub>92</sub>.

Измеряли поверхностное натяжение при варьировании концентрации смеси фуллеренов в интервале от 0 до 0,2 масс. ч. на 100 масс. ч. полимера. Измерения проводились на тензиометре Дю Нуи, которые показали повышение поверхностного натяжения растворов СКД (рис. 1) при оптимальном значении концентрации смеси фуллеренов (от 0,01 до 0,02 масс.ч.). Причём, поверхностное натяжение в растворах состаренного ПБ при одинаковых параметрах модификации выше, чем у исходного ПБ. По сравнению с процессом модификации фуллеренами иных каучуков, повышение  $\sigma$  Н/м<sup>2</sup> у ПБ происходит скачкообразно - наблюдается наличие двух пиков на кривых зависимостей, представленных в графике на рисунок 1.



**Рисунок 1 – Зависимость поверхностного натяжения от доли массовых частей фуллеренов, введённых в растворы исходного и состаренного СКД**

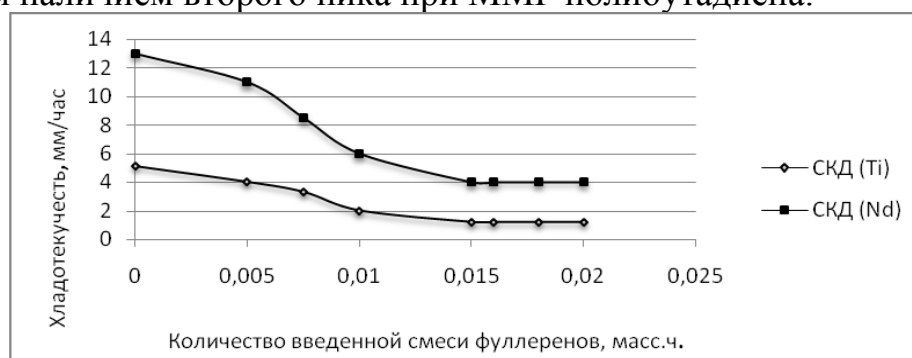


Присутствие пиков при измерении объясняется образованием второй фазы при взаимодействии полимера с фуллеренами, что подтверждается данными гель-хроматографии, представленными в таблице 1.

**Таблица 1 – Параметры молекулярно-массового распределения бутадиенового каучука**

Параметры молекулярно-массового распределения ПБ	Содержание смеси фуллеренов, масс.ч.			
	0	0,01	0,015	0,02
Среднечисловая молекулярная масса	95200	94400	94200	97900
Средневесовая молекулярная масса	238400	263600	313900	346800
Полидисперсность	2,50	2,80	3,30	3,50

Из таблицы 1 видно, что при возрастании полидисперсности происходит упорядочение структуры полимера. На рисунке 2. представлен график, показывающий уменьшение хладотекучести полимера в зависимости от концентрации наноматериала - этот процесс также обусловлен возникновением дополнительной фазы, которая выражается наличием второго пика при ММР полибутадиена.



**Рисунок 2 – Зависимости хладотекучести полибутадиена, полученного при титановой и неодимовой полимеризации от концентрации смеси фуллеренов**

Анализируя характеристики растворов полибутадиена при модификации смесью фуллеренов, необходимо отметить следующие важные особенности изменения физико-химических свойств полимера, а именно: снижение хладотекучести, вследствие перестройки макромолекулярной структуры ПБ и образования второй фазы ММР; упорядочение структуры каучука и образование «шейки» при одноосном растяжении; также происходит изменение релаксационных свойств СКД, что выражается в изменении поверхностного натяжения.

УДК 678

Учащаяся И. Г. Каплун

Науч. рук. преп. спецдисц. Е.А. Конаш

(Филиал БГТУ «Полоцкий государственный лесной колледж»)

## ПОЛУЧЕНИЕ КАУЧУКА ИЗ ЛИСТЬЕВ ФИКУСА И ИЗУЧЕНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

Каучук существует столько лет, сколько и сама природа. Окаменелые остатки каучуконосных деревьев, которые были найдены, имеют возраст около трёх миллионов лет.

Индейцы Центральной и Южной Америки придумали, как можно использовать каучук в хозяйстве. Они пропитывали млечным соком лодки, корзины, одежду, чтобы те не пропускали воду. Природный каучук стал известен в Европе в конце XV в., но не находил широкого применения до 1839 г., пока из натурального каучука не получили другой эластичный материал резину.

Мировое производство каучуков приближается к 10 млн. тонн в год.

Много непроизводительных товаров изготовлено из резины, полученной на основе природного или синтетического каучука: обувные товары, игрушки, спорттовары, товары для транспорта и т. д.

В технике из каучуков изготавливают шины для автотранспорта, самолётов, велосипедов каучуки применяют в военной промышленности, для электроизоляции, а также для производства медицинских приборов.

Каучуки — натуральные или синтетические материалы, характеризующиеся эластичностью, водонепроницаемостью и электроизоляционными свойствами, из которых путём специальной обработки получают резину. Природный каучук получают из жидкости молочно-белого цвета, называемой латексом, — млечного сока каучуконосных растений.

Основным каучуконосом является дерево Гевея, произрастающее в Центральной и Южной Америке. Комнатное растение фикус тоже содержит сок, из которого можно получить натуральный каучук.

**Цель:** получить натуральный каучук из листьев фикуса и изучить его свойства.

### **Задачи:**

- 1 Изучить теоретический материал, связанный с выбранной темой.
- 2 Подобрать методики проведения химического исследования.
- 3 Собрать сок из фикуса и выделить из него каучук.
- 4 Изучить свойства, полученного натурального каучука.

6 Сделать выводы о наличии сока в листьях фикуса, из которого получается каучук, обладающий характерными свойствами.

Качественный анализ показывает, что каучук состоит из двух элементов – углерода и водорода, то есть относится к классу углеводов. Первоначально формула каучука была принята  $C_5H_8$ , но она слишком проста для такого сложного вещества, как каучук. Определение молекулярной массы показывает, что она достигает несколько сот тысяч (150000-500000). Каучук, следовательно, природный полимер. Молекулярная формула его  $(C_5H_8)_n$ .

Основной продукт разложения каучука – углеводород, молекулярная формула которого однозначна с простейшей формулой каучука, это изопрен, который относится к диеновым углеводородам в молекулах которых содержатся две двойные связи и, следовательно, он обладает непредельным характером.

Каучук не растворяется в воде, щёлочи и слабых кислотах; в этиловом спирте его растворимость небольшая, а в бензине он сначала набухает, а уж затем растворяется. Легко окисляется химическими окислителями, медленно — кислородом воздуха. Каучук легко вступает в химические реакции с целым рядом веществ: кислородом ( $O_2$ ), водородом ( $H_2$ ), галогенами ( $I_2$ ), серой (S) и другими. Эта высокая реакционная способность каучука объясняется его ненасыщенной химической природой. Особенно хорошо реакции проходят в растворах каучука, в которых каучук находится в виде молекул сравнительно крупных коллоидных частиц.

Качественной реакцией на каучук является реакция обесцвечивания йодной воды  $I_2$  и раствора перманганата калия  $KMnO_4$ .

В ходе выполнения работы был проведён химический эксперимент в результате, которого был собран млечный сок фикуса, доказан непредельный характер продуктов разложения каучука, исследовано отношение каучука к нагреванию, подтверждены его термопластические свойства и отношение к бензину.

В результате исследовательской работы:

- 1 получили натуральный каучук из листьев фикуса;
- 2 доказали, что полученный каучук носит непредельный характер связей;
- 3 с помощью качественных реакций доказали, что продукт разложения натурального каучука тоже ненасыщенное соединение;
- 4 исследовали отношение каучука к нагреванию и охлаждению и убедились, что он является термопластичным материалом;

5 исследовали отношение натурального каучука к различным органическим растворителям и подтвердили, что каучук растворяется в керосине или бензине.

При проведении практических исследований, связанных с получением каучука возникла сложность в собирании млечного сока из фикуса, так как оказалось, что листья содержат совсем небольшие его количества. Полученный каучук подвергся термическому разложению, продукты которого обесцвечивают растворы перманганата калия и бромной воды, что указало на неопределенный характер полученного вещества.

В работе исследовалось отношение полученного каучука к различным растворителям: бензину, керосину, отношение к нагреванию и низким температурам, изучена его эластичность.

После проведения практической части стало ясно, почему каучук перерабатывают в резину, добиваясь появления новых ценных свойств у продукта. Резина в настоящее время используется широко как в технике и машиностроении, так и в повседневной жизни человека.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Химия. Большой справочник для школьников и поступающих в ВУЗы. Издательство "Дрофа". М. 1999 г.

2 Габриелян О.С., Ватлина Л.П. Химический эксперимент в школе. 10 класс: учебно-методическое пособие. – М.: Дрофа, 2005.

3 Габриелян О.С., Остроумов И.Г. Химия 10 класс: Настольная книга учителя химии. – М.: Дрофа, 2004.

4 Энциклопедия для детей. Том 17. Химия /Глав. Ред. В.А.Володин. – М.: Аванта +, 2001.

УДК 544.032.732

Студ. Н.В. Семячко

Науч. рук. проф. Э.Т. Крутько

(кафедра технологии нефтехимического синтеза  
и переработки полимерных материалов, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА РЕАКЦИОННУЮ СПОСОБНОСТЬ РЕАГЕНТОВ И СОЛЬВАТАЦИЮ МОДИФИКАТОРОВ**

Природа растворителя оказывает большое влияние на скорость и порядок гомогенных химических реакций. Это впервые отметили Бертелло и Пеан де Сен-Жиль в 1862 г. в ходе работ по изучению этерификации уксусной кислоты этанолом. В 1890 г. Меншуткин изучал

кинетику реакции триэтиламина с иодэтаном в 23 растворителях. Так, в диэтиловом эфире, бензоле, метаноле и бензиловом спирте скорость образования четвертичной соли была выше, чем в н-гексане, соответственно в 4, 36, 280 и 742 раза [1].

Растворитель может оказывать влияние как на скорость, так и на механизм реакций. Иногда растворитель изменяет скорость процесса без изменения его механизма, но встречаются случаи, когда растворитель влияет на механизм, а скорость остаётся неизменной. Растворитель может влиять на скорость без изменения механизма реакции, вследствие изменения сил, действующих между реагирующими частицами. Многие другие свойства растворителя, такие, как сольватация реагентов, нуклеофильность, электрофильность, когезия также оказывают влияние на скорость и механизм [2].

В зависимости от природы промежуточного активированного комплекса органические реакции грубо можно разбить на три группы: реакции с биполярным, изополярным или свободно-радикальным переходным состоянием. На все эти реакции в той или иной степени влияет природа растворителя.

Влияние растворителей на реакции алифатического нуклеофильного замещения изучали Хьюз и Ингольд. Для этой цели они применили простую качественную модель сольватации, учитывающую только электростатические взаимодействия между ионами (или бимолекулярными молекулами) и молекулами растворителя как в начальном, так и в переходных состояниях.

Замена менее полярного растворителя на более полярный приведёт к повышению или снижению скорости реакции в зависимости от того, является ли активированный комплекс более или менее полярным, чем реагенты. В данном случае под «полярностью растворителя» понимают его способность сольватировать находящиеся в растворе заряженные частицы [1, 2].

При изучении кинетики реакций в растворе всегда выбирают конкретное свойство растворителя, которое используют в математических выражениях и связывают со скоростью реакции. Затем выбирают характеристики реагирующих молекул, которые учитывают при определении влияния растворителя на их реакционную способность. Количественная оценка влияния растворителей на константу скорости  $k$  элементарной реакции сводится к нахождению функции типа

$$k = f(a, b, c, \dots m, n, o, \dots),$$

здесь  $a$ ,  $b$  и  $c$  – параметры, характеризующие свойства реагентов,  $a$ ,  $m$ ,  $n$  и  $o$  – параметры, характеризующие свойства среды.

Уравнения, связывающие константу скорости со свойствами среды, обычно разрабатывают на основе теоретически более или менее обоснованных моделей, учитывающих лишь ограниченное число важнейших типов взаимодействия.

В связи с этим целесообразно подразделяют все реакции на следующие четыре типа:

1) реакции между нейтральными аполярными молекулами (с участием изополярных активированных комплексов);

2) реакции между нейтральными биполярными молекулами (с участием биполярных активированных комплексов);

3) реакции между нейтральными биполярными молекулами и ионами (с участием биполярных и заряженных активированных комплексов);

4) реакции между ионами (с участием биполярных или заряженных активированных комплексов).

Очень многие растворители влияют на процесс за счёт специфической сольватации реагирующих частиц. Она осуществляется за счёт различного типа комплексообразования между реагирующими частицами и молекулами растворителя.

Если механизм влияния двух растворителей на скорость реакции одинаков, то константа скорости реакции в смешанном растворителе оказывается связанной с соответствующими константами в индивидуальных растворителях следующим соотношением:

$$\lg k_{AB} = N \lg k_A + (1-N) \lg k_B$$

$$A+B \leftrightarrow (AB)^\ddagger \rightarrow C+D,$$

где  $k_{AB}$ ,  $k_A$  и  $k_B$  – константы скорости реакции в смешанном растворителе и в растворителях соответственно, а  $N$  – молярная доля компонента  $A$  в системе.

Водородная связь оказывает огромное влияние на реакционную способность соединений и в целом на механизм химических реакций. Если активный центр, участвующий в реакции, блокируется водородной связью (или за счёт другого взаимодействия с растворителем), то скорость реакции в этом растворителе будет меньше, чем в отсутствие растворителя; если же растворитель за счёт образования водородных связей (или иным путём) вызывает сдвиг электронов, способствующий данной реакции, то скорость процесса в этом растворителе будет увеличиваться. В качестве примера можно привести данные по ингибирующему действию эфиров в реакциях алкилирования фенолов. В большинстве случаев, однако, реакционная способность соединений при образовании водородных связей с растворителем уменьшается [2].

Нами проведено исследование процесса модификации поли(4,4'-дифенилоксид)пиромеллитамидокислоты (ПАК) ацетилацетонатами металлов(алюминия) термохимическим методом. Изучено влияние растворителя на тепловые эффекты образования ПАК.

В таблице указаны определенные нами энтальпии взаимодействия ( $-\Delta H_{298}^{\circ}$ ) 4,4'-диаминодифенилоксида с диангидридом пиромеллитовой кислоты в диметилсульфоксиде (ДМСО), диметилацетамиде (ДМАА), диметилформамиде (ДМФА), N-метилпироллидоне (НМП). Они сильно различаются.

Таблица

Растворитель	$\epsilon$	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль
ДМСО	45,0	25,6
ДМАА	37,8	16,0
ДМФА	36,7	12,4
НМП	31,5	20,6

Это указывает на сильное влияние растворителя при протекании реакции ацилирования. Оно обусловлено различием диэлектрических проницаемостей используемых растворителей.

При анализе эффектов растворителей необходимо рассматривать индуцированную сольватацией относительную стабилизацию реагентов и активированного комплекса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Райхардт К. Растворители и эффекты среды в органической химии.

2 Амис Э. Влияние растворителя на скорость и механизм химических реакций. Пер с англ./Под ред. М. И. Кабачкина.

**Секция  
ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ  
И ТЕХНИКИ**



УДК 621.9.079

Студ. Ю.В. Авдеева, студ. О.А. Бровко  
Науч. рук. доц., канд. техн. наук Т.А. Жарская  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ИЗ ОСАДКОВ ШЛИФОВАЛЬНОГО ШЛАМА ОАО «МИНСКИЙ ПОДШИПНИКОВЫЙ ЗАВОД»**

В машиностроительной отрасли особое место занимают процессы механической обработки деталей с использованием больших количеств смазочно-охлаждающих жидкостей (СОЖ).

При шлифовальных операциях в СОЖ образуется такой отход, как шлифовальный шлам, содержащий в себе остатки стали после механической обработки деталей. В настоящее время на предприятии шлам, имеющий 111-й класс опасности, выделяется из отработанных СОЖ на стадии предварительной межоперационной очистки и вывозится на полигон для захоронения. При этом вместе со шламом теряются и металлы, в частности железо, входящее в его состав.

В связи с этим представлялось интересным провести исследование возможности утилизации этого металла с получением железосодержащего коагулянта для очистки сточных вод от взвешенных веществ. В качестве объекта исследования был выбран шлам со стадии шлифования с использованием содовой водо-эмульсионной СОЖ.

В работе была реализована следующая последовательность проведения экспериментальных исследований: определение химического состава отработанного шлифовального шлама; определение оптимальных условий получения коагулянта –  $\text{FeSO}_4$ ; проведение пробной коагуляции.

В зависимости от материала обрабатываемых деталей, способа обработки и используемой СОЖ, состав шлама может изменяться, однако для аналогичных операциях с использованием сходных по составу СОЖ, можно говорить о некотором постоянстве шлифовального шлама и использовать его как вторичное сырье.

Состав и структура шлифовального шлама были определены с помощью сканирующего электронного микроскопа.

Анализ показал, что структура содержит три вида составляющих: шарообразные включения (1), включения в виде стружки (11) и темные пятна (111), заполняющие пространство между двумя первыми. Был проведен общий элементный анализ с поверхности образца и анализ элементного состава каждого из указанных видов структурных включений составляющих шлама (см. рисунок 1 и таблицы 1-2).



Рисунок 1 – Структура шлифовального шлама

Таблица 1 – Общий состав шлифовального шлама с поверхности образца

Форма нахождения	Mass %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	12,31
SiO <sub>2</sub>	1,28
FeO	86,41

Таблица 2 – Анализ структурных включений (I - III) шлифовального шлама

I		II		III	
Форма	Mass %	Форма	Mass %	Форма	Mass %
FeO	100	FeO (1)	100	FeO	4,07
				Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	95,93

В таблице 2 приведены данные элементного состава вышеперечисленных включений. Анализ показал, что структурные включения, имеющие шарообразную форму и форму стружки, состоят практически из железа, а темные пятна между ними содержат алюминий и незначительное количество железа. По-видимому, первые два структурных элемента представляют собой сошлифованный в процессе обработки металл, а темные пятна – элементы шлифовального материала. В целом анализ показал, что шлифовальный шлам содержит достаточно большое количество железа, из которого при его кислотной обработке можно получить сульфат железа (11) и опробовать его в качестве коагулянта для очистки сточных вод.

Для разработки методики получения сульфата железа были проведены исследования по определению оптимальных концентраций растворов серной кислоты, соотношений между шлифовальным шламом и кислотой и временем обработки шлама кислотой.

В процессе получения сульфата железа (11) шлифовальный шлам МПЗ обрабатывали растворами серной кислоты различной концентрации - концентрированной и разбавленной (1:1), (1:2) и (1:3). Смесь тщательно перемешивали, затем отстаивали в течение одного

часа, после чего осадок отфильтровывали и отмывали до отрицательной реакции на содержание общего железа. Объем фильтрата замеряли и рассчитывали в нем количество железа, перешедшего в раствор в условиях данного эксперимента. Фиксировали также время полного выделения железа из обрабатываемого шлифовального шлама.

В результате экспериментов при сернокислотной обработке шлифовального шлама были получены растворы с содержанием сульфата железа от 40,6 до 52,8 г/л. (в пересчете на ион железа). Из этих растворов был выделен кристаллический сульфат железа -  $\text{FeSO}_4$ , который может быть использован как товарный продукт.

Расчеты показали, что при использовании концентрированной кислоты из шлама было извлечено 73,4 % железа, а при использовании разбавленных кислот (1:1), (1:2) и (1:3) - 72,5, 68,6 и 56% соответственно в пересчете на абсолютно сухой шлам. При этом основная масса железа выделялась в течение первых 40-60 минут в зависимости от концентрации используемой серной кислоты.

Полученные растворы сульфата железа (11) были опробованы в качестве коагулянта для очистки сточных вод от взвешенных примесей. Пробная коагуляция проводилась на модельной воде и на заводской содо-эмульсионной отработанной СОЖ.

Причем раствор сульфата железа использовали той же концентрации, какой он был получен при сернокислотной обработке шлама, что обусловлено предполагаемой технологией его использования. Для сравнения эффективности (Э) очистки параллельно были проведены опыты с использованием известных коагулянтов. Экспериментальные данные по очистке модельной и производственной сточных вод представлены в таблицах 3 и 4 соответственно.

В таблице 3 показаны результаты коагуляции модельной сточной воды с использованием оптимальных концентраций сульфатов алюминия и железа и хлорида железа.

**Таблица 3 – Условия и эффективность очистки модельной воды коагулянтами**

Концентр. коагулянта мг сух. в-ва/л	Объем коагулянта, мл	Используемый коагулянт и его концентрация			
		$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 5%	$\text{FeCl}_3$ 5%	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , 5%	$\text{FeSO}_4$ из шлама, 9г/л
		Э, %	Э, %	Э, %	Э, %
100	0,08	65,1	58,3	3,03	31,1
200	0,16	84,1	65,2	3,79	38,6
300	0,24	68,9	74,2	4,55	38,6
400	0,32	72,7	76,5	18,9	38,6
500	0,40	69,7	74,2	18,2	39,4
600	0,48	68,2	68,2	12,9	28,8

Таблица 4 – Условия и эффективность очистки отработанной СОЖ с МПЗ

Концентр. коагулянта мг сух. в-ва/л	Объем коагулян- та, мл	Используемый коагулянт и его концентрация		
		Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> 5%	FeSO <sub>4</sub> 7H <sub>2</sub> O, 5%	FeSO <sub>4</sub> из шлама, 9г/л
		Э,%	Э,%	Э,%
100	0,08	6,24	6,7	8,3
200	0,16	10,88	5,6	11,5
300	0,24	44,62	6,6	12,6
400	0,32	57,50	9,3	14,3
500	0,40	67,24	7,09	17,8
600	0,48	60,88	5,50	20,4
700	0,56	59,66	6,48	15,4

Пробная коагуляция содо-эмульсионной СОЖ (таблица 4) показала, что полученный раствор сульфата железа (11) обладает коагулирующими свойствами, хотя при данных условиях уступает по эффективности сульфату алюминия. Однако предлагаемый коагулянт получен из отходов шлифовального шлама (111-й класс опасности), что позволит сократить его количество, вывозимое на полигоны.

Данные проведенного исследования показали, что из шлифовального шлама МПЗ может быть получен сульфат железа - FeSO<sub>4</sub>, который можно использовать как товарный продукт или в качестве коагулянта для очистки сточных вод от взвешенных примесей.

УДК 628.316.12

Студ. О.А. Бровко

Науч. рук. доц., канд. техн. наук Т.А. Жарская  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ КОАГУЛЯНТА ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ЭЛЕКТРОСТАЛЕПЛАВИЛЬНОГО ШЛАКА БМЗ

Предприятия металлургической промышленности являются крупнейшими источниками токсичных отходов, среди которых основной объем приходится на шлаки. Так в Республике Беларусь на ОАО «Белорусский металлургический завод» (БМЗ) ежегодно образуется около 450 тыс. тонн электросталеплавильных шлаков, из которых используется лишь около 30 %. В результате на полигонах его скопилось до 250 млн. тонн шлаков и проблема их утилизации для завода является очень актуальной.

Вместе с тем, известно, что, образующиеся на металлургических предприятиях шлаки, являются ценным вторичным сырьем, и их использование может быть экономически выгодным.

В связи с вышеизложенным целью данной работы явилось изучение состава и свойств электросталеплавильного шлака и получение из данного отхода коагулянта для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Очистка направлена на максимально возможное использование вторичной воды в технологических процессах.

На ОАО «БМЗ» в настоящее время эта проблема решается осаждением тяжелых металлов в виде шламов путем добавления известкового молока. Выделенный шлам содержит фосфогипс и гидроксид железа вместе с другими тяжелыми металлами и относится к отходам III класса опасности. Он подлежит хранению на специальной площадке завода, что создает еще одну актуальную проблему для предприятия.

Объектами исследования в данной работе явились электросталеплавильный шлак ОАО «БМЗ», и железосодержащие сточные воды со стадии промывки готовых изделий после ванн травления. Концентрация общего железа в них составляет 6-6,7 мг/л., скорость образования 3-3,5 м<sup>3</sup>/ч. Проведение исследований включало следующие этапы: определение состава электросталеплавильного шлака; определение оптимальных условий процесса очистки сточной воды; проведение пробной коагуляции железосодержащей сточной воды.

Состав электросталеплавильного шлака изучали с помощью рентгенофазового и электронномикроскопического анализа. Данные анализа шлака до использования его в качестве коагулянта и данные анализа осадка, полученного после коагуляции (в пересчете на абсолютно сухой), представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Состав электросталеплавильного шлака и осадка, полученного после коагуляции**

Состав шлака (в пересчете на оксиды)	Содержание элементов в пересчете на оксиды, %	
	электросталеплавильный шлак	осадок после коагуляции
CaO	75,85	30,80
SiO <sub>2</sub>	12,33	11,33
FeO	5,45	27,93
SO <sub>3</sub>	2,90	22,91
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,31	4,36
K <sub>2</sub> O	1,17	-
CuO	-	1,69
MgO	-	2,74

Коагуляционные свойства электросталеплавильного шлака изучались на примере ионов железа. Объем сточной воды во всех опытах был фиксирован и составлял 100 мл, а концентрация ионов железа - 6,7 мг/л (по аналогии с заводскими промывными сточными водами).

Для выбора оптимальных условий коагуляции исследовали влияние таких параметров как дисперсность шлака, его количество, добавляемое для коагуляции, и рН рабочих растворов.

В результате было установлено, что, при прочих равных условиях, наиболее оптимальной является фракция, размером < 0,5 мм (см. табл. 2).

**Таблица 2 – Зависимость эффективности очистки СВ от размера частиц шлака**

Размер частиц шлака, мм	Концентрация Fe <sub>общ</sub> , мг/л	Условия коагуляции			Эффективность, Э, %
		Время контакта, мин	рН начальное	Количество шлака, г	
<0,25	6,7	30	1	3	98,1
0,25-0,5	6,7	30	1	3	94,9
0,5-1	6,7	30	1	3	91,6

Методика эксперимента заключалась в следующем: к суспензии шлака добавляли объем исследуемой сточной воды, после чего смесь перемешивали на магнитной мешалке. В зависимости от определяемого параметра через определенные промежутки времени отбирали пробы и анализировали содержание в них ионов железа. Применяемый метод анализа – фотоколориметрический с сульфосалициловой кислотой. После окончания опыта рассчитывали эффективность очистки при данных условиях. В таблице 3 представлены экспериментальные данные о влиянии времени контакта шлака со сточной водой на эффективность ее очистки.

**Таблица 3 – Зависимость эффективности очистки СВ от времени ее контакта со шлаком**

Концентрация Fe <sub>общ</sub> , мг/л (начальная)	Условия коагуляции			Концентрация Fe <sub>общ</sub> , мг/л (конечная)	Эффективность, Э, %
	Время контакта, мин	рН начальн.	Кол-во шлака, г		
6,7	15	1	3	1,4	79,1
6,7	20	1	3	0,715	89,3
6,7	30	1	3	0,16	97,6
6,7	40	1	3	0,99	85,2
6,7	60	1	3	2,1	68,0

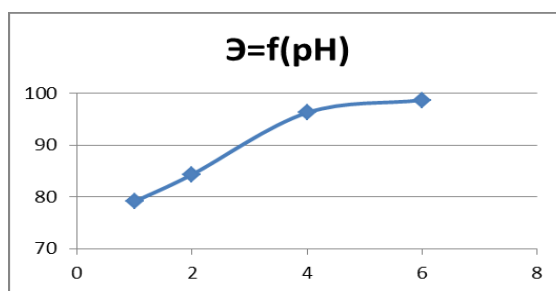
Как видно, зависимость имеет точку максимума при времени контакта 30 минут, после чего эффективность начинает снижаться.

При исследовании зависимости эффективности очистки от количества добавляемого шлака были получены данные, представленные в таблице 4.

**Таблица 4 – Зависимость эффективности очистки сточной воды от количества добавляемого шлака**

Концентрация Fe <sub>общ</sub> , мг/л (начальная)	Условия коагуляции			Концентрация Fe <sub>общ</sub> , мг/л (конечная)	Эффективность, Э, %
	Время, мин	pH начальная	Количество шлака, г		
6,7	30	1	1	3,4	49,5
6,7	30	1	2	0,21	96,8
6,7	30	1	3	0,16	97,6
6,7	30	1	4	0,05	99,25
6,7	30	1	5	0,015	99,76

Как видно из данных таблицы 4, с увеличением массы шлака эффективность очистки резко возрастает. По-видимому, это связано с увеличением pH в смеси в процессе контакта, и с возрастанием концентрации кремниевой кислоты, переходящей в раствор в условиях опыта, что создает благоприятные условия для образования малорастворимых гидроксидов железа. Благоприятное влияние увеличения pH подтверждают данные, представленные на рисунке 1.



**Рисунок 1 - Зависимость эффективности очистки сточной воды от pH раствора**

Полученные данные показывают, что электросталеплавильный шлак БМЗ можно использовать в качестве коагулянта для очистки сточных вод от растворенных соединений железа. На эффективность очистки влияют дисперсность шлака, его количество, величина pH и время контакта.

УДК 504.064.47:621.357.7

Студ. Е.В. Курильчик

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина (кафедра промышленной экологии, БГТУ)

### **СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД ОАО «КЕРАМИН»**

ОАО «Керамин» – крупнейший производитель керамической плитки, керамического кирпича, изделий санитарной керамики в Республике Беларусь. Одной из основных проблем в области охраны окружающей среды на предприятии является очистка сточных вод, поступающих на центральные очистные сооружения, и переработка

образующегося при этом осадка. При производстве керамических изделий сточные воды образуются при глазуровании изделий, резке и полировке плитки, мойке технологического оборудования и др. Сточные воды загрязнены в основном взвешенными веществами (глина, кварцевый песок, остатки фритты).

Эффективность очистки сточных вод, поступающих на очистные сооружения, цеха №3 и линии ректификации плитки составляет более 99%, цеха №4 – 88,9%, что позволяет очищенные воды в полном объеме вернуть в производство на различные технологические нужды (ропуск отходов прессования, приготовление шликера и др.).

Эффективность очистки сточных вод завода «Стройфарфор» ОАО «Керамин» и вспомогательных производств, поступающих на центральные очистные сооружения, составляет 86%. Это не позволяет использовать сточные воды после очистки на различные технологические нужды, и они сбрасываются в хозяйственно-фекальную канализацию. Очистка осуществляется с применением флокулянта Praestol 2530. Осадок, образующийся после первичного отстойника, направляется на захоронение. В рамках научных исследований проблема очистки сточных вод завода «Стройфарфор» ОАО «Керамин» решалась путем подбора более эффективного флокулянта и коагулянта.

Результаты пробного коагулирования показали, что использование в качестве коагулянта  $FeCl_3$  несмотря на высокую эффективность очистки не целесообразно ввиду желтого окрашивания воды за счет вторичного ее загрязнения катионами железа  $Fe^{3+}$ . Эффективность очистки с применением в качестве коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  невысока.

В ходе проведения эксперимента по подбору флокулянта была исследована эффективность очистки стоков с применением 10 различных флокулянтов с внесением их в различных дозах в диапазоне от 1 до 10 мг/л по сухому веществу. Оптимальная доза для каждого флокулянта и достигаемая при этом эффективность очистки (Э, %) представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Эффективность очистки сточных вод с применением различных флокулянтов**

Вид флокулянта	Оптимальная доза, мг с. в./л	Э, %
1	2	3
<i>Неионогенные</i>		
Magnafloc LT 20	5	90,2
<i>Катионактивные</i>		
Zetag 8125	10	83,2
Zetag 7565	5	91,2
Zetag 7550	10	84,0
Zetag 7570	5	87,2
Zetag 7587	5	84,8



Продолжение таблицы 1

1	2	3
<i>Анионактивные</i>		
Magnafloc 336	6	89,2
Magnafloc 611	3	79,6
Magnafloc 3230	5	92,2
Magnafloc 919	10	83,6

На основании полученных данных для дальнейших исследований были отобраны четыре наиболее эффективно и устойчиво работающих флокулянта, для которых была уточнена оптимальная доза и определена достигаемая при этом эффективность очистки. Результаты представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Эффективность очистки сточных вод с применением наиболее эффективных флокулянтов**

Доза, мг с.в./л	Vp-ра, мл	Zetag 7565		Magnafloc LT 20		Magnafloc 3230		Magnafloc 336	
		катионоактивный		неионогенный		анионоактивный		анионоактивный	
		D	Э, %	D	Э, %	D	Э, %	D	Э, %
2	0,3	0,33	85,0	0,322	85,4	0,42	80,9	0,445	79,8
3	0,45	0,254	88,5	0,289	86,9	0,335	84,8	0,520	76,4
4	0,6	0,245	88,7	0,261	88,1	0,190	91,4	0,464	78,9
5	0,75	0,224	89,81	0,215	90,2	0,172	92,2	0,398	81,9
6	0,9	0,275	87,5	0,251	88,6	0,250	88,6	0,237	89,2

Таким образом, было сделано предварительное заключение о том, что наиболее эффективным флокулянтом является анионактивный Magnafloc 3230, доза – 5 мг/л по сухому веществу. Эффективность очистки – 92,2%

Результаты совместного коагулирования показали, что очистка сточных вод с применением флокулянта и коагулянта, вносимых в оптимальных дозах в сточную воду, не целесообразна ввиду большого расхода коагулянта и незначительного увеличения при этом эффективности очистки.

В ходе исследований были получены кривые кинетики осаждения, представленные на рисунке 1. Кривые кинетики осаждения отражают тот факт, что Magnafloc 3230 обеспечивает степень очистки 92,68 % спустя пару минут после его добавления в воду в отличие от флокулянта Praestol 2530, который спустя 5 минут обеспечивает эффективность очистки равную 82,47 %.

Таким образом, предприятию для повышения эффективности на центральных очистных сооружениях может быть рекомендован фло-

кулянт Magnafloc 3230 в количестве 5 мг/л по сухому веществу. Это не потребует изменения аппаратного оформления системы очистки сточных вод и позволит использовать очищенную воду на различные нужды, а также сократить объем водопотребления.

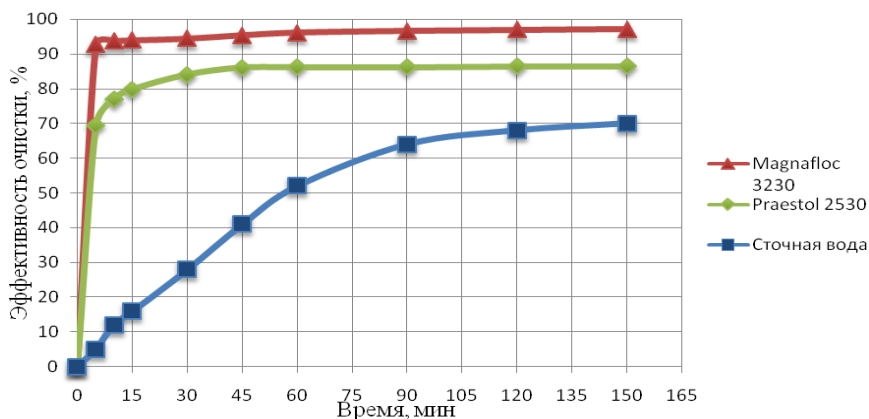


Рисунок 1 – Кривые кинетики осаждения

В настоящее время осадок, образующийся после первичного отстаивания на центральных очистных сооружениях, отправляется на захоронение. Влажность осадка 40%.

Результаты анализа шламовой части сточных вод завода «Стройфарфор» показывают, что основными его компонентами являются  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ , что позволяет предположить возможность его использования при производстве керамического кирпича.

В рамках научных исследований были изготовлены образцы керамического кирпича из глины Гайдуковского месторождения, с содержанием осадка сточных вод завода «Стройфарфор» 0; 5; 10; 15 и 20 масс. % по сухому веществу. Образцы изготавливались методом пластического формования с последующей сушкой при температуре 100 °С и обжигом при максимальной температуре 1000 °С. Режим обжига соответствовал используемому на ОАО «Керамин». Свойства полученных образцов представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Свойства образцов керамического кирпича, содержащего осадок сточных вод

Номер образца	Содержание осадка, масс. % по сухому веществу	Усадка, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>	Водопоглощение, %	Предел прочности при сжатии, МПа
0	0	9,13	1,68	15,37	31,5
I	5	8,38	1,60	15,40	29,8
II	10	8,63	1,64	15,95	30,7
III	15	9,00	1,69	15,14	32,0
IV	20	5,98	1,57	16,11	27,0

Полученные образцы керамического кирпича соответствуют требованиям СТБ 1160-99 «Кирпичи и камни керамические. Технические условия» и соответствуют маркам М300 и М250.

Свойства кирпича, содержащего до 15 масс. % осадка сточных вод по сухому веществу, практически не отличаются от свойств эталонного образца, полученного без использования отхода. При дальнейшем увеличении содержания осадка сточных вод свойства образцов кирпича несколько ухудшаются. Это может быть связано с увеличением в составе керамического кирпича более тугоплавкой беложгущейся глины и таких компонентов, как  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , наличие которых обусловлено содержанием в осадке сточных вод завода «Стройфарфор» остатков фритты. Это приводит к необходимости повышения температуры обжига, что нецелесообразно по экономическим причинам.

Таким образом, использование осадка сточных вод завода «Стройфарфор» в производстве керамического кирпича в количестве до 15 масс. % позволит получить качественную продукцию, соответствующую требованиям стандартов, сократить потребление природного сырья, снизить вредное воздействие на окружающую среду за счет переработки отхода и предотвращения его размещения на полигоне.

УДК 504.064.47

Студ. Гарлинская А.Ю.

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина

(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

**ОБЕЗВОЖИВАНИЕ И ПЕРЕРАБОТКА ОСАДКОВ СТОЧНЫХ  
ВОД ЛАКОКРАСОЧНОГО ПРОИЗВДСТВА  
ЗАО «МОЛОДЕЧНОМЕБЕЛЬ»**

ЗАО «Молодечномебель» – крупное предприятие мебельной промышленности Республики Беларусь. Предприятие специализируется на выпуске корпусной мебели: спальных гарнитуров, шкафов, кроватей, столов, стульев, мягкой мебели. Всего предприятие выпускает более 600 наименований мебели.

При производстве корпусной мебели используются ДВП, ДСП и лакокрасочные материалы (грунты, лаки, краски). В настоящее время используются лакокрасочные материалы двух видов: водорастворимые и растворимые в органических растворителях.

В настоящее время на предприятии используется порядка 60% водорастворимых лакокрасочных материалов, причем планируется увеличение их доли до 80%.

Для улавливания окрасочного аэрозоля после нанесения водорастворимых грунтов, лаков и красок на предприятии используется гидрофильтеры. Образующийся при функционировании гидрофильтеров осадок отправляется на захоронение. Он характеризуется высокой влажностью (57,6%), что затрудняет его дальнейшую транспортировку и захоронению.

Поэтому целью данной работы является исследование путей наиболее рационального обращения с осадком после гидрофильтера.

Свойства исследуемого осадка определялись по следующим методикам:

1) Плотность осадка определяют с помощью пикнометра объемом 50 см<sup>3</sup>. Для этого в предварительно взвешенный вместе с пробкой пикнометр с помощью стеклянной трубки помещают осадок до метки. Пикнометр с осадком взвешивают на аналитических весах с точностью до 0,0001 г.

2) Концентрацию осадка определяют по формуле

$$C = [(100 - W_H) / 100] \cdot \rho \quad (1)$$

где  $W$  – влажность исходного осадка, %;  $\rho$  – его плотность, кг/м<sup>3</sup>.

3) Динамическую вязкость осадков оценивают на установке, представляющей собой цилиндр высотой 300 мм, диаметром 39 мм и объемом 250 см<sup>3</sup>. Для определения вязкости фиксируют время, за которое груз, помещенный в осадок, достигнет дна сосуда.

Расчет вязкости производят по формуле

$$\mu = K \cdot \tau \cdot H \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot (a - b) / b \quad (2)$$

где  $K$  – конструктивный коэффициент, который определяют на дистиллированной воде;  $H$  – высота (м) и  $\tau$  время (с) падения груза;  $\rho_1$  и  $\rho_2$  – плотности груза и жидкости (осадка), кг/м<sup>3</sup>;  $a$  и  $b$  – радиус цилиндра и цилиндрического груза, м.

4) Среднее удельное сопротивление осадка рассчитывают по формуле

$$r = b \cdot 2 \cdot P \cdot F^2 / (\mu \cdot C) \quad (3)$$

где  $b$  – параметр, зависящий от условий опыта, с/м<sup>2</sup>;  $F$  – площадь фильтрующей поверхности, м<sup>2</sup>;  $\mu$  – вязкость фильтрата, Па·с;  $C$  – концентрация осадка, кг/м<sup>3</sup>;  $P$  – перепад давлений при котором идет фильтрование, Па. Параметр  $b$  определяют по экспериментальным данным из соотношения

$$b = \tau / V^2 \quad (4)$$

где  $\tau$  – продолжительность фильтрации, с;  $V$  – объем образующегося фильтрата, м<sup>3</sup>.

Свойства исследуемого осадка представлена в таблице 1.

**Таблица 1 – Свойства исследуемого осадка**

Влажность осадка, %	Плотность осадка, кг/м <sup>3</sup>	Концентрация осадка, кг/м <sup>3</sup>	Вязкость осадка, Па·с	Удельное сопротивление осадка, м/кг
56,7	1080	467,4	1086,54	$1,16 \cdot 10^{-15}$

Наилучшим направлением обращения с осадком является его переработка с последующим использованием. С учетом того, что состав и концентрация образующегося осадка после предварительной обработки (процеживания, для удаления механических примесей) идентичны составу применяемых лакокрасочных материалов, то наиболее экономически выгодным направлением является его использование в качестве краски для окрашивания неотчетственных изделий. Для улучшения эстетических свойств применяемого осадка к нему можно добавлять пигменты.

Если использование осадка невозможно или нецелесообразно, то перед захоронением осадок необходимо обезвоживать. В данной работе обезвоживание осуществлялось на вакуум-фильтре с предварительным химическим кондиционированием, т.к. без кондиционирования осадок практически не обезвоживается. В качестве кондиционирующих реагентов использовались различные флокулянты серий Zetag, Magnofloc, Praestol, а также коагулянт сульфат алюминия  $Al_2(SO_4)_3$ . Экспериментально было установлено, что использование названных флокулянтов нецелесообразно, т.к. они практически не влияют на процесс обезвоживания исследуемого осадка. В случае использования коагулянта  $Al_2(SO_4)_3$  обезвоживание осадка значительно интенсифицируется.

Результаты исследования обезвоживания осадка с использованием в качестве кондиционирующего вещества  $Al_2(SO_4)_3$  представлены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты исследования обезвоживания осадка с использованием  $Al_2(SO_4)_3$**

№ п/п	Количество коагулянта, г сухого вещества на 1 л осадка	Время обезвоживания, с	Влажность осадка после обезвоживания, %
1	200	44	28,3
2	132,3	32	20,98
3	99,9	28	20,85
4	66,6	20	20,52
5	49,95	59	24,29

Из таблицы видно, что оптимальные условия обезвоживания достигаются при дозе  $Al_2(SO_4)_3$  66,6 г сухого вещества на 1л осадка – за минимальное время достигается минимальная влажность.

Таким образом, рекомендуется использовать осадок после процеживания и корректировки влажности в качестве краски для окрашивания неответственных деталей; при невозможности или нецелесообразности его использования рекомендуется перед захоронением производить его обезвоживание с использованием сульфата алюминия в качестве кондиционирующего вещества. Выполнение этих рекомендаций позволит снизить вредное воздействие предприятия на окружающую среду и получить экономический эффект.

УДК 628.349.094.3

Студ. Буко З.В.

Науч. рук.: доц. Шибека Л.А.; доц. Лихачева А.В.  
(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НЕГИДРОЛИЗУЕМОГО ОСТАТКА ТОРФА В КАЧЕСТВЕ СОРБЕНТА ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

Актуальность работы. Одной из наиболее актуальных экологических проблем промышленных предприятий, имеющих в своем технологическом цикле гальванические процессы, является проблема очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов. Наиболее часто они загрязнены солями цинка, кадмия, меди, хрома, никеля, железа реже содержат кобальт, марганец.

Чаще всего, в производственной практике для удаления тяжелых металлов используют реагентный и электрокоагуляционный методы очистки. Недостатками этих способов являются высокий расход реагента и электроэнергии, большая величина площадей, занимаемая очистными сооружениями и их высокая стоимость. В то же время, одним из перспективных методов считается сорбционная очистка. Но, несмотря на широкое практическое использование сорбционных методов в очистке производственных сточных вод, в этой области существует ряд проблем. К наиболее существенным относятся недостаточная сорбционная емкость материалов, отсутствие надежных способов регенерации сорбентов, а также высокая стоимость.

Поэтому решение данной проблемы лежит в поиске новых сорбционных материалов, обладающих высокой эффективностью очистки, имеющих низкую стоимость и доступность материалов.

Цель работы: разработка способа очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием негидролизуемого остатка торфа (НГО).

Задачи:

– изучение закономерностей процесса очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов с применением негидролизуемого остатка торфа;

– установление механизма сорбции ионов тяжелых металлов из сточных вод с применением НГО;

– выбор оптимальных условий проведения очистки (диапазона рабочих концентраций ионов тяжелых металлов в сточных водах, дозы НГО, времени взаимодействия, способа обработки НГО и т.д.).

Объектами исследования в данной работе являются:

1) негидролизуемые остатки торфа, характеристики которых приведены в таблице 1.

**Таблица 1 – Характеристика негидролизуемых остатков торфа**

Показатель	Значение показателя	
	НГО ВТ	НГО НТ
Влажность, %	79,6	84,15
Зольность, %	19,72	27,87
Содержание COOH-групп, мг-экв/г	0,1	0,075
Содержание OH- групп, мг-экв/г	3,99	3,425
Содержание COOH- и OH- групп, мг-экв/г	3,89	3,43

2) Модельные растворы, содержащие Fe (III) и Cr(VI).

В работе сорбционную емкость исследуемых материалов определяли по железу (III) и хрому (VI). Исследования проводили при трех значениях pH: 2, 5 и 11. Данные значения были выбраны исходя из анализа состава и свойств сточных вод, образующихся в гальваническом производстве.

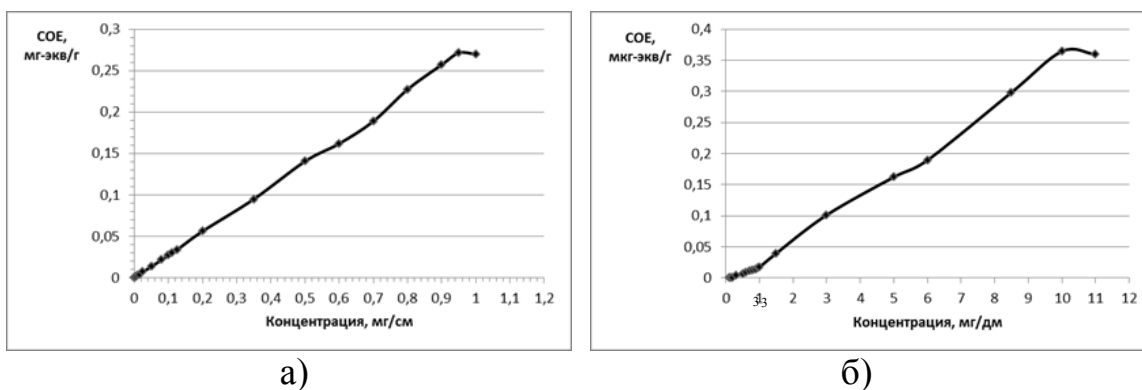
Для проведения исследований использовали 2% (масс.) суспензию отмытого НГО. Для создания требуемого значения pH использовали соответственно либо кислоту, либо щелочь. Затем приливали раствор железа(III) с концентрацией 100мкг/см<sup>3</sup> и раствор хрома (VI) с концентрацией 10мг/дм<sup>3</sup>. Затем доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали. Через 24 часа пробы центрифугировали в течение 15 минут при 7000 об/мин. После этого определяли содержание железа и хрома в растворе после сорбции.

По результатам проведенных исследований было установлено, что сорбционная емкость (СОЕ) исследуемых материалов составляла: по Fe (III) от 0,026 до 0,027 мг-экв/г; по Cr (VI) от 0,29 до 0,45 мкг-экв/г. При этом наилучшие сорбционные свойства наблюдались по ионам железа при pH=5, а по ионам хрома при pH=2. Это свидетель-

ствуется о том, что негидролизруемые остатки торфа могут использоваться в качестве сорбционных материалов для очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов.

Для установления зависимостей изменения статической обменной емкости НГО от концентраций металлов в растворе, проводили исследования зависимости СОВ от различных концентраций определяемых ионов металлов.

Для проведения исследования использовали растворы, содержащие ионы железа с концентрациями от 1 до 1000 мкг/см<sup>3</sup> (исследования проводили при рН = 5) и растворы хрома с концентрациями от 100 до 11000 мкг/дм<sup>3</sup> (исследования проводили при рН = 2). Полученные результаты по сорбции ионов хрома (VI) и ионов железа (III) представлены на рисунке 1.



а) определение сорбционной емкости по Fe (III); б) по Cr(VI)

**Рисунок 1 – Определение СОВ НГО в зависимости от концентрации определяемых ионов**

В результате исследований было установлено, что максимальная сорбционная емкость НГО по Cr(VI) составляла 0,36 мкг-экв/г, по Fe(III) – 0,26 мг-экв/г.

Далее проводили исследование влияния на процесс сорбции перемешивания в течение 1-26 часов. Результаты представлены на рисунке 2.

В результате СОВ, как по Fe (III), так и по Fe (III); Cr(VI) возрастает с увеличением времени перемешивания и составляет 0,267 мг-экв/г и 0,46 мкг-экв/г соответственно.

За 26 часов проводимых исследований СОВ увеличилась на 2,2%. Интенсивное перемешивание смеси позволило увеличить сорбционную емкость более чем на 10%.

Повышение сорбционных свойств НГО может быть реализовано путем роста его удельной поверхности. С этой целью была проведена обработка НГО различными способами. Наибольшая сорбционная



емкость была достигнута в результате обработки НГО ультразвуком и перекисью водорода, а также ультразвуком и ПАВ и составила: по Cr(VI) – 0,49 мкг-экв/г; по Fe (III) – 0,27 мкг-экв/г.

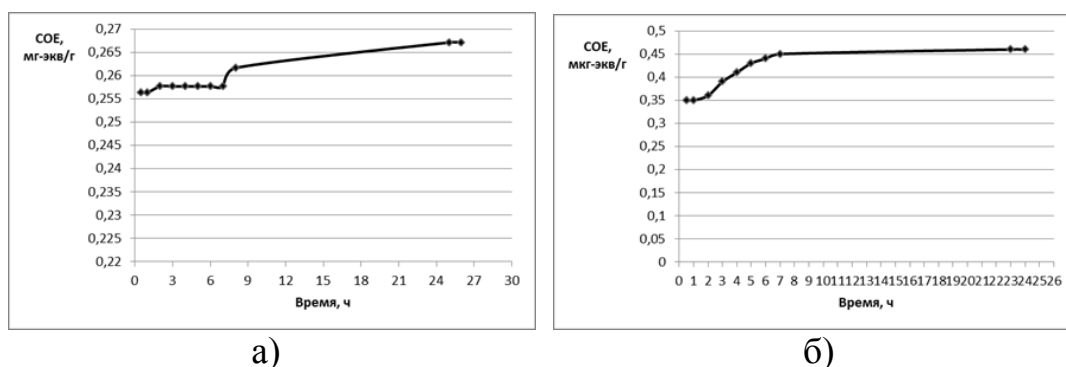


Рисунок 2 – Определение COE НГО в зависимости от продолжительности сорбции: а) Определение сорбционной емкости по Fe (III); б) Cr(VI)

Установлено, что сорбционная активность НГО увеличивается при перемешивании смеси, что позволило увеличить сорбционную емкость более чем на 10%, а УЗО НГО позволяет повысить COE не менее чем в 1,5 раза, что, вероятно, связано с изменением удельной поверхности.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что торфощелочные суспензии НГО обладают сорбционными свойствами, но необходимо проведение дополнительных исследований, для того чтобы определить целесообразность их применения при очистке сточных вод, содержащих ионы железа и хрома.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Дударчик В.М., Коврик С.И., Смычник Т.П. Очистка хромосодержащих растворов гуминовыми кислотами торфа // Весці НАН Беларусі. Сер.хім. навук, 20.

2 Першай, Н.С. Новые сорбенты ионов тяжелых металлов с пониженным вторичным загрязнением очищаемой среды на основе торфа // Н.С. Першай, Ю.Г. Янута, А.М. Абрамец / Материалы Межд. науч.-техн. конф. «Техника и технология защиты окружающей среды», 2–4 октября 2013 г. – Мн.: БГТУ. – С. 11-13.

3 Томсон, А.Э. Торф и продукты его переработки \ А.Э. Томсон, Г.В. Наумова; Нац. акад. наук Беларуси, Ин-т природопользования. – Минск: Беларус. Навука, 2009. – 328 с.

УДК 628.386

Студ. М.А. Лисинецкая

Науч. рук. доц. А.В. Лихачева (кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ ПИГМЕНТОВ ИЗ ОТРАБОТАННЫХ ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА**

В Республике Беларусь гальванические цеха и участки функционируют более чем на 140 предприятиях машиностроения, металлургии, приборостроения, радиотехники и др. Гальваническое производство является одним из наиболее опасных источников загрязнения окружающей среды, так как в данном производстве образуется большое количество разнообразных отходов таких как: отработанные технологические растворы; промывные сточные воды; гальванические шламы; осадки сточных вод.

Данные отходы часто на практике не находят своего применения, так как они имеют сложный непостоянный состав, образуются периодически и в небольших количествах. В основном они подвергаются обезвреживанию, хранению и захоронению. Но отходы гальванического производства содержат ценные компоненты, что обуславливает целесообразность переработки данных отходов с получением товарных продуктов.

Цель данной работы – получить железосодержащие пигменты из отработанных травильных растворов гальванического производства.

Операция травления производится с целью удаления с поверхности металлов окислы, ржавчины и оксидных пленок. Отработанные травильные растворы имеют сложный состав, что затрудняет их дальнейшую переработку. Состав отработанного травильного раствора зависит от того какой травильный агент используется для травления (кислота или щелочь), какие дополнительные компоненты входят в исходный раствор (уротропин, хинолиновые основания, катапин и другие), а также зависит от металла который травится (железо, медь, алюминий и другие). На сегодняшний день отработанные травильные растворы можно перерабатывать с получением: сорбентов, коагулянтов, бешофита, вяжущих материалов, пигментов, железного купороса и других товарных продуктов.

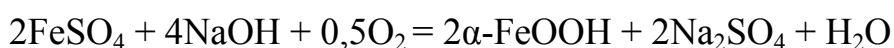
Работа проводилась в два этапа. На первом этапе железосодержащие пигменты получали из модельных отработанных травильных растворов. А на втором этапе результаты были апробированы на реальных отработанных травильных растворах ОАО “МАЗ”.

В работе были получены следующие железосодержащие пигменты:

– пигмент желтого цвета, содержащий гетит ( $\alpha$ -FeOOH). В отработанный травильный раствор добавляли железные стружки, выдерживали до достижения нейтральной (или слабокислой) реакции для снижения остаточного содержания кислоты. Далее раствор смешивали с раствором осадителя. В качестве осадителя использовали раствор гидроксида натрия с концентрацией 40 г/л. Добавления раствора гидроксида натрия заканчивали при отсутствии не осажденного сульфата железа.

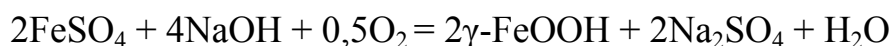
Получение железоксидного пигмента желтого цвета, проводили при нагревании до 40°C и одновременном окислении воздухом в кислой среде. Далее полученную суспензию отфильтровывали и промывали от водорастворимых солей. Сушили при 100-120°C. На цвет пигмента влияет размер частиц и изменяется с их увеличением от зеленовато-желтого до коричневатого желтого.

В основе получения пигмента желтого цвета лежит следующая реакция:



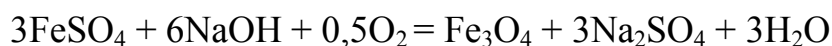
– пигмент оранжевого цвета, содержащий лепидокрокит ( $\gamma$ -FeOOH). Оранжевый железоксидный пигмент получали при осаждении отработанного травильного раствора раствором щелочи до нейтральной среды. После этого суспензию нагревали в течении короткого времени, быстро охлаждали и окисляли воздухом.

В основе получения пигмента оранжевого цвета лежит следующая реакция:



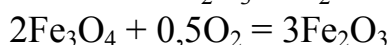
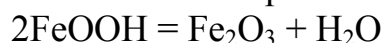
– пигмент черного цвета, содержащий магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). При получении черного железоксидного пигмента осаждение отработанного травильного раствора проводили при температуре 50-60°C и одновременном окислении воздухом в щелочной среде.

В основе получения пигмента черного цвета лежит следующая реакция:



– пигмент красного цвета, содержащий гематит ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Красный железоксидный пигмент получали путем прокалывания железоксидных пигментов гетита и магнетита при 650-700°C.

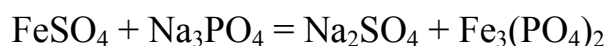
В основе получения пигмента красного цвета лежат следующие реакции:



– пигменты горчичного цвета, содержащий фосфат железа ( $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ ), и темно-красного цвета. В отработанный травильный рас-

твор добавляли железные стружки, выдерживали до достижения нейтральной (или слабокислой) реакции. Далее раствор смешивали с отработанным раствором ванн обезжиривания (состав: 46 г/л тринатрийфосфата, 10 г/л жидкого стекла, 5,5 г/л омыленных жиров). Полученную суспензию отфильтровывали и промывали. Сушили при 100°C, высушенную пигментную массу прокаливали при 600°C. Полученная пигментная масса после высушивания представляла продукт горчичного цвета, содержащий фосфат железа, а после прокаливания продукт темно-красного цвета.

В основе данного процесса лежит следующая реакция:



Во всех вариантах получения пигментных масс, описанных выше, фильтрат содержит сульфат натрия, который может быть использован для предварительной обработки металлоизделий. В фильтрате после отделения нерастворимого осадка, определяли концентрацию железа общего. Из полученных данных можно сделать вывод о том, что происходит практически полное осаждение железа в нерастворимые соединения.

Цвета пигментов, полученных из модельных и реальных отработанных травильных растворов, близки по тону. Это можно объяснить тем, что применяемое в исследовании регулирование состава отработанных травильных растворов с использованием железных стружек позволяет корректировать составы исходных отработанных травильных растворов, что и обеспечивает получение пигментов одного цвета и близких оттенков.

Полученные пигментные массы могут применяться для окрашивания цементных материалов, бетона, строительных смесей, керамики, цементно-песочных и цементно-известковых изделий; для производства кирпича, полимерных и лакокрасочных материалов, в том числе – для приготовления красок, грунтовок, эмалей, предназначенных для отделки поверхностей внутри и снаружи помещений.

Можно сделать вывод, что переработка отработанных травильных растворов с целью получения пигментных масс, является перспективным направлением. Однако выбор способа переработки необходимо уточнять с учетом особенностей проведения процесса травления на предприятии, состава образующегося отработанного травильного раствора.

УДК 504.064.47

Маг. В.И. Чепрасова

Науч. рук. доц. О.С. Залыгина

(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

**ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ  
ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ  
ОАО «ЭКРАН»**

Гальваническое производство в настоящее время по-прежнему остается одним из основных источников загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами, что является недопустимым как с точки зрения охраны окружающей среды, так и рационального использования природных ресурсов. Сточные воды гальванического производства принято делить на отработанные концентрированные технологические растворы и промывные воды [1].

Несмотря на большое содержание загрязняющих веществ в отработанных технологических растворах, на большинстве белорусских предприятий они сбрасываются на те же очистные сооружения, что и промывные сточные воды, что приводит к нарушению работы очистных сооружений. В связи с этим рекомендуется раздельное отведение промывных сточных вод и отработанных технологических растворов с взаимной нейтрализацией последних для получения пигментных материалов.

В данной работе для исследования были отобраны отработанные растворы электролитов никелирования, хромирования, кадмирования и обезжиривания ОАО «Экран» (г. Борисов), составы которых представлены в таблице 1.

К отработанным растворам электролитов никелирования, кадмирования, хромирования добавлялся отработанный раствор обезжиривания до окончания выпадения осадка. Образующиеся осадки отфильтровывались и высушивались при температуре 100°C. Полученные пигментные материалы подвергали прокаливанию при различных температурах.

В таблице 2 представлены уравнения предполагаемых реакций, протекающих при смешивании отработанных растворов электролитов с растворами обезжиривания. Во всех случаях может наблюдаться образование гидроксидов и фосфатов соответствующих металлов (хрома, никеля и кадмия), а также гидроксидов и фосфатов железа, т.к. в отработанных технологических растворах гальванического производства могут присутствовать катионы железа при нанесении покрытий на стальные детали.

**Таблица 1 – Составы отработанных технологических растворов  
ОАО «Экран» (г. Борисов)**

Отработанный технологический раствор	Состав	
	вещество	концентрация, г/л
Электролит никелирования	NiSO <sub>4</sub>	120-140
	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	20-30
	NaCl	5-10
	MgSO <sub>4</sub>	10-30
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50-100
Электролит хромирования	CrO <sub>3</sub>	150-250
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5-2,5
Электролит кадмирования	CdSO <sub>4</sub>	30-60
	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40-60
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40-60
Раствор обезжиривания	NaOH	20-40
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	20-40
	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20-40

**Таблица 2 – Основные предполагаемые процессы, протекающие при проведении эксперимента**

Обозначение	Характеристика отработанных технологических растворов	Основные предполагаемые процессы	Выход, г/л
CrFe-Э100	Отработанные растворы хромирования и обезжиривания (после первой стадии)	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3$ $\text{Cr}^{3+} + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{CrPO}_4 + 3\text{Na}^+$ $\text{Cr}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cr}(\text{OH})_2$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$ $\text{Cr}^{6+} + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}^+$	200
NiFe-Э100	Отработанные растворы никелирования и обезжиривания	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Ni}(\text{OH})_2$ $\text{Ni}^{2+} + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}^+$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$	125
CdFe-Э100	Отработанные растворы кадмирования и обезжиривания	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Cd}(\text{OH})_2$ $\text{Cd}^{2+} + \text{Na}_3\text{PO}_4 = \text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{Na}^+$ $\text{Fe}^{3+} + 3\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_3, \text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2$	116

Перед добавлением раствора обезжиривания к отработанному электролиту хромирования в нем фотоколориметрическим методом была определена концентрация Cr<sup>6+</sup>, которая составила 244 г/л. После осаждения его концентрация уменьшилась до 55 г/л, что позволяет предположить осаждение хрома в шестивалентной форме. Этот факт также подтверждается данными рентгенофазового анализа. Из полученной рентгенограммы следует, что хром осаждается в виде хромата

натрия ( $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ ), который имеет желтый цвет. Полученный коричне-  
вый цвет пигмента может быть связан с одновременным осаждением  
соединений железа, присутствие которого подтверждается данными  
электронной микроскопии.

Характеристика цветов пигментных материалов согласно цвето-  
вой палитре Natural Color System (NCS) и условия их термообработки  
представлены в таблице 3.

**Таблица 3 – Цветовая характеристика пигментов и условия их термо-  
обработки**

Обозначение пигмента	Условия термообработки	Обозначение со- гласно NCS
NiFe-Э0	пигментная паста	S 0530-G
NiFe-Э100	пигмент, высушенный при 100°C	S 0520-G20Y
NiFe-Э230	пигмент, прокаленный при 230°C	S 0520-G40Y
NiFe-Э350	пигмент, прокаленный при 350°C	S 4010-G90Y
CdFe-Э100	пигмент, высушенный при 100°C	S 0505-Y60R
CdFe-Э300	пигмент, прокаленный при 300°C	S 0510-Y10R
CdFe-Э370	пигмент, прокаленный при 370°C	S 3560-Y60R
CrFe-Э100	пигмент, высушенный при 100°C	S 4020-Y

Цвет полученных пигментов определяется тем, в какой форме  
присутствует хромофорный элемент. Пигментные материалы, полу-  
ченные на основе отработанного электролита никелирования, имеют  
зеленую цветовую гамму. Дальнейшее изменение цвета при повыше-  
нии температуры прокаливания до 350°C может быть связано с пере-  
ходом оксида никеля из  $\alpha$ -формы (которая устойчива до 252°C), в  $\beta$ -  
форму, которая имеет более темный цвет. Цвет пигментных материа-  
лов, полученных на основе отработанного электролита кадмирования,  
также скорее всего объясняется осаждением железа наряду с кадмием  
в форме гидроксидов. Получен пигмент красно-коричневого цвета,  
что связано с переходом  $\alpha$ -формы оксида кадмия в  $\beta$ -форму при тем-  
пературе 370°C.

Таким образом, отработанные технологические растворы галь-  
ванического производства ОАО «Экран» рекомендуется отводить от-  
дельным потоком, не смешивая с промывными сточными водами, с  
последующей их взаимной нейтрализацией. Это позволит стабилизи-  
ровать работу действующих очистных сооружений и получить на их  
основе пигменты различной цветовой гаммы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Виноградов С.С. Экологически безопасное гальваническое  
производство / С.С. Виноградов. – Москва: Глобус, 2002. – 352 с.

УДК 504.064.47

Студ. Т.Н.Гайдук

Науч. рук. доц. О. С. Залыгина

(кафедра промышленной экологии, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ ОТРАБОТАННЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСТВОРОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ОАО «БЕЛАЗ»**

На предприятиях машиностроения, приборостроения, металлургии используются процессы нанесения металлических покрытий и обработки поверхности с целью придания ей необходимых свойств. Электрохимический (гальванический) способ нанесения покрытий является наиболее распространенным и применяется для нанесения металлических покрытий, а также для получения оксидных пленок при анодной обработке деталей. Основным его преимуществом считается возможность получать покрытия заданной толщины – от нескольких до десятков и даже сотен микрон.

В Республике Беларусь гальваническое производство функционирует более чем на 140 предприятиях. Наибольшее распространение получили цинковые, хромовые, никелевые и медные покрытия [1].

Одним из предприятий Республики Беларусь, на котором реализовано гальваническое производство, является ОАО «БЕЛАЗ», которое расположено в г. Жодино Минской области. Гальваническое производство на ОАО «БЕЛАЗ» включает следующие технологические процессы:

- подготовка поверхности перед нанесением покрытия (электрохимическое обезжиривание в щелочном растворе, травление и др.);
- межоперационные промывки;
- цинкование, меднение, хромирование в кислых растворах.

Актуальность проблемы: в процессе функционирования гальванического производства используются реагенты, содержащие в своем составе тяжелые металлы. В результате осуществления технологического процесса часть тяжелых металлов теряется с отходами гальванического производства, которые можно разделить в зависимости от источника образования и от предполагаемой технологии последующей переработки на несколько видов:

- отработанные концентрированные технологические растворы (электролиты нанесения покрытий, растворы снятия покрытий, щелочные и кислые травильные растворы и др.);
- промывные воды (малоконцентрированные, образуются в результате промывочных операций);
- гальванические шламы;
- осадки сточных вод [2].



В результате предприятия, на которых осуществляются процессы нанесения гальванических покрытий, являются основными источниками поступления тяжелых металлов в объекты окружающей среды и теряются при этом ценные дефицитные металлы – хром, никель, медь, цинк и др. [1]. Законом Республики Беларусь «Об обращении с отходами» устанавливается приоритет использования отходов по отношению к их обезвреживанию или захоронению.

Целью проведения исследований являлось изучение возможности получения пигментов из отработанных электролитов и отработанного раствора обезжиривания путем взаимной нейтрализации.

Объектами исследования являлись отработанные высококонцентрированные технологические растворы ОАО «БЕЛАЗ», составы которых приведена в таблице 1.

**Таблица 1 – Составы отработанных технологических растворов ОАО «БЕЛАЗ»**

Отработанный технологический раствор	рН	Состав	
		вещество	концентрация, г/л
Хромирование	2	CrO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Cr (III) Примеси: Fe <sub>общ</sub> , Cu(II)	180-220 1,8-4,0 до 15
Меднение	1	CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Примеси: Fe <sub>общ</sub> , Ni(II)	150-250 50-70
Цинкование	5	ZnCl <sub>2</sub> NH <sub>4</sub> Cl AC-45A AC-45B Примеси: Fe <sub>общ</sub> , Cu(II)	40-120 180-220 30-60 3-12
Обезжиривание	9	NaOH Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	20-40 20-40 20-40

Отработанный электролит меднения смешивался с раствором обезжиривания до рН 8,5 (соответствует рН максимального выделения Cu(OH)<sub>2</sub>) в соотношении 1:1,25. При этом наблюдалось образование осадка бирюзового цвета, что говорит о наличии Cu<sub>3</sub>(PO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> светло-зеленого цвета и Cu(OH)<sub>2</sub> голубого цвета. Полученную смесь отфильтровывали, осадок высушивали при 105<sup>0</sup>С до постоянной массы. При сушке наружный слой образца покрывался черным налетом, поскольку при нагревании гидроксид меди (II) переходит в оксид (CuO), который имеет черную окраску.

Отработанный электролит цинкования обрабатывали аналогичным образом: соотношение отработанного электролита к затраченному раствору обезжиривания 1:0,5 до рН 8. В результате протекания

реакции взаимной нейтрализации, образовался осадок белого цвета, что указывает на возможность образования фосфата и гидроксида цинка ( $Zn_3(PO_4)_2 \cdot nH_2O$ ,  $Zn(OH)_2$ ), которые имеют белый цвет. Раствор отфильтровывали, осадок высушивали при  $105^0C$  до постоянной массы. В процессе сушки не наблюдалось изменения цвета образца на желтый, что дает основание исключить  $ZnO$  как продукт протекания реакции.

Отработанный электролит хромирования обезвреживали с применением в качестве восстановителей 10%-ые растворы железного купороса ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) и сульфита натрия ( $Na_2SO_3$ ), а в качестве осадителя – отработанный раствор обезжиривания. Результаты эксперимента приведены в таблице 2.

**Таблица 2 – Результаты экспериментов с отработанным электролитом хромирования**

Восстановитель 10% раствор $FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Восстановитель 10% раствор $Na_2SO_3$	
	без предварительного осаждения $Cr^{3+}$	с предварительным осаждением $Cr^{3+}$
1	2	3
1 этап: восстановление $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} + 14H^+ \rightarrow 6Fe^{3+} + 2Cr^{3+} + 7H_2O$ Осадок не образовался, раствор болотно-зеленого цвета; $c(Cr^{6+})=0,04$ г/дм <sup>3</sup> , $c(Cr_{общ})=2,9$ г/дм <sup>3</sup> , Соотношение отработанного электролита к восстановителю составляет 1:2 2 этап: осаждение полученного раствора отработанным раствором обезжиривания. Произошло образование осадка болотного цвета.	1 этап: восстановление $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$ Соотношение отработанного электролита к добавленному восстановителю 1:8,5 Осадок не образовался. Раствор нагрели до $80^0C$ в результате чего образовался осадок зеленого цвета $(Cr_2(SO_4)_3)$ $c(Cr^{6+})=3,56$ г/дм <sup>3</sup> ; Выход осадка 804 г/л отработанного электролита	1 этап: осаждение $Cr^{3+} + OH^- \rightarrow Cr(OH)_3 \downarrow$ ; $Cr^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow CrPO_4 \downarrow$ ; $Fe^{2+} + 2NaOH \rightarrow Fe(OH)_2 \downarrow$ (белый, иногда с зеленоватым оттенком). Соотношение отработанного электролита к добавленному раствору обезжиривания 1:1,5. Образовался осадок серо-зеленого цвета.
Возможные образовавшиеся соединения $Cr^{3+} + OH^- \rightarrow Cr(OH)_3$ (цвет серо-зеленый); $Cr^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow CrPO_4$ (цвет черный); $Fe^{3+} + OH^- \rightarrow Fe(OH)_3$ (цвет красно-коричневый); $Fe^{3+} + PO_4^{3-} \rightarrow FePO_4$ (цвет желтый) $c(Cr^{6+})=0,000089$ г/дм <sup>3</sup> ,	2 этап: осаждение Осадок не образовался, что говорит об отсутствии $Cr^{3+}$ , при взаимодействии которого с раствором обезжиривания могли образоваться труднорастворимые соединения.	Выход 196 г/л отработанного электролита $c(Cr^{6+})=29$ г/л. 2 этап: восстановление $Cr_2O_7^{2-} + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cr_2(SO_4)_3$ Соотношение фильтрата к раствору обезжиривания 1:1,8, осадок не образуется, $c(Cr^{6+})=24$ г/л.
Продолжение таблицы 2		
$c(Cr_{общ})=0,00029$ г/дм <sup>3</sup> , $c(Fe_{общ})=0,121$ г/дм <sup>3</sup>		При нагреве полученного раствора обра-

<p>соотношение фильтрата к добавленному раствору обезжиривания 1:0,5 После высушивания образуется осадок коричневого цвета. Выход осадка по сухому веществу 94,29 г/ л отработанного электролита</p>		<p>зуется зеленый осадок. <math>c(\text{Cr}^{6+})=13,03\text{г/л}</math>. При дальнейшем осаждении осадок не образуется</p>
--	--	---

В результате экспериментальных данных была доказана возможность получения Zn,Cu и Cr-содержащих пигментов различной цветовой гаммы из отработанных электролитов гальванического производства ОАО «БелАЗ» и отработанного раствора обезжиривания. Это позволит снизить вредное воздействие гальванического производства на природную среду вследствие предотвращения поступления тяжелых металлов в объекты окружающей среды, а также получить товарную продукцию (пигмент), которая может быть использована в лакокрасочной, керамической и других отраслях промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Марцуль, В. Н. Очистка сточных вод гальванических цехов предприятий Республики Беларусь / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина и др. – Труды БГТУ. 2013. № 3 Химия и технология неорганических веществ. – с. 61-66.

2 Марцуль, В. Н. Некоторые направления использования отходов гальванического производства / В. Н. Марцуль, О. С. Залыгина и др. – Труды БГТУ. 2012. № 13 Химия и технология неорганических веществ. – с. 70-75.

УДК615.463:666.9

Студ. А.В. Куксачева

Науч. рук. проф. М.И. Кузьменков

(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

### **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМИНЕРАЛЬНОГО ГИПСОВОГО ВЯЖУЩЕГО ВАРКОЙ В ЖИДКИХ СРЕДАХ**

Гипсовые вяжущие вещества, материалы и изделия на их основе являются востребованными как при производстве гипсокартонных листов, самонивелирующихся полов, перегородок, так и в медицине для изготовления хирургических повязок, лангет. Обычно в качестве сырья используется высококачественный природный гипс, запасов которого, однако, становится все меньше. В ряде случаев высокопрочные гипсовые вяжущие получают на основе сульфогипса, образующегося при очистке известковым молоком дымовых газов ТЭЦ, работающих на каменном угле или мазуте. К сожалению, в Республике Бе-

ларусь нет вышеуказанных видов сырья, и поэтому потребность в таком продукте покрывается за счет импорта из Украины, России и других стран ближнего зарубежья. Расширить сырьевую базу можно с помощью альтернативного сырья, которым может служить синтетический дигидрат сульфата кальция [1]. Предпосылкой такого выбора является наличие в Республике высококачественного карбонатного сырья и свободные ресурсы сравнительно недорогой серной кислоты.

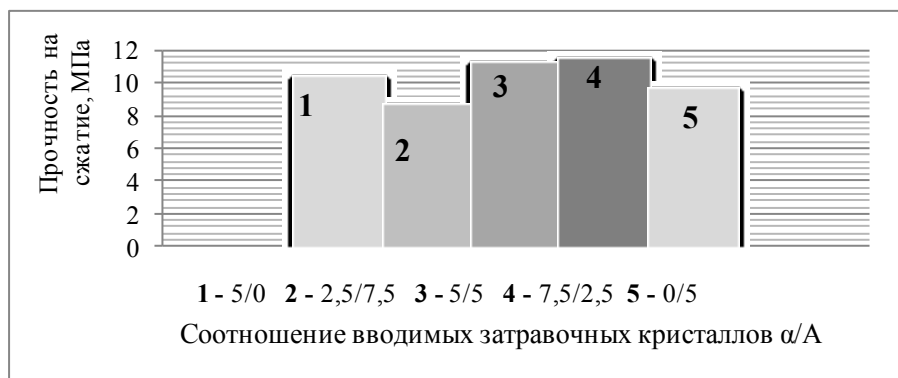
Целью настоящей работы явилась разработка способа получения полиминерального гипсового вяжущего варкой в жидкой среде синтетического гипса, полученного сернокислотным разложением доломитовой муки. Достоинствами такого подхода являются, во-первых, то, что в ходе синтеза дигидрата сульфата кальция можно управлять процессом, получая кристаллы необходимого размера и формы, т.е. осуществлять структурно-управляемый синтез, во-вторых, то, что в качестве жидкой среды для варки синтетического гипса используется раствор сульфата магния, который образуется при разложении доломитовой суспензии в качестве маточника, в-третьих, то, что нами установлена возможность получать полиминеральное гипсовое вяжущее – готовую смесь, состоящую в нужном соотношении из  $\alpha$  –  $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  и ангидрита. Работ посвященных получению полиминерального гипсового вяжущего из синтетического гипса в литературе нами не обнаружено.

Синтез дигидрата сульфата кальция вели при температуре  $70^\circ\text{C}$ , путем смешения концентрированной серной кислоты и доломитовой суспензии (В/Д=3/1) в реакторе при постоянном перемешивании мешалкой лопастного типа. Для приготовления доломитовой суспензии использовались промывные воды при промывке осадка гипсового вяжущего. Известно, что в качестве жидкой среды используются растворы солей и кислот, температура кипения которых превышает  $100^\circ\text{C}$ . Для получения полиминерального гипсового вяжущего пульпу вводили затравочные кристаллы  $\alpha$ -полуhydrата сульфата кальция в количестве 3–5% от массы двухводного гипса и ангидрита [2]. Полученная суспензия состоящая из твердой фазы, состав которой состоит из  $\alpha$ -полуhydrата сульфата кальция, реликтового гипса, а также минеральных примесей перешедших из доломита, подвергалась фильтрации. Полученный кек с влажностью 25% мгновенно подвергался сушке. Ранее было установлено, что при введении 5%  $\alpha$ -полуhydrата сульфата кальция в пульпу гипсовое вяжущее имело наибольшие прочностные показатели. На рисунке 1 представлена зависимость прочности гипсового вяжущего от количества затравочных кристаллов ангидрита.



**Рисунок 1 – Изменение прочности гипсового вяжущего в зависимости от количества затравочных кристаллов ангидрита**

Из рисунка 1 видно, что наибольшая прочность гипсового вяжущего достигается при введении затравочных кристаллов ангидрита – 5%. Дальнейший подбор оптимальных параметров процесса получения полиминерального гипсового вяжущего велся в маточном растворе сульфата магния 25% концентрации. Ранее были установлены оптимальное время варки и зависимость прочностных показателей гипсового вяжущего от кратности промывки полученного на фильтре кекаа-полугидрата сульфата кальция, по результатам исследований выявлено, что при двукратной промывке и времени варки 60 мин. достигаются наибольшие прочностные показатели. Сравнительные прочностные характеристики полиминерального гипсового вяжущего в зависимости от соотношения вводимых затравочных кристаллов  $\alpha/A$  ( $\alpha$ -полугидрата сульфата и ангидрита) представлены на рисунке 2. В данной работе изучалась кинетика процесса перекристаллизации при постоянной температуре дигидрата сульфата кальция в полугидрат и ангидрит.



**Рисунок 2 – Зависимость прочности полиминерального гипсового вяжущего в зависимости от соотношения вводимых затравочных кристаллов ( $\alpha/A$ )**

Было установлено, что полная перекристаллизация дигидрата сульфата кальция в полугидрат протекает за 1 мин., а в ангидрит – в 2,5 раза медленнее. Зависимость степени превращения дигидрата сульфата кальция в полугидрат и ангидрит представлены на рисунке 3. На основании проведенных исследований установлены оптимальные параметры процесса получения полиминерального гипсового вя-

жущего, свойства которого приведены в таблице. Данным способом можно получать мономинеральный  $\alpha$ -полугидрат сульфата кальция, чисто мономинеральный ангидрит и полиминеральное гипсовое вяжущее. Мономинеральные  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$  и ангидрит применяются в фарфорофаянсовой и керамической промышленности для изготовления капов, литевых форм и моделей, в стоматологии и т.д. Полиминеральное вяжущее применяют в первую очередь при производстве сухих строительных смесей для устройства самонивелирующихся полов. Это базируется на том, что после затворения смеси сначала затворяется  $\alpha - \text{CaSO}_4 \cdot 0,5 \text{H}_2\text{O}$ , который дает начальную прочность, а затем ангидрит.

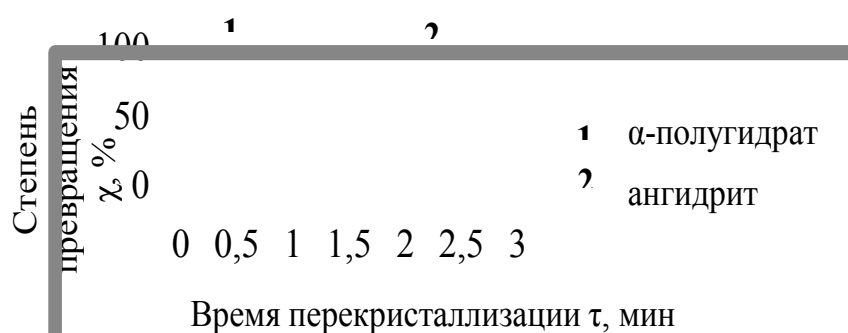


Рисунок 3 – Зависимость степени превращения дигидрата сульфата кальция в  $\alpha$ -полугидрат и ангидрит

Таблица – Оптимальные параметры получения высокопрочного гипсового вяжущего

Название параметра	Единицы измерения	Оптимальное значение
Соотношение вводимых затравочных кристаллов $\alpha/A$ ( $\alpha$ -полугидрата сульфата и ангидрита)	–	5/5
Кратность промывки кека	–	2
Время перекристаллизации	мин	60
Концентрация раствора сульфата магния	мас. %	25

Поскольку в настоящее время за рубежом гипсовое вяжущее такого рода получают путем механического смешения, то данный способ имеет ряд преимуществ: низкие затраты электроэнергии; процесс осуществляется в одном аппарате; идеальное смешение в процессе синтеза (не требует специального смешения). Таким образом, установленные оптимальные параметры процесса синтеза двухводного гипса и переработка его на полиминеральное гипсовое вяжущее позволяют получать целевой продукт марки Г8-Г11. Данный процесс может быть положен в основу промышленной технологии производства гипсового вяжущего в Республике Беларусь.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Кузьменков Д.М., Сакович А.А., Беланович О.Е. Разложение доломита серной кислотой с получением  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и его конверсия на гипсовые вяжущие / Материалы. Технологии. Инструменты, 2013. – № 1. – С. 52–55.

2 Гипсовые материалы и изделия (производство и применение): учеб.пособ / А.В. Ферронская [и др.]; под общ. ред. А.В. Ферронской. – М.: Ассоциация строительных вузов, 2004. – 485 с.

УДК 615.463:666.9

Студ. А.А. Панасеня

Науч. рук. ст. преп. Н.М. Шалухо

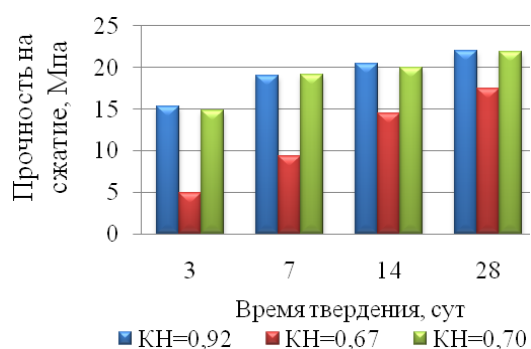
(кафедра химической технологии вяжущих материалов, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ СМЕШАННЫХ ЦЕМЕНТОВ НА ОСНОВЕ КЛИНКЕРОВ РАЗЛИЧНОГО КОЭФФИЦИЕНТА НАСЫЩЕНИЯ**

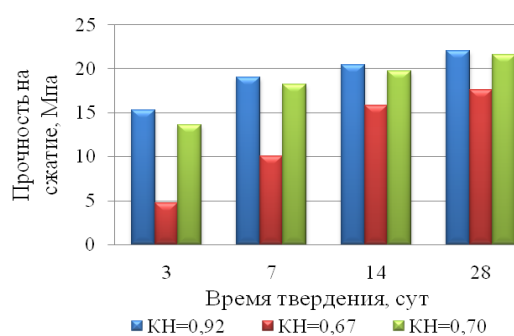
В настоящее время все больший интерес проявляется к производству смешанных цементов на основе клинкера. Смешанные цементы – обобщенное название цементов, представляющих собой тонкодисперсные порошки, полученные введением при измельчении клинкера различных активных добавок. Процентное содержание активных добавок может колебаться в пределах 20–50%. Главная отличительная особенность смешанных цементов в том, что и клинкер, и добавки одновременно являются гидратирующими веществами, то есть обладают способностью схватываться и быстро отвердевать в контакте с водой. Отсюда и название цементов [1]. Для производства цемента могут применяться как природные вещества, так и промышленные продукты. Исходными сырьевыми материалами служат минералы, содержащие главные составные части цемента: оксид кальция, кремнезема, глинозема и оксид железа. Эти компоненты редко встречаются в нужном соотношении в каком-либо одном виде сырья. Поэтому часто приходится подбирать сырьевую смесь по расчету из составляющих, которая должна обеспечить получение заданного химико-минералогического состава клинкера. В Республике Беларусь обычно в качестве сырья для получения портландцементного клинкера используют мел и различного состава полиминеральные глины. Кроме этого для снижения топливно-энергетических ресурсов с сохранением качества продукции используются минерализаторы. В качестве минерализатора используют пиритные (колчеданные) огарки, а на некоторых предприятиях гранулированные шлаки цветной металлургии, которые содержат железо в основном в виде  $\text{FeO}$  [2].

Целью настоящей работы явилось получение смешанного цемента на основе клинкера различного коэффициента насыщения. Достоинством такого подхода является снижение стоимости портландце-

мента при одновременном сохранении прочности. Рассмотрены работы посвященные получению смешанного цемента на основе клинкера различного коэффициента насыщения. Так, например, были изучены свойства смешанного цемента с использованием низкоосновного клинкера с  $KH=0,76$  и обожженного при температуре  $1350^{\circ}C$ . При 10% концентрации низкоосновного клинкера прочность в 28 суточном возрасте снизилась на 11%, а при увеличении доли низкоосновного клинкера до 20–40% возросла и даже превысила прочность рядового цемента [3]. Получен низкоосновный клинкер с различными коэффициентами насыщения (0,67; 0,70). В качестве сырьевых компонентов использовали мел и глину, а в качестве корректирующей добавки пиритные огарки. Из сырьевой смеси катались гранулы диаметром 0,5 см, а затем отправлялись на обжиг в печь. Температура, при которой производился обжиг, составила  $1300^{\circ}C$ , а время выдержки 75 мин. Содержание свободного оксида кальция, при данном режиме обжига, не превысило 1%, что свидетельствует об установлении оптимальных параметров процесса обжига сырьевой смеси для получения портландцементного клинкера. В качестве высокоосновного портландцементного клинкера использовался обычный клинкер, полученный на ОАО «Белорусский цементный завод». Содержание свободного оксида кальция, также не превысило 1%. Зависимость прочности смешанного цемента на основе высокоосновного ( $KH=0,92$ ) и низкоосновного ( $KH=0,67$  и  $KH=0,70$ ) клинкеров при введении 10% низкоосновного клинкера от времени твердения на воздухе представлена на рисунке 1. Из рисунка 1 видно, что прочность чистого высокоосновного цемента и смешанного цемента (с заменой 10% высокоосновного клинкера низкоосновным с  $KH=0,70$ ) практически одинакова, а прочность смешанного цемента с  $KH=0,67$  значительно ниже.



**Рисунок 1 – Изменение прочности обычного и смешанного (при 10% концентрации низкоосновного клинкера) цементов в зависимости от времени твердения в воздушных условиях**

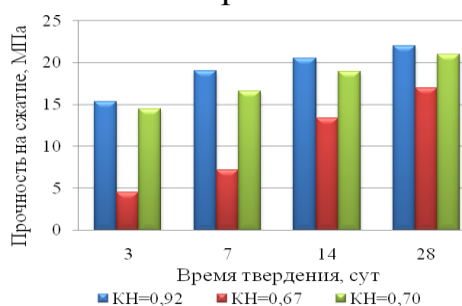


**Рисунок 2 – Изменение прочности обычного и смешанного (при 20% концентрации низкоосновного клинкера) цементов в зависимости от времени твердения в воздушных условиях**

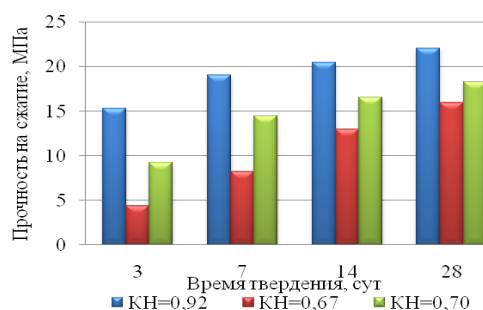


Дальнейший подбор оптимального состава смешанного цемента велся заменой в % соотношении высокоосновного клинкера низкоосновным. Сравнительные прочностные характеристики обычного и смешанного (с введением различного количества в % низкоосновного клинкера) цементов в зависимости от времени твердения представлены на рисунках 2–4.

Таким образом, установленные оптимальные параметры процесса получения низкоосновного клинкера позволяет получить клинкер хорошего качества, что свидетельствует о содержании свободного оксида кальция до 1%. Наилучший результат получен при использовании низкоосновного клинкера с  $KH=0,7$ . При концентрации низкоосновного клинкера до 30%, прочность смешанных цементов в 28-ми суточном возрасте снижается лишь на 8%, по сравнению с чистым алитовым клинкером.



**Рисунок 3 – Изменение прочности обычного и смешанного (при 30% концентрации низкоосновного клинкера) цементов в зависимости от времени твердения в воздушных условиях**



**Рисунок 4 – Изменение прочности обычного и смешанного (при 40% концентрации низкоосновного клинкера) цементов в зависимости от времени твердения в воздушных условиях**

Данные показатели дают основание считать, что такой смешанный цемент может производиться на предприятиях цементной промышленности Республики Беларусь, что позволит снизить сырьевые и топливно-энергетические ресурсы, не теряя при этом прочностных показателей.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Таймасов, Б.Т. Технология производства портландцемента: учеб.пособие/ Б.Т. Таймасов. – Шымкент: ЮКГУ, 2003. – 297 с.

2 Кузьменков, М.И. Химическая технология вяжущих веществ: учеб.пособие для студентов специальностей «химическая технология неорганических веществ, материалов и изделий»/ М.И. Кузьменков, О.Е. Хотянович. – Минск: БГТУ, 2008. – 264 с.

3 Журавлев, П.В. Синтез низкоосновного малоэнергоёмкого клинкера с использованием шлаков и получение высококачественного смешанного цемента: автореф. дис. ... канд. тех-х. наук / Журавлев Петр Владимирович; Белгородская ГТАСМ. – Белгород, 2000. – 19 с.

**ПОЛУЧЕНИЕ ОКРАШЕННОГО СИЛИКАТНОГО  
КИРПИЧА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПИГМЕНТОВ  
НА ОСНОВЕ ЖЕЛЕЗНОГО КУПОРОСА**

В связи с переходом на Европейские строительные нормы рядовой силикатный кирпич по теплотехническим свойствам является неконкурентоспособным с другими стеновыми материалами и не будет использоваться для ограждающих конструкций жилых зданий. В связи с этим белорусские предприятия выпускают в основном лицевой кирпич. Недостатком обычного лицевого кирпича является образование высолов на поверхности и зачастую неестественные цвета, поэтому наиболее перспективным направлением в данном производстве является выпуск окрашенного кирпича с декоративной колотой поверхностью. В Республике Беларусь колотый окрашенный кирпич выпускается в СЗАО «Кварцмелпром», ОАО «Березовский КСИ», ОАО «Любанский комбинат строительных материалов», однако его использование для отделочных работ ограничивается высокой стоимостью, так как пигменты имеют высокую стоимость. Поэтому большое значение приобретает использование промышленных отходов и полуфабрикатов, обладающих красящими свойствами, например, железного купороса и гальванических шламов [1]. Гальваношламы (ГШ) – это осадки, получаемые при очистке сточных вод гальванических производств путем обработки их щелочными растворами –  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , которые обычно содержат тяжелые металлы, а также железо и другие элементы в тех или иных соотношениях, поэтому являются экологически опасными из-за возможного загрязнения почв и природных вод [2]. В 2013 году объем образования таких шламов составил около 7 тыс. тонн, а уровень его использования не более 10%. На кафедре технологии неорганических веществ и общей химической технологии накоплен необходимый научный опыт работы с отходами промышленных предприятий, в частности с гальваношламами и железным купоросом. Исследован химический и фазовый состав, дисперсность шламов, образующихся при очистке сточных вод. Что касается нестабильности свойств гальваношламов, то из-за малотонажного производства для экспресс-анализа разработана методика и критерии определения его химического состава, позволяющие использовать комбинацию различных шламов и получения необходимой равномерной окраски. Производство пигментов на основе гальваношламов и железного купороса планируется к организации на производственных мощностях ЗАО «Парад». К пигменту, который применяется для окраски кирпи-

ча, предъявляются определенные требования. В частности, красящее вещество должно обладать высокой стойкостью к действию извести, должно выдерживать температуры, необходимые для тепловлажностной обработки кирпича и обладать свето- и атмосферостойкостью. Мной был исследован разработанный на кафедре ТНВиОХТ синтетический пигмент на основе модифицированного сульфата железа. Методика получения его такова: смешивают в требуемом соотношении железный купорос с содой, далее сушат в сушильном шкафу при  $T=200^{\circ}\text{C}$  в течении 2-3 часов. После сушки производят помол в мельнице в течении 5 минут. Далее прокаливают в муфельной печи при  $T=750^{\circ}\text{C}$  в течении 1 часа. После прокаливания производят промывку от сульфат ионов горячей водой. Затем сушат до постоянной массы при  $T=110^{\circ}\text{C}$  и просеивают через сито 0,063 мм. Пигмент вводился двумя способами: в известково-песчаное вяжущее при помоле с дозировкой 1,5%, 2%, 2,5% от массы силикатной смеси; в силикатную смесь до гашения пигмент вводился с дозировкой 1,5%, 2%, 2,5% от массы силикатной смеси. Зависимость прочности силикатного кирпича от дозировки пигмента, введённых до гашения в силикатную смесь, а также зависимость прочности силикатного кирпича от дозировки пигмента, введённых в известково-песчаное вяжущее при помоле представлена на рисунке 1.



**Рисунок 1 – Зависимость прочности силикатного кирпича от дозировки пигмента**

В таблице 1 представлены оттенки цветов окрашенного кирпича, получившиеся при вводе пигмента в силикатную смесь до гашения, по сравнению с контрольным образцом – неокрашенным силикатным кирпичом.





**Таблица 1 – Оттенки цветов при вводе пигмента в силикатную смесь до гашения**

Дозировка, %	1,5%	2%	2,5%	Контрольный образец
До гашения				

В таблице 2 представлены оттенки цветов окрашенного кирпича, получившиеся при вводе пигмента в совместном помоле с ИПВ, по сравнению с контрольным образцом – неокрашенным силикатным кирпичом. Отмечено, что в зависимости от способа ввода и дозировки пигмента изменялся цвет образцов. Так, самыми яркими получились образцы, в которых пигмент вводился с совместным помолом с ИПВ.

Исходя из рисунка 1 и таблиц 1–2 была установлена оптимальная дозировка пигмента равная 2%, которая удовлетворительна и по цветовым, и по прочностным свойствам образцов. Также из рисунка 1 можно сделать вывод о том, что пигмент – не инертный материал и что он участвует в процессе твердения.

**Таблица 2 – Оттенки цветов при вводе пигмента при в совместном помоле с ИПВ**

Дозировка, %	1,5%	2%	2,5%	Контрольный образец
До гашения				

Высокие прочностные характеристики окрашенного силикатного кирпича с дозировкой пигмента-наполнителя до 2% обусловлены тем, что пигмент-наполнитель на основе железного купороса ускоряет процесс образования низкоосновных гидросиликатов кальция.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Технологические и экономические аспекты утилизации гальваношламов / М.Ш. Баркан [и др.] // Экология и промышленность России. – 2007. – №6. – С. 24–25.

2 Утилизация твердых отходов производства с получением пигментов и других неорганических материалов / Л.Г. Герасимова [и др.] // Экология промышленного производства. – 2007. – №7. – С. 34–40.

УДК 678.6

Студ. Ю. О. Лобусова

Науч. рук. доц. Е.И. Кордикова

(кафедра механики материалов и конструкций, БГТУ)

### **АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ**

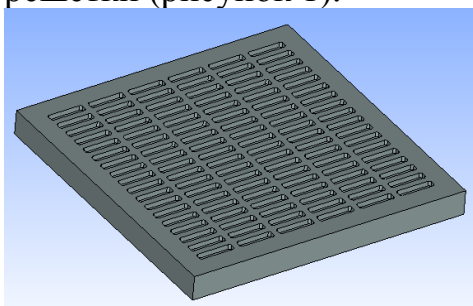
Переработка наполненных термопластов связана с протеканием ряда физических и химических процессов. Поэтому выбор оптимального способа формования должен осуществляться на основе анализа всех факторов с учетом их важности в каждом конкретном случае [1].

Концепция горячеканального литья получила широкое распространение и популярность из-за того, может применяться для изготов-

ления изделий с тонкими стенками, что приводит к уменьшению веса, экономии сырья и значительному сокращению времени охлаждения [2].

В программных продуктах Autodesk Moldflow Adviser и Autodesk Moldflow Insight моделирование горячеканального литья производится с учетом основных факторов, влияющих на поведение полимерного материала в условиях литья под давлением: диссипации тепла при сдвиговом течении и сжатии, реологических, теплофизических и других характеристик применяемой марки полимерного материала.

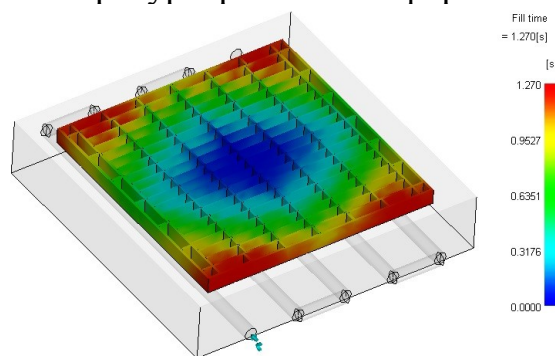
Моделирование процесса литья в Moldflow представлено на примере ливневой решетки – самого важного и сложного элемента системы точечного водоотвода, представляющего собой пластину с сотами и ребрами жесткости, которые находятся под основной частью решетки (рисунок 1).



**Рисунок 1 – Конструкция ливневой решетки**

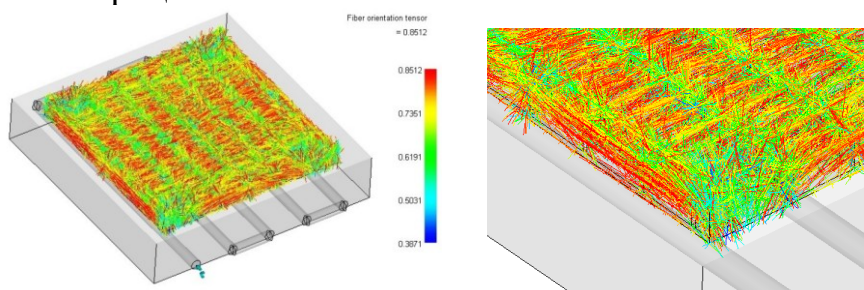
- заполняемость формы (время);
- процесс охлаждения изделия (время, температура);
- расположение волокон в плоскостях;
- усадка и коробление материала в изделии.

Моделирование горячеканального литья происходит после задания характеристик литьевых каналов и втулки, а так же охлаждающих каналов. Результаты расчета по минимальному времени заполнения формообразующей оснастки (рисунок 2) позволяют определить оптимальные значения основных технологических параметров: давление литья – 145 МПа, температуры расплава и формы 240°C и 80°C.



**Рисунок 2 – Время заполнения формообразующей полости**

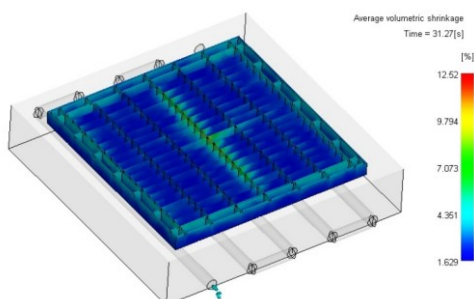
Форма заполнена полностью, недоливы отсутствуют, время заполнения формы составляет 1,27 с. Распределение волокон в изделии влияет на механические характеристики. Недостатком расчета в Moldflow является то, что программа не учитывает длину волокон и их разрушение в процессе литья.



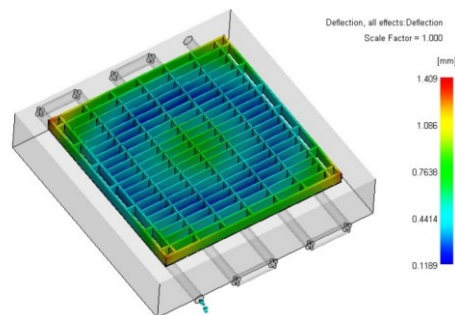
**Рисунок 3 – Ориентации волокон в изделии**

На рисунке 3 изображено идеальное расположение волокон в изделии: волокна ориентированы вдоль стенок изделия. В реальном случае волокна имеют множество переломов и перегибов, что необходимо учитывать при прогнозировании эксплуатационных свойств материала в изделии.

Моделирование конструктивной целостности литого изделия помогает оценивать проект детали и формы, контролируя при этом усадку (рис. 4) и деформации (рис.5) на основе параметров обработки и данных материалов.



**Рисунок 4 – Средняя объемная усадка**



**Рисунок 5 – Коробление детали в результате охлаждения**

Изменение размеров и отклонение формы лежат в пределах 0,12–1,41 мм. Наибольшие изменения формы и размеров наблюдаются по контуру решетки (~0,76 мм), в углах (до 1,4 мм), а так же в центре (0,55 мм). Точно скорректированную модель можно использовать для изготовления формообразующей оснастки и дальнейшего изменения геометрии.

Для стабилизации размеров и исключения возможности изменения формы оптимизируют температурный режим и соотношение температур расплава и формы, времени выдержки под давлением до пол-

ного охлаждения изделия. Уменьшению усадки способствует подбор температурного режима, который не допускает перегрева расплава.

В результате произведенных расчетов можно сделать вывод о том, что процесс горячеканального литья является достаточно эффективным, снижает время цикла. Но существуют и недостатки, которые являются следствием недоработки технологического процесса, так как присутствуют дефекты и значительная усадка.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Т. Освальд, Л.-Ш. Тунг, П. Дж. Грэмман. Литье пластмасс под давлением. Материалы и технологии, узлы смыкания, литьевые формы, конструирование изделий, выявление и устранение дефектов. СПб.: Профессия, 2006. – 712с.

2 Унгер П. Технология горячеканального литья. – СПб.: Профессия, 2009. – 220 с.

УДК 678.6

Студ. О. О. Верабейчик

Науч. рук. доц. Е. И. Кордикова

(кафедра механики материалов и конструкций, БГТУ)

### **ТЕХНОЛОГИЯ МЕХАНОФОРМОВАНИЯ СТЕКЛОНАПОЛНЕННЫХ ЛИСТОВЫХ МАТЕРИАЛОВ**

Технология механоформования листовых полимеров основана на использовании высокоэластических свойств полимерной заготовки, получаемых при ее нагревании выше температуры стеклования. Под действием давления на поверхность разогретой до эластичного состояния заготовки происходит ее пластическая деформация. После охлаждения полимера, получится точная копия формообразующей поверхности [1].

По сравнению с обычной технологией получения изделий применение листовых полимеров дает следующие преимущества: сохранение толщины по всему изделию, бесшовность изделия, возможность производства крупногабаритных изделий, простота технологии, относительно невысокая стоимость основного оборудования и формирующего инструмента.

Недостатки связаны с наличием вспомогательных технологических операций, зависимостью процесса от наличия исходных заготовок и достаточно большим количеством технологических отходов [1].

В представленной работе исследуется формуемость листового стеклонеполненного АБС-пластика. Для проведения испытаний использовались образцы с размерами 100×100×5 мм, установка для испытания на выдавливание листов сферическим пуансоном, для полу-

чения данных применялся аналогово-цифровой преобразователь ADAM.

В ходе испытания образцы зажимались между двумя рамками и нагревались до температуры формования, контроль температуры в образце осуществлялся термопарой. После того как образец нагрелся до заданной температуры его помещали в установку и производили вдавливание сферическим пуансоном, одновременно при помощи преобразователя ADAM записывали показатели деформирования образца, визуально контролировали изменение внешнего вида материала.

Время нагрева  $\tau$  листовых заготовок перед формованием, помещенных между металлическими плитами, снабженными электронагревателями, рассчитывали по формуле [2]:

$$\tau = \frac{\delta^2}{4 \cdot a} \cdot F_0$$

где  $\delta$  – толщина листа (5 мм),  $F_0$  – критерий Фурье, определяемый графически по критерию температурной разности  $\theta = \frac{t_c - t_0}{t_c - t_{\text{ф}}}$  ( $t_c$  – температура нагревателя (160°C);  $t_{\text{ф}}$  – температура вытяжки (150 °C);  $t_0$  – начальная температура заготовки (25°C)),  $a$  – коэффициент температуропроводности композита (0,12 м<sup>2</sup>/с).

Рассчитанное время нагрева заготовки не должно превышать время, через которое в материале, за счет термоокислительной деструкции, произойдет снижение относительного удлинения при разрыве на 10% [2]. Расчетное время прогрева листовой заготовки составило 35 с. Давление формования обычно подбирается опытным путем, при этом во всех случаях оно должно быть минимально, чтобы уменьшить экономические затраты, и обеспечить получение изделий нужной конфигурации. При формовании конкретного изделия формирующийся перепад давления определяется в зависимости от материала заготовки, от толщины листа, от сложности конфигурации изделия, от допустимых пределов скорости вытяжки данного термопласта. Обычно при получении изделий простой формы при отношении глубины вытяжки к диаметру не более 0,5 и толщине исходной заготовки от 5 мм рекомендуется применять давлением до 2,5 МПа [2]. При выборе температуры формования следует учитывать формуемость материала при данной температуре и свойства получаемых изделий. Температура разогрева должна соответствовать высокоэластичному состоянию перерабатываемого материала. Рекомендуемые значения для листового АБС-пластика – 150–160°C. Правильный выбор этой температуры по-

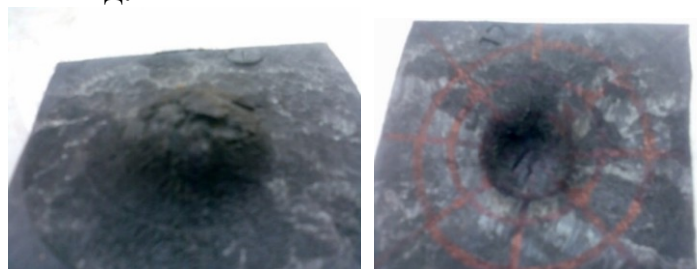


зволяет в определенных пределах регулировать механические свойства и разнотолщинность формируемого изделия [2]. Формование при температурах, близких к температуре перехода из высокоэластического состояния в стеклообразное приводит к появлению в углах изделия пятен переохладения, может происходить разрыв материала (рисунок 1).



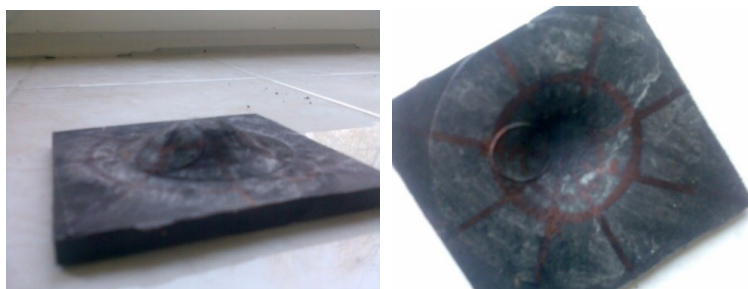
**Рисунок 1 – Образцы после вдавливания сферическим пуансоном при температуре 150°C и давлении 0,9 МПа**

При формовании в области высоких температур, близких к температурам вязкотекучего состояния, заготовки приобретают высокую мягкость, вследствие чего возможно пригорание и деформация на поверхности (рисунок 2). Если происходит перегрев материала, то в силу деформации ухудшаются механические свойства изделия и ухудшается внешний вид.



**Рисунок 2 – Образцы после вдавливания сферическим пуансоном при температуре 160°C и давлении 1,5 МПа**

Анализ полученных результатов позволяет определить оптимальные температуры и давление для получения качественного образца (рисунок 3), без разрывов в вершине сферы, потери глянцевого блеска поверхности материала и при постоянной толщине.



**Рисунок 3 – Образцы после вдавливания сферическим пуансоном при  $T = 160^\circ\text{C}$  и усилии  $p = 0,9$  МПа.**

В результате испытаний были определены оптимальные параметры формования изделия (температура формования 160°C, давление 0,9 МПа) и установлена пригодность стеклонаполненных АБС листов к термоформованию.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Переработка пластмасс / Шварц О., Эбелинг Ф.-В., Фурт Б.; под общ. ред. А.Д.Паниматченко. – Спб.: Профессия, 2005. – 320 стр.

2 Шварцманн П. Термоформование. Практическое руководство / Иллинг А.; пер. с англ. под ред. М. А. Шерышева – Спб.: Профессия, 2007. – 228 стр. 2007 – 278 с.

УДК 678.06: 678.027

Студ. Я. И. Поженько

Научн. рук. доц. А. В. Спиглазов

(кафедра механики материалов и конструкций, БГТУ)

## **ТЕХНОЛОГИЯ СОВМЕЩЕНИЯ ВОЛОКНИСТОГО НАПОЛНИТЕЛЯ С РАСПЛАВОМ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИМЕРА**

**Введение.** В Республике Беларусь изделия из КМ на основе терморезактивной матрицы и стеклянных волокон производит ряд крупных предприятий, таких как ОАО «Осиповический завод автомобильных агрегатов», ОАО «Минский завод колесных тягачей», СООО «СМИавтотранс», ОАО «Полоцк-стекловолокно», ООО «Белкарпластик» и др. При производстве изделий из композиционных материалов, на основе терморезактивных смол образуются отходы, практически не подлежащие вторичной переработке. В среднем объем отхода составляет около 10% от массы компонентов на производство изделий, что дает тысячи тонн не утилизируемых материалов в год.

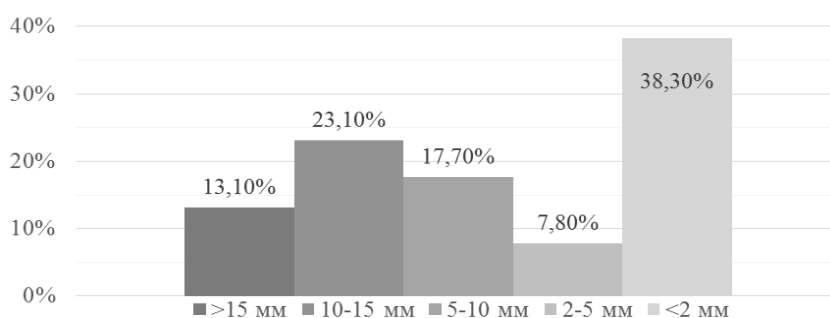
Наиболее привлекательной для вторичного использования является волокнистая фракция утилизируемых стеклопластиков. Утилизация происходит путем выделения стекловолокна из отхода и использование его в качестве наполнителя для вторичных композиций на основе термопластичного полимера. Однако волокнистая фракция измельченных отходов имеет низкую насыпную плотность [1] в следствии чего возникают трудности с их хранением, транспортированием и подачей в перерабатывающее устройство.

**Цель** – оптимизировать процесс подачи волокнистой фракции отходов стеклопластиков в смеситель для получения фиксированной степени наполнения во вторичной композиции на основе отходов термопластичных полимеров, повысить эффективность хранения и транспортирования данных отходов. Для достижения поставленной цели исследовали кинетику уплотнения волокнистой массы под дей-

ствием нагрузки, определения фракционного состава продуктов измельчения стеклопластиков в их исходном виде и после механического воздействия при уплотнении.

**Основная часть.** Известно, что волокнистые отходы стеклопластиков обладают практически нулевой сыпучестью, угол естественного откоса составляет  $70\text{--}80^\circ$  [2]. Наряду с низкой насыпной плотностью это приводит к низкой эффективности транспортировки, хранения и подачи массы в пластикатор. Основная проблема заключается в синхронизации производительности при подаче расплава термопластичного полимера и введении волокна при совмещении компонентов. При средней производительности червячного экструдера в  $80\text{ кг/ч}$  для обеспечения степени наполнения в  $50\text{ мас. \%}$  необходимо реализовать такую же производительность по подаче отхода, а это от  $1\text{ до }2\text{ м}^3$  низко сыпучей массы, при насыпной плотности в  $0,04\text{--}0,10\text{ г/см}^3$  [1].

Решить часть проблем технологического характера возможно за счет предварительного уплотнения волокнистой массы. Кинетику уплотнения определяли для двух видов волокнистых отходов: исходные продукты измельчения стеклопластиков (в дальнейшем – неклассифицированные отходы) и  $50\text{ мас. \%}$  длиноволокнистой фракции путем отсева мелкодисперсных включений ситовым способом (классифицированные отходы). Результаты ситового анализа представлены на рисунке 1. Отбрасывая фракции с размерами более  $15\text{ мм}$ , в следствии наличия в ней нераздробленные куски отходов стеклопластика, негодные к переработке, и фракции с размерами менее  $2\text{ мм}$  – стеклянная пыль и раздробленная смола, которые не несут упрочнения в КМ ввиду размеров, меньших эффективной длины. Таким образом полезный выход составляет порядка  $50\%$  от общей доли волокон.

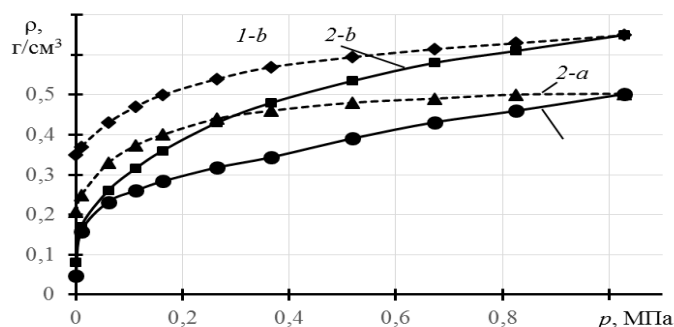


**Рисунок 1 – Гистограмма распределения размеров волокон по фракциям**

Для построения кривых уплотнения использовали прессование навесок волокнистой массы в таблет-формах [2]. В результате эксперимента определены насыпная плотность классифицированного волокна –  $0,045\text{ г/см}^3$  и неклассифицированного –  $0,080\text{ г/см}^3$ , что согла-

суется с литературными источниками. Результаты исследования процесса уплотнения представлены на рисунке 2.

После уплотнения под давлением до 1 МПа плотность материала уменьшается в 8–9 раз. Из графиков видно, что при снятии нагрузки наблюдается гистерезис по плотности материала – плотность материала не возвращается к исходному значению и остается на уровне 0,20 г/см<sup>3</sup> для классифицированного отхода и 0,30–0,40 г/см<sup>3</sup> для неклассифицированной массы, что в 4–5 раз превышает насыпную плотность. Данный эффект объясняется релаксацией напряжений в волокнистой массе за счет механического разрушения волокон под действием давления уплотнения [3]. При сохранении давление на уровне 0,3 МПа коэффициент уплотнения у неклассифицированных отходов доходит до 6–7 раз, у классифицированных до 7–8 раз. Следовательно, целесообразно уплотнять материал перед переработкой и хранить при спрессованном под давлением в 0,3 МПа.



- a) классифицированные отходы (1-a – нагрузка, 2-a – разгрузка);  
b) неклассифицированные отходы (1-b – нагрузка, 2-b – разгрузка)

**Рисунок 2** – кинетика уплотнения и разуплотнения отходов стеклопластика

**Заключение.** В результате исследований установлено, что за счет эффекта релаксации внутренних напряжений возможно необратимое уплотнение волокнистой массы с увеличением плотности в 4–8 раз по сравнению с исходной насыпной. Процесс уплотнения достаточно просто реализовать технически путем применения калибрующих валков большого диаметра.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Кордикова Е.И. Композиционные материалы. Лабораторный практикум. – Минск: БГТУ, 2007. – С. 122–124.
- 2 Ставров В.П. Механика композиционных материалов: учебное пособие. – Минск: БГТУ, 2008. – С. 165.
- 3 Ставров В.П., Шубенкова Е.В. Механизмы разрушения стекловолокна при совмещении с полимерным расплавом в червячном экструдере // The 4th International Symposium on Failure Mechanics of Materials and Structures. – Augustów, 2007. – pp. 251–254.

## КОНСТРУКЦИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБЛИЦОВОК ДЛЯ ТРЕХСЛОЙНЫХ ПАНЕЛЕЙ

Трехслойные стеновые панели применяются в строительстве торговых центров, домов коттеджного типа, блок-контейнеров и прочих сооружений [1]. Их основное преимущество – высокая скорость монтажа при возведении сооружений.

Трехслойная стеновая панель состоит из несущих слоев облицовок и промежуточного теплоизоляционного слоя (рис. 1).



Рисунок 1 – Схема трехслойной стеновой панели

Внутренний слой, наряду с выполняемой им функцией теплоизоляции, также разносит слои облицовки, что позволяет повысить удельную жесткость конструкции. В качестве заполнителя для промежуточного слоя применяются относительно нежесткие материалы с высокими теплоизоляционными свойствами, такие как пенополиуретан, пенополистирол, минеральная вата, а так же их комбинации.

Облицовки являются каркасным элементом конструкции трехслойной стеновой панели и предназначены также для защиты теплоизоляционного слоя от атмосферного воздействия. В настоящее время применяют облицовки из профилированного листа металла, с толщиной около 0,55-0,8 мм [2].

Цель данной работы – оценить возможность замены металлического профилированного листа в конструкции трехслойной стеновой панели на облицовку из композиционного материала на основе конструкционной стеклоткани и термопластичных связующих, в том числе вторичных.

Задачи – проработка конструкции облицовки трехслойной панели, оценка технологических особенностей их получения, проработка конструкции основного технологического оборудования.

Применение композиционного материала для облицовки позволит заменить импортируемый металл, а также исключить стадии нанесения декоративного и защитного слоя, которые присутствуют при производстве изделий-аналогов из профилированного листового ме-

талла. К конструктивным особенностям облицовок относятся конструкция гофр и замковых соединений.

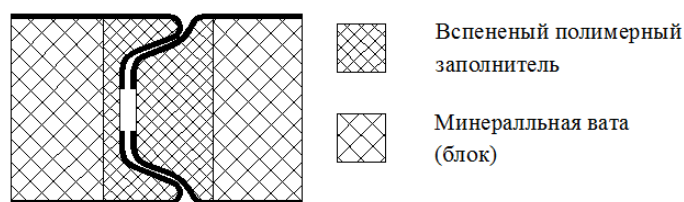
Гофрирование поверхности облицовки позволяет развить поверхность облицовки, что будет способствовать связи ее с теплоизоляционным слоем. Кроме этого, гофрированная поверхность обладает большей жесткостью по сравнению с гладкой поверхностью той же толщины. Наиболее распространенная геометрия гофр представлена на рисунке 2. Возможно применение гофрированных облицовок как с обеих сторон трехслойной стеновой панели, так и только на лицевой поверхности панели.



а) – трапециевидная; б) – волнистая; в) – накатка

**Рисунок 2 – Форма гофр**

Место соединения панелей оформлено, так называемым замковым соединением (рис. 3), которое исключает смещение панелей.



**Рисунок 3 – Схема заполнения замка**

Заполнение полостей замкового соединения в трехслойной панели возможно реализовывать комбинируя, как показано на рисунке 3, теплоизоляционные материалы: минеральная вата в виде листовых материалов (блоков) размещается в основной части панели, а более сложное по конфигурации место соединения заполняется вспенивающимся наполнителем.

Для получения облицовок предложено применять конструкционные стеклянные ткани производства ОАО «Полоцк-Стекловолокно». Причем для обеспечения требуемой жесткости облицовок и панели в целом, а также для повышения производительности целесообразно применять ткани с высокой поверхностной плотностью, например TG-430 [3] в 1-3 слоя, а для поверхностного слоя можно использовать ткань низкой поверхностной плотностью, т.е. с мелким переплетением, с целью придания эстетичного внешнего вида.

В качестве связующего материала рекомендуется применять полимеры с показателем текучести расплава не ниже 20 г/10 мин: поли-

амид, полипропилен, полиэтилентерефталат и другие, в том числе вторичный.

Технология изготовления облицовки предполагает пропитку пакета наполнителя (стеклоткани) в пропиточной головке полимером, подаваемым из червячного пресса, с последующим формообразованием непосредственно после пропитки, т.е. в одну стадию (рис. 4).

Основными элементами оборудования, специфичными для предложенной технологии, являются пропиточная головка и профилирующее устройство.

В предложенной конструкции пропиточной головки реализуется подача расплава полимера по ширине ткани из щелей коллекторов, помещенных в корпус. При этом подача полимера организуется таким образом, чтобы излишки полимера во входной части стекали вниз, не загрязняя ткань. В выходной части пропиточной головки предложено также придавать профилю гофрированную форму.

Формование замков и фиксирование формы гофр осуществляется в охлаждаемом профилирующем устройстве, которое представляет собой пару плит, или пару роликов, или комбинированную из этих элементов систему. Способ формования будет зависеть от особенностей поведения связующего полимера и сложности конструкции облицовок.

Получен экспериментальный образец гофрированной облицовки стеновой панели на основе стеклоткани Т10-14 (два слоя) и вторичного полиэтилентерефталата. Качество пропитки удовлетворительное, так как при пропитке двух слоев ткани полимер проник внутрь пакета наполнителя. Гофры формировались также удовлетворительно между двумя охлаждаемыми плитами с соответствующим рельефом поверхностей. Из полученных образцов облицовки изготовлен макет трехслойной стеновой панели с наполнителем из монтажной пены (рис. 5).

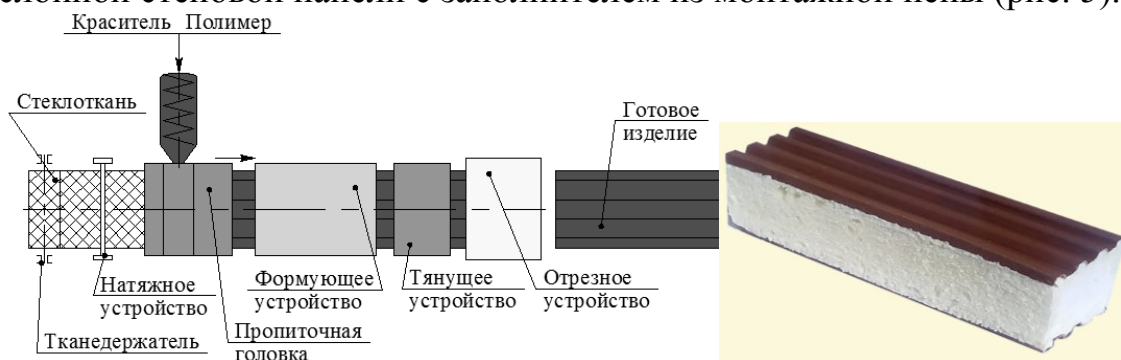


Рисунок 4 – Схема технологической линии

Рисунок 5 – Макет стеновой трехслойной панели

Итак, в ходе проведенной работы разработана конструкция облицовки для трехслойной стеновой панели, предложена технология изготовления и конструкция основного технологического оснащения

для производства облицовки, проведены экспериментальные технологические работы. Результаты работы показывают, что работа в выбранном направлении целесообразна.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Панели строительные трехслойные стеновые и кровельные с металлическими облицовками и минераловатным утеплителем. Рекомендации по применению. ТУ 5284-183-01217836-2005. – Введ. 07.11.2005. – Челябинск: 2005. – 49 с.

2 Панели трехслойные со стальными облицовками и утеплителем из минеральной ваты для строительства. Технические условия. ТУ 5284-048-00110473-2001. – Введ. 01.09.2001 – Самара: 2001. - 22 с.

3 ОАО «Полоцк-Стекловолокно» [Электронный ресурс] / Производитель стекловолокна и материалов на его основе. – Полоцк, 2014. – Режим доступа: <http://www.polotsk-psv.by>. – Дата доступа: 03.04.2014.

УДК 674.055

Студ. П. С. Бобылёв

Науч. рук. проф. В. С. Вихренко

(кафедра теоретической механики, БГТУ)

#### **АНАЛИЗ ОТНОСИТЕЛЬНОГО РАВНОВЕСИЯ ПОДВИЖНОГО АСИММЕТРИЧНО РАСПОЛОЖЕННОГО СЕКТОРА ФРЕЗЫ**

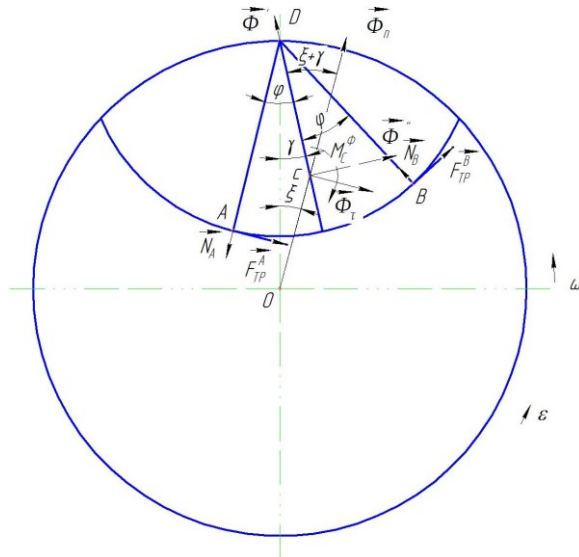
Фрезерование широко используется в деревообработке [1,2]. В данной работе рассматривается конструкция сборной фрезы [3] для продольно-фрезерных, фрезерных и карусельно-фрезерных станков, обрабатывающих центров и автоматических линий с подвижным сектором, несущим режущий нож. Фреза предназначена для цилиндрического, профильного и фасонного фрезерования древесины всех пород и под разными углами резания, а также кромок облицованных и не облицованных древесностружечных, цементно-стружечных плит и плит MDF и кромок фанеры.

Конструкция фрезы (рисунок 1) состоит из корпуса, в котором расточены два, три или четыре паза типа “ласточкин хвост”. В пазы корпуса устанавливают поворотные быстросъемные секторы-ножедержатели. Для настройки резца на требуемый угол резания (в зависимости от режима резания, инструментального материала ножа и обрабатываемого материала) сектор-ножедержатель поворачивают и фиксируют в требуемом положении винтами.

Ранее [4] была рассмотрена ситуация, когда сектор занимал симметричное по отношению к корпусу фрезы положение. Ниже рассмотрим ситуацию, когда сектор-ножедержатель смещен из симметричного положения на угол  $\gamma$ . Это приводит к перераспределению сил, действующих на сектор и, соответственно,



расчет устойчивости относительного равновесия сектора при изменении угловой скорости вращения фрезы требует уточнения. В работе рассмотрен такой уточненный расчет, однако было использовано приближенное значение расстояния от оси вращения фрезы до центра масс сектора.



Радиус фрезы равен  $R$ , подвижного сектора –  $r$ . Показаны силы нормального давления  $N_A$  и  $N_B$  и силы трения  $F_{тр}^A$  и  $F_{тр}^B$ , нормальная  $\Phi_n$  и касательная  $\Phi_\tau$  силы инерции, а также момент сил инерции  $M_C^\phi$ . Фреза вращается с постоянным угловым ускорением  $\varepsilon$

Рисунок 1 – Схема фрезы с подвижным сектором ADB

Для удобства составления уравнений динамического равновесия разложим касательную и нормальную силы инерции на составляющие вдоль оси симметрии сектора  $\Phi$  и перпендикулярную ей  $\Phi^\perp$ .

На начальном этапе разгона фрезы, когда сектор касается корпуса в двух крайних точках  $A$  и  $B$ , уравнения моментов сил относительно точек  $A$  и  $B$  позволяют записать для реакций соотношения:

$$N_B = \frac{A}{C} \varepsilon \quad N_A = \frac{A_1}{C} \varepsilon$$

где  $A = -\alpha + \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot (\varphi - \theta - \alpha) \cdot \theta = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot (\varphi - \theta + \alpha) \cdot \theta$

$$A_1 = -\alpha + \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot (\varphi + \theta - \alpha) \cdot \theta = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot (\varphi + \theta - \alpha) \cdot \theta$$

$$\alpha = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \frac{\omega^2}{\varepsilon} = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \alpha + \alpha \quad \omega = \varepsilon \cdot t \quad \alpha = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \alpha + \alpha \quad \gamma$$

$$\theta = \gamma + \xi \quad \xi = \frac{r}{R} \cdot \frac{\omega^2}{\varepsilon} \cdot \frac{\sin \varphi}{\varphi} - \alpha \quad \gamma$$

Далее записываем уравнение моментов относительно т.  $D$ :

$$\sum M_D = \dots + \dots - \dots + \Phi_\tau = 0$$

которое позволяет определить допустимое значение коэффициента трения, обеспечивающее относительное равновесие сектора-ножедержателя в процессе разгона фрезы. Выполняя расчет по предельному равновесию, для минимально допустимого значения коэффициента трения получим уравнение

$$f = \frac{\gamma - \theta - \varepsilon \cdot \theta}{3A + \dots \cdot \varepsilon}$$

Здесь принято, как и ранее [4],  $f_{пр} = \dots$

Начальный этап разгона фрезы заканчивается, когда реакция в т. В обращается в ноль вследствие действия центробежной силы. Это происходит в момент времени  $t_1 = \dots \varepsilon$ .

При достаточно большой угловой скорости вращения фрезы вследствие действия центробежной силы инерции сектор прижимается к конусообразной опоре «ласточкина хвоста». Однако силы инерции приводят к неравномерному распределению сил нормального давления. В первом приближении можно предположить, что эти силы линейно увеличиваются с увеличением угла при переходе от т. В к т. А. Эпюра сил нормального давления будет иметь такой же вид, как и на рисунке 1 работы [4], но при измененном положении сектора. Задача состоит в определении характеристик нормального давления  $q_0$  и  $q_1$  при ускоренном движении фрезы в процессе ее разгона или остановки. Решая систему уравнений динамического равновесия аналогично тому, как это сделано в работе [5], получим:

$$\begin{aligned} q_0 &= \dots \Delta & q_1 &= \dots \Delta \\ C_1 &= -\varepsilon \dots \varepsilon = + \varepsilon \dots \Delta \\ D_1 &= \varphi + \dots \varphi - \dots \varphi = - \varphi + \dots \varphi - \dots \varphi \\ E_1 &= \varphi \dots \varphi + \dots \varphi - \dots \varphi + \dots \varphi - \dots \varphi \\ E_2 &= \varphi \dots \varphi - \dots \varphi + \dots \varphi - \dots \varphi - \dots \varphi \end{aligned}$$

Уравнение для минимально необходимого значения коэффициента трения следует из уравнения моментов относительно точки D:

$$f_{пр} = \frac{\dots + \theta + \varepsilon \theta}{2\varphi + \dots \varphi}$$

Это уравнение может быть решено с помощью программного пакета Mathcad.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Амалицкий В. В. Деревообрабатывающие станки и инструменты / В. В. Амалицкий – М.: Академия, 2007.
- 2 Морозов В. Г. Дереворежущий инструмент: Справочник / В. Г. Морозов – М.: Лесн. промышл., 1988. – 344 с.
- 3 Гришкевич А. А. Экспериментальная установка для исследования процесса фрезерования древесины и древесных материалов / А. А. Гришкевич, А. Ф. Аникеенко // Труды БГТУ. Лесная и деревообр. промышл. – Минск, 2005.– Вып XIII. Сер. II. – С. 202–204.

4. Аникеенко А. Ф., Бобылёв П.С., Вихренко В. С. Анализ относительного равновесия подвижного сектора деревообрабатывающей фрезы // Теоретическая и прикладная механика. Междунар. научно-технич. сборник – Мн.: БНТУ, 2013. – Вып. 28. – С. 104–108.

УДК 544.77:661.185

Студ. П.В. Ивинская

Науч. рук.: доц. Г.Г. Эмелло

(кафедра физической и коллоидной химии БГТУ);

доц. Ж.В. Бондаренко (кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

### **ИЗУЧЕНИЕ ПЕНООБРАЗОВАНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРЕПАРАТА COMPERLAN KD**

Препарат Comperlan KD (диэтаноламиды жирных кислот кокосового масла) представляет собой смесь неионогенных поверхностно-активных веществ с общей формулой  $C_nH_{2n+1}C(O)N(CH_2CH_2OH)_2$ , где  $n = 7-17$  (преимущественно 11). Его используют в составе гигиенических моющих средств, однако пенообразующие свойства водных растворов данного препарата не изучены.

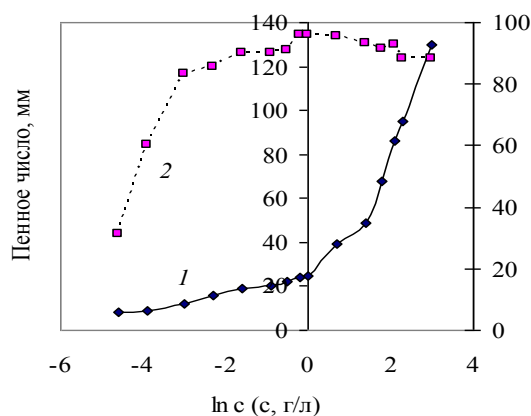
Целью данной работы явилось изучение пенообразующей способности препарата Comperlan KD в водных растворах, устойчивости и свойств полученных пен.

Пены получали на приборе Росс-Майлса при температуре 22°C по методике, приведенной в [1]. Концентрацию раствора варьировали от 0,01 до 20,00 г/л. Результаты представлены на рисунке 1. Рассчитаны кратность и плотность пен, полученных из растворов с концентрациями препарата ПАВ 0,01–10,00 г/л (рисунок 2). Известно, что процесс пенообразования и устойчивость полученных пен связаны с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ) [2]. Ранее статиметрическим методом анализа была количественно оценена критическая концентрация мицеллообразования, которая составила около 0,6 г/л.

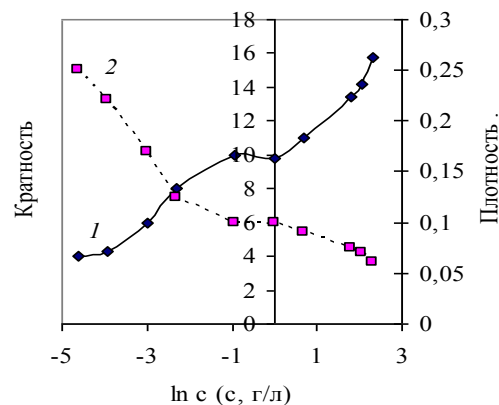
Из рисунка 1 видно, что в растворах, с концентрациями ниже ККМ наблюдается незначительный рост пенного числа (высота столба пены, измеренная через 30 с) от 8 до 25 мм. Устойчивость пен в этой области повышается значительно и достигает максимального значения 96%. В коллоидных растворах ПАВ пенообразование протекает более интенсивно: с увеличением концентрации от 2,0 до 20,0 г/л пенное число возрастает от 41 до 130 мм; устойчивость пен составляет 96–88%. Таким образом, в области изученных концентраций пенное число не удовлетворяет требованиям, предъявляемым к пенам для ванн и гелям для душа (не менее 145 мм); в области концентраций 10–20 г/л соответствует требованиям, предъявляемым к шампуням (более

100 мм). Устойчивость пен должна составлять не менее 80%, что соблюдается в интервале концентраций 0,05–20,0 г/л.

Из рисунка 2 следует, что с увеличением концентрации кратность пен возрастает от 4,0 до 15,8, а плотность пен уменьшается в 4 раза. При этом все полученные пены являются низкократными.

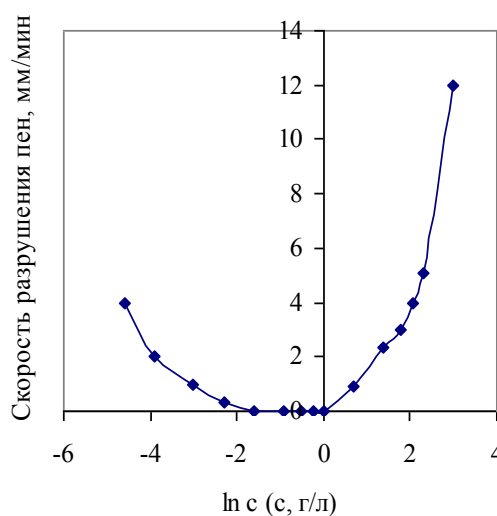


**Рисунок 1** – Зависимость пенного числа (1) и устойчивости пен (2) от концентрации раствора ПАВ

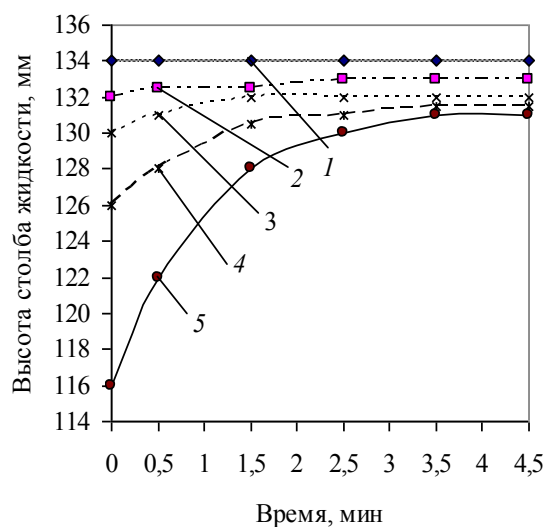


**Рисунок 2** – Зависимость кратности (1) и плотности (2) пен от концентрации раствора ПАВ

Изучена кинетика самопроизвольного разрушения пен в течение 5 мин. Установлено, что в интервале концентраций 0,01–0,10 г/л пенообразующая способность невысока (пенное число составляет 8–16 мм); пены разрушаются в течение 1,5 мин, затем становятся устойчивыми. При концентрациях раствора 0,2–1,0 г/л пенное число находится в интервале 16–25 мм; пены практически не разрушаются в течение всего исследованного промежутка времени. Самая высокая пенообразующая способность у растворов препарата Comperlan KD с концентрациями 2,0–20,0 г/л (высота столба пены в интервале 43–130 мм). При этом разрушение пен, полученных в растворах с концентрациями 2, 4, 6, 8, и 10 г/л, осуществляется в течение 1,5–2,5 мин с момента их образования, в то время как разрушение пены полученной из раствора ПАВ с концентрацией 20,0 г/л прекращается через 3,5 мин. С использованием кинетических кривых рассчитаны истинные скорости разрушения пен, количественно оцененные как уменьшение высоты столба пены во времени ( $dH_{\text{пены}} / dt$ ). Так как разрушение пен происходит в результате истечения жидкости (синерезис), диффузии газа между пузырьками и разрыва индивидуальных пленок внутри пены [3], поэтому дополнительно был изучен синерезис полученных пен. Результаты отражены на рисунках 3 и 4. Представленную на рисунке 3 закономерность можно объяснить процессами агрегации молекул ПАВ с образованием мицелл в исследуемых системах.



**Рисунок 3 – Зависимость скорости разрушения пен от концентрации водного раствора ПАВ**



**Рисунок 4 – Кинетика синерезиса пен при концентрации ПАВ, г/л: 1 – 0,001–1,00; 2 – 2,0; 3 – 8,0; 4 – 10,0; 5 – 20,0**

С увеличением концентрации раствора от 0,01 до 0,10 г/л скорость разрушения пен уменьшается с 4,0 до 0,5 мм/мин (истинные растворы ПАВ), а при концентрациях раствора 0,2–1,0 г/л (близким к ККМ, равной 0,6 г/л) полученные пены не разрушаются даже через 4,5 мин. В коллоидных растворах препарата Comperlan КД количество образующейся пены значительно растет с увеличением концентрации раствора (от 2,0 до 20,0 г/л), но при этом также растет и истинная скорость разрушения пены (от 1 до 12 мм/мин).

Из рисунка 4 следует, что в области концентраций 0,001–1,00 г/л потеря устойчивости пен не связана с истечением жидкости из них. С дальнейшим увеличением содержания ПАВ в растворе имеет место синерезис, эффективность которого наибольшая в первые 1,5 мин существования пен и проявляется в тем большей степени, чем выше концентрация раствора ПАВ.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Средства моющие синтетические. Метод определения пенообразующей способности: ГОСТ 22567.1-77. – Введ. 02.06.77; продл. 29.06.84. – М.: Изд-во стандартов, 1986. – 7 с.
- 2 Тихомиров В.К. Пены. Теория и практика их получения и разрушения / В.К. Тихомиров. – М.: Химия, 1975. – 246 с.
- 3 Пены. Получение и применение // Материалы Всесоюзной науч.-техн. конф. Ч.1. Физико-химия пен. – М.: Химия, 1974. – 245 с.

УДК 544.77:661.185

Студ. В.А. Герасимович, студ. Т.В. Харлан

Науч. рук.: доц. Г.Г. Эмелло\*

(кафедра физической и коллоидной химии, БГТУ);

доц. Ж.В. Бондаренко (кафедра химической переработки древесины, БГТУ)

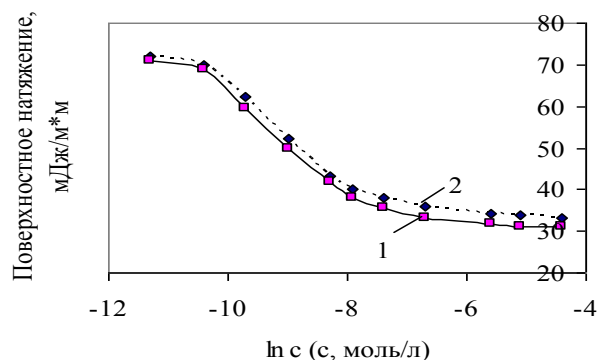
## СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПРЕПАРАТОВ ZETESOL ZN И ZETESOL MG

Целью работы явилось изучение свойств растворов препаратов ПАВ ZETESOL ZN и ZETESOL MG, которые используются в производстве гигиенических моющих средств. Они являются родственными по природе составляющего их основного поверхностно-активного вещества: ZETESOL ZN – лаурет сульфат цинка, ZETESOL MG – лаурет сульфат магния. Состав препаратов на основе лаурет сульфатов металлов представлен в таблице.

Таблица – Состав препаратов ПАВ

Наименование ингредиента	Содержание ингредиента, %	
	ZETESOL ZN	ZETESOL MG
Лаурет сульфат металла	25,00	50,00
Лаурет-3	1,00	5,00
Сульфат металла	0,30	2,00
Феноксиэтанол	–	0,15
Вода	73,70	42,85

Сталагмометрическим методом при температуре 22°C определено поверхностное натяжение водных растворов препаратов ПАВ с концентрациями  $1,2 \cdot 10^{-5}$ – $24,4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (рисунок 1). С использованием изотерм поверхностного натяжения рассчитаны основные поверхностно-активные характеристики препаратов: поверхностная активность ( $g$ ), константы уравнения Шишковского ( $A$  и  $B$ ), предельная адсорбция по Лэнгмюру ( $a_{\infty}$ ) и площадь, занимаемая поверхностно-активным анионом в поверхностном слое раствора ( $S_0$ ) [1]. Полученные данные приведены в таблице 2.



**Рисунок 1 – Изотермы поверхностного натяжения от концентрации препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)**

Таблица 2 – Поверхностно-активные характеристики препаратов ПАВ

Препарат	$g$ , Дж л/моль $m^2$	$a_{\infty}$ , моль/ $m^2$	$S_{0,2}$ ( $\text{\AA}$ ) <sup>2</sup>	$B$ , Дж/ $m^2$	$A$ , л/моль
ZETESOL ZN	$3,35 \cdot 10^2$	$5,40 \cdot 10^{-6}$	30,7	$5,01 \cdot 10^{-3}$	6686,6
ZETESOL MG	$3,29 \cdot 10^2$	$5,26 \cdot 10^{-6}$	31,6	$4,87 \cdot 10^{-3}$	6755,6

Из таблицы видно, что поверхностно-активные свойства двух препаратов близки. Это закономерно, т.к. они определяются свойствами поверхностно-активного аниона  $C_{12}H_{25}-O-(CH_2CH_2O)_3-SO_3^-$ . Незначительные отличия связаны с примесями, присутствующими в технических препаратах.

Изучены оптические свойства водных растворов препаратов. Исследования преломления света проводили с использованием рефрактометра ИРФ 454Б2М, а изучение рассеяния света осуществляли на фотоэлектроколориметре КФК-3-01 «30МЗ» (ширина кюветы 3 см, длина волны 340 нм). Результаты представлены на рисунках 2 и 3.

Установлено (рисунок 2), что в области малых концентраций (для ZETESOL MG 0,01–0,50 г/л, для ZETESOL ZN 0,01–1,00 г/л) показатель преломления не зависит от содержания ПАВ в растворе и равен показателю преломления воды при температуре 22°C. Известно, что показатель преломления определяется молекулярной рефракцией ПАВ, которая представляет собой сумму атомных рефракций и рефракций инкрементов связей [2]. Поскольку в растворах ПАВ с указанными концентрациями рефракция не изменяется, то растворы являются истинными. При дальнейшем увеличении концентрации ПАВ происходит повышение показателя преломления. Это связано с тем, что в системах образуются мицеллы и в суммарной рефракции учитывается рефракция связей молекул ПАВ в мицелле.

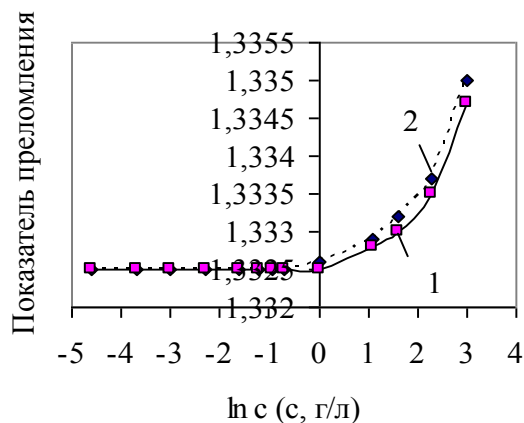


Рисунок 2 – Зависимость показателя преломления от концентрации растворов препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

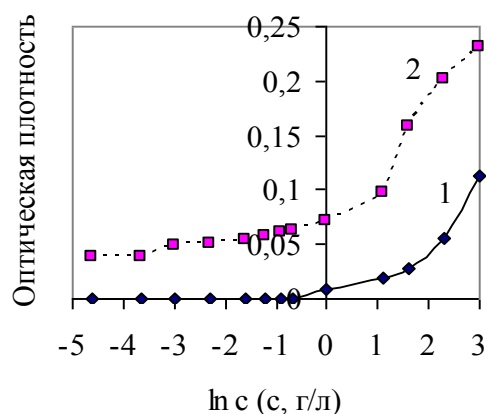
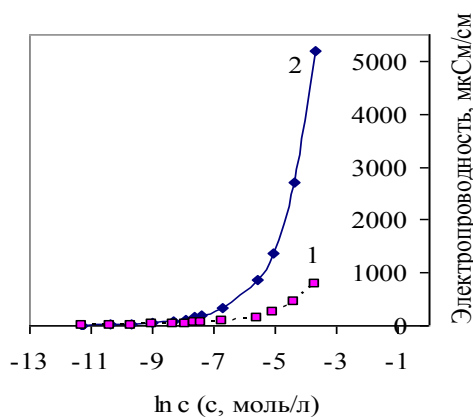


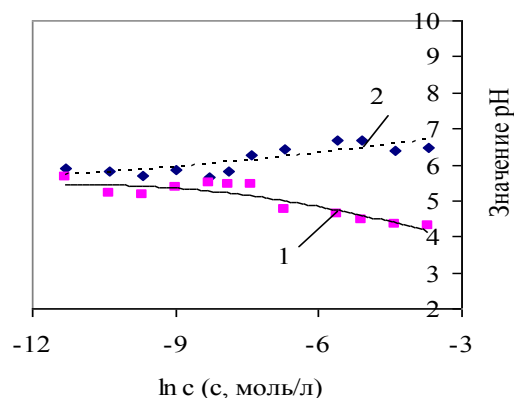
Рисунок 3 – Зависимость оптической плотности растворов от концентрации препаратов ZETESOL ZN (1) и ZETESOL MG (2)

Турбидиметрический метод анализа (рисунок 3) показал, что истинные растворы препарата ZETESOL ZN не рассеивают свет (оптическая плотность равна 0), в то время как истинные растворы препарата ZETESOL MG имели значение оптической плотности в интервале 0,038–0,050. Это можно объяснить тем, что препарат на основе лаурет сульфата магния по сравнению с ZETESOL ZN в своем составе содержит значительно больше (5%) ограниченно растворимого в воде этоксилированного спирта (лаурет-3). Численные значения КKM препаратов ПАВ близки и составили  $\approx 1,0$  г/л. В коллоидных растворах препаратов одинаковой концентрации значения оптической плотности выше при использовании ZETESOL MG, что связано также с более высоким содержанием лаурета-3. Молекулы спирта, адсорбируясь на поверхности мицелл, уменьшают силы электростатического отталкивания между отрицательно заряженными мицеллами, что способствует процессу агрегирования. Аналогично ведет себя и феноксиэтанол, присутствующий в препарате ZETESOL MG в незначительном количестве (0,15%).

Изучена электропроводность водных растворов препаратов с концентрациями 0,005–20,000 г/л. Удельное сопротивление измеряли на кондуктометре ЕС 215 (фирма Hanna Instruments, Германия) при температуре 22°C, контроль за pH растворов проводили с использованием pH-метрмилливольтметра HI 8314 (рисунки 4 и 5).



**Рисунок 4 – Зависимость электропроводности от концентрации растворов препаратов: 1 – ZETESOL ZN; 2 – ZETESOL MG**



**Рисунок 5 – Зависимость pH от концентрации растворов препаратов: 1 – ZETESOL ZN; 2 – ZETESOL MG**

Из рисунка 4 видно, что в истинных растворах ПАВ с увеличением концентрации удельная электропроводность растет незначительно и находится в интервале 13–122 мкСм/м при использовании препарата ZETESOL MG и в интервале 4–18 мкСм/м для ZETESOL ZN. После достижения КKM электропроводность растворов обоих ПАВ также возрастает, но более значительно. При этом препарат ZE-



TESOL MG ведет себя в водных растворах как более сильный электролит, чем препарат ZETESOL ZN. Так как предельная эквивалентная электропроводность катионов магния и цинка близка [3], поэтому различие в электропроводности двух препаратов ПАВ при одинаковых концентрациях связано, по-нашему мнению, с присутствием различного количества примесей сульфатов магния и цинка (таблица 1).

Это подтверждается значениями pH изученных систем (рисунок 5). Следует также отметить, что наличие электролитов повлияло на процесс мицеллообразования в изученных системах. Известно [4], что электролиты уменьшают гидратацию ионов ПАВ, что повышает их склонность к ассоциации.

Таким образом, изучение поверхностно-активных, оптических и электрических свойств водных растворов препаратов ZETESOL MG и ZETESOL ZN показало, что поверхностно-активные свойства близки, т.к. определяются в основном природой поверхностно-активного аниона; оптические и электрические свойства различаются более существенно вследствие различного содержания примесей в препаратах, влияющих на характеристики их коллоидных растворов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Поверхностные явления и дисперсные системы: лаб. практикум для студ. хим.-технол. спец. / А.А. Шершавина [и др.]. – Минск: БГТУ, 2005. – 106 с.

2 Иоффе Б.В. Рефрактометрические методы химии. – Л.: Химия, 1983. – 352 с.

3 Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А. А. Равделя, А. М. Пономаревой. – СПб.: Специальная литература, 1998. – 232 с.

4 Русанов А.И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ /А. И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992. – 370 с.

УДК 628.336.4

Студ. В.В. Будилович

Науч. рук. ассист. А.М. Головач (кафедра промышленной экологии, БГТУ)

#### **ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ОБЕЗВОЖИВАНИЯ ОСАДКОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОЧИСТКЕ КАНАЛИЗАЦИОННЫХ СТОЧНЫХ ВОД**

При биологической очистке городских сточных вод образуется большое количество осадков, в Республике Беларусь образуется около 0,3 млн.т. в год. На данный момент в стране в илонакопителях очистных сооружений хозяйственно-фекальной канализации уже накоплено более 4 млн.т осадков. При обращении с осадками сточных вод можно выделить следующие направления [1]:

- сушка и хранение в илонакопителях;
- захоронение после обезвоживания;
- производство тепловой и электрической энергии;
- производство кормовых добавок;
- применение осадка в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

Осадки сточных вод на очистных сооружениях делят на сырой осадок (отбросы, задерживаемые решетками, осадок, выпадающий в первичных отстойниках) и избыточный активный ил или биопленка [2]. На долю избыточного активного ила приходится 60 – 70% образующихся осадков. Отличительной особенностью осадков является очень высокая влажность. Осадок из первичных отстойников имеет влажность 92 – 96%. Влажность избыточного активного ила в зависимости от принятой схемы обработки составляет 96 – 99,7%. Поэтому использование таких осадков без предварительной обработки проблематично.

На сегодняшний день существуют схемы обработки осадков сточных вод, включающие, как правило, стадии предварительного уплотнения, кондиционирования и обезвоживания, стабилизации. Одной из ключевых стадий обработки является обезвоживание осадков, необходимое для снижения расходов на транспортировку и обеспечение возможности их использования.

Обезвоживание практически невозможно осуществлять без кондиционирования осадков. Для кондиционирования используются минеральные реагенты (главным образом соли железа и алюминия). Их расход может достигать 30% от массы сухого вещества осадка, что значительно меняет его состав и затрудняет использование. При использовании для кондиционирования синтетических флокулянтов (катионных полиэлектролитов) поднимается вопрос о возможности применения осадков в сельском хозяйстве, так как флокулянты токсичны и плохо поддаются биодegradации. Кроме того, закупка флокулянтов влечет высокие материальные затраты.

В Республике Беларусь механическое обезвоживание проводят только на Минской станции аэрации. Избыточный активный ил обезвоживают на центрифугах после добавления к нему флокулянта [3].

На остальных станциях биологической очистки сточных вод обработка образующегося осадка заканчивается на стадии уплотнения, а в некоторых случаях образующийся осадок направляется сразу на иловые площадки без предварительной обработки.

Таким образом, актуален поиск доступных кондиционирующих агентов и изучение процессов обезвоживания активного ила с использованием материалов, увеличивающих водоотдающие свойства и не повышающих опасность осадков

Целью проведенных исследований являлся подбор веществ и материалов, которые способствуют интенсификации процесса обезвоживания и в составе которых не содержится тяжелых металлов и трудно разлагаемых органических полимеров.

Объектом исследования являлся избыточный активный ил, отобранный после илоуплотнителя на Минской станции аэрации.

В ходе эксперимента к избыточному активному илу, прошедшему стадию уплотнения, добавлялись следующие добавки:

- сточная вода от промывки оборудования деревообрабатывающего производства, содержащая остатки карбамидоформальдегидных смол;
- отработанный катализатор крекинга (ОКК) нефтепродуктов;
- железосодержащий отход водоподготовки;
- недопал извести;
- трепел (природный материал осадочных пород).

После добавления этих материалов проводилось изучение водоотдающих свойств осадка. Основным опытом являлся тест на фильтруемость на воронке Бюхнера под вакуумом.

К 90 см<sup>3</sup> избыточного активного ила добавляли 10 см<sup>3</sup> сточной воды деревообрабатывающего производства. Остальные реагенты добавлялись к 100 см<sup>3</sup> избыточного активного ила в количестве 2 г. Далее их смешивали с активным илом в течении 10 мин и проводили тест на фильтруемость [4, с. 530]. По полученным данным рассчитывалось удельное сопротивление осадка и скорость фильтрования.

Результаты исследований представлены в таблице.

**Таблица – Результаты исследований**

Определяемый параметр	Чистый активный ил	Сточная вода	ОКК	Отход водоподготовки	Недопал извести	Трепел
Удельное сопротивление осадка, г · 10 <sup>-13</sup>	3,29	2,90	1,60	1,65	1,72	1,12
Уменьшение сопротивления после добавления материалов, %	–	11,9	51,4	49,8	47,7	65,9
Время, за которое фильтруется 55 см <sup>3</sup> жидкости, с	1488	1102	1527	1131	1222	1096

По полученным данным можно сделать вывод, что исследуемые вещества и материалы способствуют интенсификации обезвоживания избыточного активного ила. Наилучшие результаты были получены с использованием природного минерала трепела. При его добавлении наблюдалось наибольшее уменьшение удельного сопротивления осадка и наименьшее время фильтрования.

Таким образом, дозирование трепела при обезвоживании активного ила позволяет интенсифицировать процесс обезвоживания осадка. Трепел, обладая сорбционными свойствами, способствует уменьшению подвижности тяжелых металлов и предотвращению их миграции в растения, что благоприятно скажется на возможности использования обезвоженного осадка в качестве удобрения в сельском хозяйстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Обработка осадка сточных вод: полезный опыт и практические советы: пер. с англ. – Turku, Finland: Project on Urban Reduction of Eutrophication, 2012. – 125 с.

2 Работа с осадком сточных вод // Проза.ру [Электронный ресурс]. – 2010. – Режим доступа: <http://www.proza.ru/2010/02/20/1199.html>. – Дата доступа: 01.05.2014.

3 Минская станция аэрации // О том где вы или введение [Электронный ресурс]. – 2001. – Режим доступа: <http://www/borissenko.iatp.by/msa.htm>. – Дата доступа: 02.05.2014

4 Технический справочник по обработке воды: в 2 т. Т. 1: пер. с фр. – СПб.: Новый журнал, 2007. – 878 с.

УДК 666.227.3

Студ. Ю.А. Елизар

Науч. рук. ассист. М.В. Дяденко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ВЫСОКОИНДЕКСНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ИЗДЕЛИЙ ОФТАЛЬМОЛОГИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ**

Целью работы является разработка составов оптических стекол с показателем преломления, составляющим не менее 1,70, и минимально возможным значением плотности, предназначенных для производства изделий офтальмологического назначения. К изделиям офтальмологической оптики относят в первую очередь линзы различного назначения (очковые, контактные, интраокулярные, корректирующие и т. д.) и офтальмологические вискохирургические имплантаты.

В настоящее время все более широкое применение при изготовлении очковых линз находят органические материалы, преимуществом которых является гораздо меньшая плотность по сравнению с силикатным стеклом. Конкурентоспособность стекла как материала для очковых линз может быть повышена за счет уменьшения толщины очковой линзы, что достигается при высоком показателе преломления. В связи с этим производителями очковых линз используются высокоиндексные стекла, показатель преломления которых составляет

не менее 1,60–1,70. Однако преимущества указанных стекол могут быть реализованы лишь при их относительно малой плотности.

Для повышения конкурентоспособности очковых линз требуется разработка оригинальных составов высокоиндексных оптических стекол. Помимо показателя преломления, который должен составлять не менее 1,70, они должны характеризоваться минимально возможным значением плотности, что позволит снизить массу очковой линзы. Кроме того, необходимо исключить кристаллизацию стекла в процессе формования изделий. Сложность разработки высокоиндексных стекол для изделий офтальмологического назначения состоит в том, что компоненты, эффективно повышающие показатель преломления стекол, также увеличивают и их плотность.

Для решения поставленной задачи в качестве основы выбрана система  $K_2O-TiO_2-SiO_2$  при следующем содержании оксидов, %<sup>1</sup>:  $SiO_2$  55–75,  $TiO_2$  10–30,  $K_2O$  15–35.

Синтез стекол выполнялся в газовой печи периодического действия в фарфоровых тиглях при максимальной температуре  $(1420 \pm 10)^\circ C$ . Особенностью синтеза данных стекол является создание окислительных условий варки за счет использования в качестве сырьевого материала нитрата калия.

По результатам синтеза установлено, что титансодержащие стекла с соотношением оксидов  $K_2O:TiO_2$  ниже 0,8 имеют желтую окраску, которая обусловлена, по нашему мнению, образованием хромофорных комплексов  $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$ . При высоком окислительном потенциале шихты обеспечивается следующее: во-первых, переход  $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$  (комплексы  $Fe^{3+}-O-Ti^{4+}$  характеризуются низкой интенсивностью поглощения), во-вторых,  $Ti^{4+}$  не переходит в окрашивающую форму  $Ti^{3+}$ .

Данный факт согласуется с результатами работы [1], в которой указано, что возможность образования красящих комплексов зависит от основности стекла, в частности, от содержания оксидов группы  $R_2O$  (где  $R_2O - Li_2O, Na_2O, K_2O$ ). Автор отмечает, что при соотношении  $R_2O:TiO_2$  больше единицы образуются комплексы  $[TiO_{4/2}O]^{2-}R_2^+$ , а красящие комплексы  $Fe^{2+}-O-Ti^{4+}$  при этом разрушаются. Это обуславливает уменьшение интенсивности окраски либо ее устранение.

С этих позиций можно объяснить устранение нежелательной окраски и в стеклах системы  $K_2O-TiO_2-SiO_2$ , характеризующихся соотношением  $K_2O:TiO_2$  не менее 0,8. Образование комплексов  $[TiO_{4/2}O]^{2-}K_2^+$  оказывает влияние не только на окраску стекол. Благодаря образованию таких комплексов подавляется склонность к фазо-

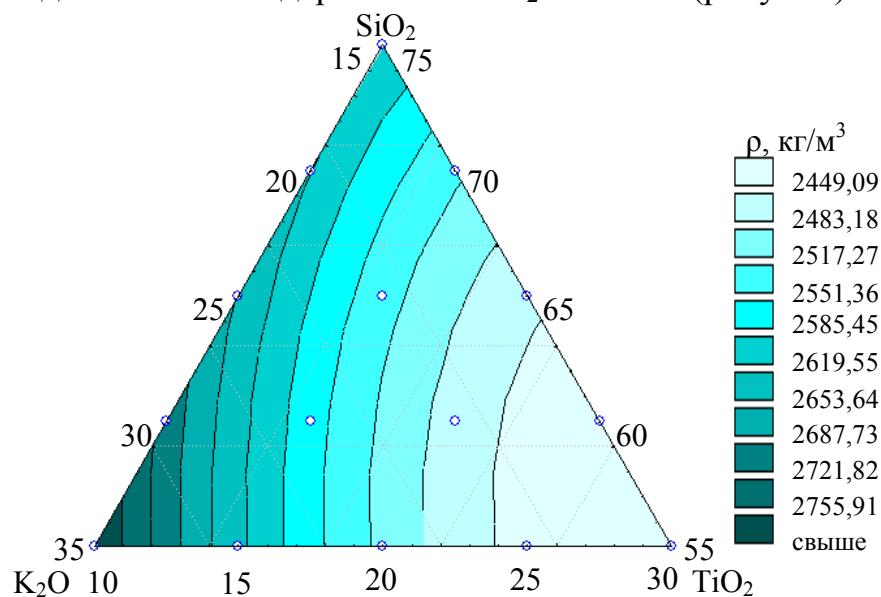
<sup>1</sup> – здесь и далее по тексту, если не оговорено особо, приведено молярное содержание, мол. %

вому разделению (ликвации, кристаллизации), характерному для титаносиликатных стекол.

Кристаллизационная способность опытных стекол определялась градиентным методом с применением специальной установки, в которой создавалась зона со стабильным падением температур. По результатам градиентной термообработки установлено, что определяющее влияние на кристаллизационную способность опытных стекол оказывает оксид кремния. Так, с повышением его содержания до значений 65–70 мол. % стекла характеризуются ярко выраженной объемной кристаллизацией.

Показатель преломления опытных стекол определялся расчетным методом Л.И. Демкиной. Установлено, что его величина зависит главным образом от количества оксида титана, вводимого в состав синтезированных стекол, при этом значения данного показателя в пределах 1,65–1,70 достигаются при содержании  $\text{TiO}_2$  20–30 мол. %.

Определение плотности опытных стекол осуществлялось методом гидростатического взвешивания. Так, максимальные значения плотности характерны для стекол, содержащих 30–35 %  $\text{K}_2\text{O}$ , а минимальные – для стекол с содержанием  $\text{TiO}_2$  25–30 % (рисунок).



**Рисунок – Влияние химического состава на плотность стекол системы  $\text{K}_2\text{O-TiO}_2\text{-SiO}_2$**

Данный факт связан с различием в радиусах вводимых катионов, которые определяют плотность упаковки структурных элементов. В процессе производства очковой линзы заготовка стекла подвергается ряду технологических операций, в том числе механической обработке. Для получения качественного изделия стекло, с одной стороны, должно характеризоваться относительно невысокими показателями микротвердости (3300–3500 МПа), а с другой стороны, низкие значе-

ния микротвердости не обеспечат изделию требуемую устойчивость к механическим воздействиям в процессе эксплуатации линзы – царапинам. Установлено, что величина микротвердости определяется содержанием оксида титана в составе стекол и соотношением  $K_2O:TiO_2$ . Данный факт объясняется прочностью связи Ti–O и изменением доли группировок  $[TiO_4]$  и  $[TiO_6]$  в структуре щелочных титано-силикатных стекол.

Температура начала размягчения опытных стекол определялась методом вдавливания металлического стержня. Установлено определяющее влияние соотношения  $K_2O:TiO_2$  на данный показатель. Так, если указанное соотношение не превышает единицы, отмечено увеличение температуры начала размягчения от 645 до 670 °С, а в случае если  $K_2O:TiO_2 > 1$  – ее уменьшение до значений 655 °С. Это связано, в первом случае с преобладанием более прочных групп  $[TiO_4]$  в сравнении с  $[TiO_6]$ , а во втором – с ростом доли более слабых комплексов  $[TiO_{4/2}O]^{2-}K_2^+$ .

По результатам исследований определен состав стекла в максимальной степени отвечающий требованиям, предъявляемым к стеклам для очковых линз. Однако недостатками его являются склонность к поверхностной кристаллизации в интервале температур 900–1050 °С, значение показателя преломления, не превышающее 1,65, и недостаточная химическая устойчивость к пятнающим агентам. В связи с этим в его составе проведена эквимольная замена  $K_2O$  на  $Na_2O$  в количестве от 2,5 до 10 мол. % с шагом 2,5 мол. %.

Установлено, что необходимым условием повышения химической устойчивости к пятнающим агентам и устойчивости стеклообразного состояния опытных стекол является введение в их состав оксидов калия и натрия в соотношении, равном 5:1.

Для повышения показателя преломления опытных стекол до значений 1,70 при минимальном приращении показателя плотности проведена в базовом составе стекла системы  $K_2O-Na_2O-TiO_2-SiO_2$  эквимольная замена  $K_2O$  на  $BaO$  в количестве от 2,5 до 10 мол. % с шагом 2,5 мол. % и  $TiO_2$  на  $ZrO_2$  в количестве от 2 до 6 мол. % с шагом 2 мол. %.

Выявлено, что введение оксидов калия, бария, титана и циркония в соотношениях  $K_2O:BaO$ , равном 4:1, и  $TiO_2:ZrO_2$ , составляющем 4:1, позволяет синтезировать стекло для очковых линз, устойчивое к кристаллизации при его градиентной термообработке в интервале температур 600–1100 °С в течение 1 ч, с показателем преломления 1,702 и плотностью 2703 кг/м<sup>3</sup>. Кроме того, стекло указанного состава характеризуется величиной микротвердости 3460 МПа и светопропусканием 90 % на длине волны 540 нм.

По результатам исследований разработан состав стекла для изделий офтальмологического назначения на основе системы  $K_2O-Na_2O-TiO_2-SiO_2$  при соотношении  $K_2O:Na_2O$ , равном 5:1, модифицированный оксидами бария и циркония. Стекло разработанного состава характеризуется показателем преломления 1,702, плотностью  $2703 \text{ кг/м}^3$ , величиной микротвердости 3460 МПа и светопропусканием 90 % на длине волны 540 нм. По сочетанию оптических и технологических свойств указанное стекло может быть рекомендовано для изготовления облегченных очковых линз с высокой оптической силой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Ходаковская, Р. Я. Химия титансодержащих стекол и ситаллов / Р.Я. Ходаковская. – М.: Химия, 1978. – 288 с.

УДК 666.754

Студ. А.А. Курильчик

Науч. рук. проф. Бобкова Н.М.

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **ОПТИМИЗАЦИЯ СОСТАВОВ ЛЕГКОПЛАВКИХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СВЕТОПРЕОБРАЗУЮЩИХ ПОКРЫТИЙ В СВЕТОДИОДНОЙ ТЕХНИКЕ**

В настоящее время активно ведутся работы в области создания источников искусственного освещения на основе светодиодов повышенной мощности. На их основе можно создать такие источники уличного освещения, которые характеризовались бы достаточно высокой мощностью светового потока, но в то же время низкими затратами энергии на освещение. К тому же следует отметить, что срок службы источников данного вида является в десятки раз выше, по сравнению с обычными лампами накаливания (до 100 тыс. часов).

Поскольку мощные светодиоды испускают синий свет, требуется применение светопреобразователей, чтобы получить белое свечение.

Существует великое многообразие способов получения белого света с помощью светодиодов. Однако, наиболее рациональной является двухцветная технология получения белого света.

Данная технология заключается в нанесении на синий светодиод желтого люминофора типа  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3 : Ce^{3+}$ , обеспечивающего желтое свечение при люминесценции, совместно с пластифицирующей добавкой. Путем суммирования этих цветов можно легко получить свечение белого цвета. Однако, при создании ламп, в которых используются высокомоощные светодиоды, данный способ нанесения светопреобразующего компонента не является подходящим, так как светодиод при работе имеет свойство нагреваться и вызывать разрушение



органического пластификатора, который, в свою очередь, вызывает отравление люминофора. Выходом из данной ситуации является создание источников освещения с удаленным расположением светопреобразователя. Такие источники включают чип с несколькими светодиодами и подложку, расположенную на некотором расстоянии от светодиода, на которую нанесено покрытие из стекла и наноразмерного наполнителя – люминофора, равномерно распределенного по объему матрицы.

Из литературных данных известно, что в качестве подложки могут использоваться стекла группы баритовых кронов и флинтгов, из которых изготавливается как подложка, так и покрытие с последующей термообработкой порядка 800°C при получении покрытий. Однако технология получения пластин из данного вида стекол является сложной и энергоемкой. Поэтому в данной работе представлена задача использовать в качестве подложки обычное листовое стекло.

К тому же из листового стекла можно получить подложки для светопреобразователя любого размера и конфигурации.

Однако покрытия, получаемые на листовом стекле должны быть более легкоплавкими, и поэтому к стеклу предъявляются следующие требования:

1) температура начала размягчения стекла – в пределах 450–530°C;

2) ТКЛР стекла должно быть совместимым со значением ТКЛР стеклянной подложки (в пределах  $85-100 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ );

3) химическая устойчивость – не ниже 3-го класса.

4) температура полного растекания при термообработке – не выше 600–650 °C;

5) показатель преломления – выше 1,6 (учитывая высокий показатель преломления люминофора 1,7–1,8);

Анализ литературных данных показал, что достаточно легкоплавкими являются стекла висмутборатной стеклообразующей системы.

Многосвинцовые стекла также характеризуются достаточно легкоплавкими эвтектиками, однако они не обеспечивают нужного показателя преломления стекла, соизмеримого с показателем преломления люминофора и обладают высокими значениями ТКЛР.

Для решения поставленной задачи в качестве основы для исследований выбрана висмутоборатная система, в которой температура плавления соединений и эвтектик не превышает 700°C. Ранее на кафедре были изучены стекла на основе систем  $\text{ZnO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$  и  $\text{BaO}-\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ .

На основе этих систем были предложены составы стекол, отвечающих необходимым требованиям, однако, при температурах нане-

сения покрытия на их основе, составляющие 640–650°C, получились надежные и качественные покрытия на подложках из листового стекла толщиной 3–4 мм. При более тонких номиналах эта температура соответствует началу деформации тонких пластин. С целью дальнейшего снижения температур вжигания светопробразующего покрытия нами были продолжены исследования в области висмутборатных стекол при совместном введении ZnO и BaO. Для синтеза стекол выбрана система ZnO–BaO–Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–K<sub>2</sub>O. Стекла синтезировались в области составов:

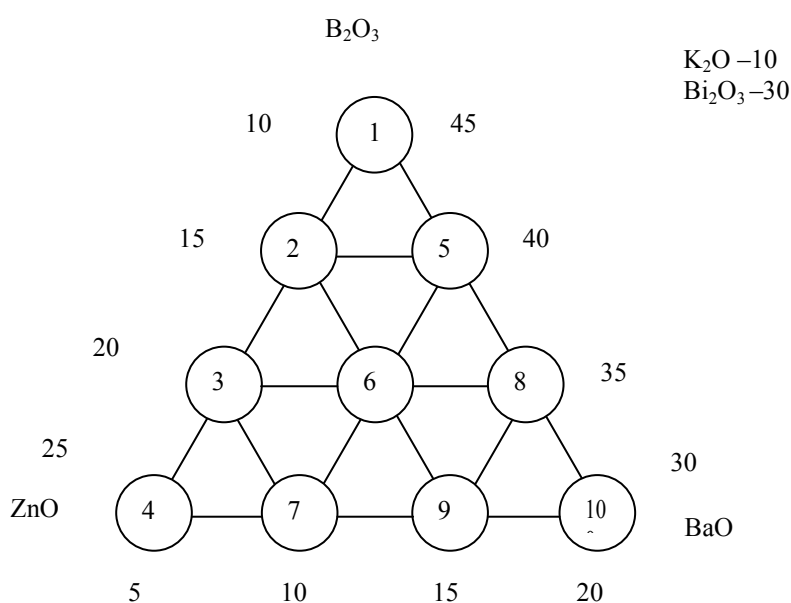


Рисунок 1– Составы стекол, мас. %

В качестве сырьевых компонентов для синтеза стекол использовались: борная кислота H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, карбонаты калия и бария, оксид цинка и оксид висмута.

Были изучены такие свойства стекол, как кристаллизационная способность, ТКЛР, T<sub>н.р.</sub>, показатель преломления, химическая стойкость. Изучение свойств полученных стекол позволило установить, что стекла не подвержены кристаллизации при выдержке 1 ч. в градиенте 400–900°C. Температуры полной растекаемости на керамической лодочке находятся в пределах 615–640°C.

Экспериментальные значения ТКЛР находятся в пределах (88–106) · 10<sup>-7</sup> К<sup>-1</sup>.

Показатель преломления находится в пределах 1,7–1,8.

Химическая устойчивость стекол соответствует 3-му гидролитическому классу. По совокупности исследования физико–химических свойств в качестве оптимального состава для изготовления люминес-

цирующих покрытий принят состав стекла № 9, мас. %:  $B_2O_3 - 30,0$ ;  $Bi_2O_3 - 30,0$ ;  $ZnO - 15,0$ ;  $K_2O - 10,0$ ;  $BaO - 15,0$ .

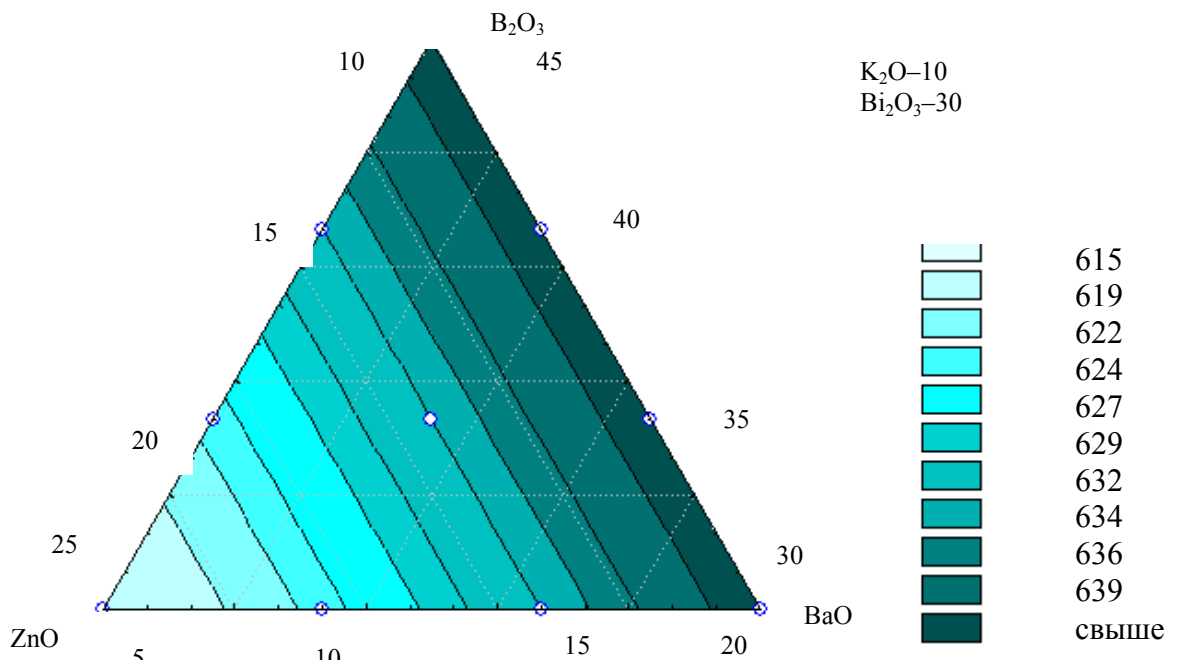


Рисунок 2 – Закономерности изменения  $t_{н.м.}$  от состава, мас. %

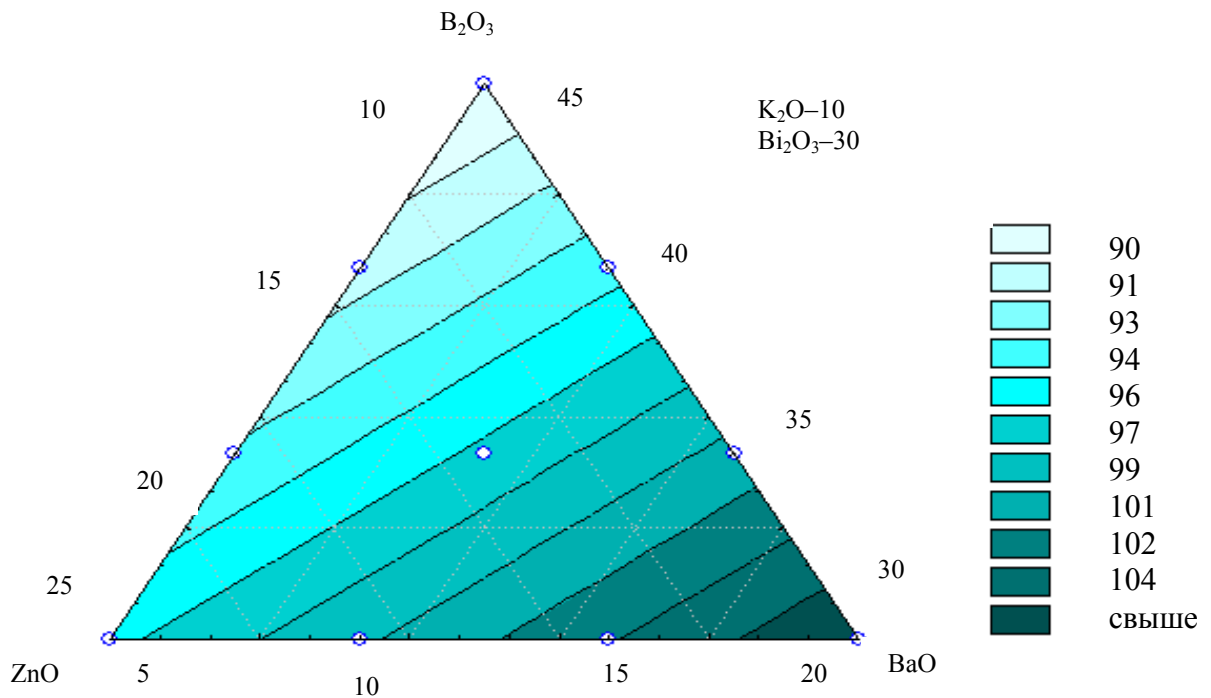


Рисунок 3 – Закономерности изменения экспериментальных значений ТКЛР стекол от состава, мас. %

На основе оптимального состава стекла и введении 25% люминофора  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ , допированного оксидом церия, совместно с до-

бавлением пластифицирующей добавки (изопропилового спирта) были получены светопреобразующие покрытия на подложках из листового стекла при температурах вжигания 620–640°C.

При применении синих светодиодов и соответствующих светопреобразователей удаленного типа получены макеты осветителей белого свечения.

УДК 666.175.6, 666.113

Студ. О.И. Луня

Науч. рук. ст. преп. Е. Е. Трусова

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА СЦИНТИЛЛЯЦИОННЫХ СТЕКОЛ**

Сцинтилляционный метод основан на регистрации коротких вспышек света – сцинтилляций, возникающих в некоторых веществах при прохождении через них заряженных частиц. Сцинтилляции отличаются от других видов свечения тем, что они обусловлены электронными переходами внутри центра свечения. При облучении УФ, катодными лучами, или при поглощении тепловых нейтронов входящими в состав стекол атомов тяжелых элементов, эти материалы излучают интенсивные и быстрые сцинтилляции при возбуждении нейтронным либо рентгеновским и гамма-излучением, что является важнейшим свойством для использования в системах с высоким амплитудным и временным разрешением в различных задачах измерения ионизирующих излучений.

Обзор составов и свойств стекол для сцинтилляционных детекторов свидетельствует о том, что наиболее перспективными в данной области являются литийсодержащие боросиликатные стекла, активированные оксидом церия. Однако, количество вводимого активатора в стекло ограничено, что обусловлено невозможностью стабилизации ионов церия при больших концентрациях в одной валентной форме. В зависимости от условий получения материала и его химического состава ионы церия могут находиться в соединениях в 3+ и 4+ валентных состояниях [1]. При этом, ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , в большинстве соединений обладают интенсивной полосой люминесценции, имеющей максимум в диапазоне от УФ до красного света в зависимости от конфигурации и силы кристаллического поля лигандов, в то время как ионы  $\text{Ce}^{4+}$  обладают широкой бесструктурной полосой поглощения, перекрывающей широкую спектральную область от УФ до видимого диапазона [2]. Полоса люминесценции четырехвалентных ионов церия перекрывает полосу люминесценции ионов трехвалентных активаторов и, тем самым, уменьшает выход люминесценции, что неблаго-

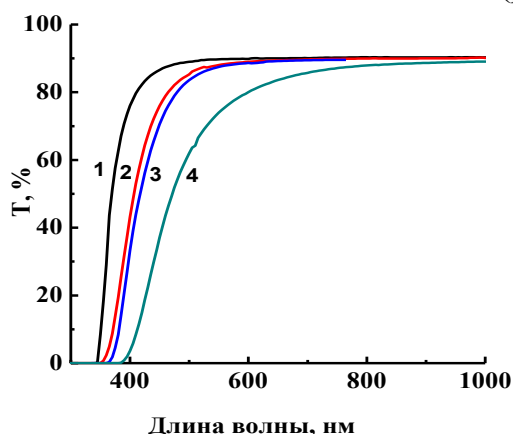
приятно сказывается на конечных эксплуатационных качествах материала.

В соответствии с литературными данными, установлено, что введение восстановителя в матрицу стекла позволит стабилизировать ионы церия в трехвалентном состоянии. В качестве такого восстановителя принят уголь.

Разработаны составы стекол на основе стеклообразующей системы  $\text{Li}_2\text{O}-\text{MgO}-\text{BaO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{C}-\text{CeO}_2-\text{SiO}_2$ . Синтез стекол проводили в фарфоровых тиглях в газопламенной печи. Температура синтеза стекол составляла  $1400-1420\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре 2 часа. В процессе синтеза поддерживались восстановительные условия варки. Формование стекол производили после достижения однородности стекломассы путем отливки в формы (формование штабиков) и раскатывания (получение пластин стекла). Для снятия внутренних напряжений после выработки стекла отжигались в электрической муфельной печи при температуре  $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

Визуальная оценка качества провара синтезируемых стекол позволяет сделать заключение, что при выбранных условиях синтеза все исследуемые стекла хорошо проварены и осветлены. Ряд стекол характеризуются светло-желтым оттенком, что свидетельствует о переходе ионов  $\text{Ce}^{3+}$  в четырехвалентное состояние  $\text{Ce}^{4+}$  [2].

Изучены основные физико-химические характеристики. Установлено, что все стекла кристаллизуются в интервале температур  $630-900\text{ }^\circ\text{C}$ , что хорошо согласуется с известными литературными данными по Ce-содержащим стеклам. Температура начала размягчения стекол лежит в интервале  $475-500\text{ }^\circ\text{C}$ . ТКЛР синтезируемых стекол изменяется  $(81,7-90,9)\cdot 10^{-7}\text{ K}^{-1}$ . Плотность стекол изменяется от  $2426$  до  $2442\text{ кг/м}^3$ . Исследовано оптическое светопропускание синтезированных стекол в диапазоне длин волн  $300-1000\text{ нм}$  (рисунок 1).



$\text{Li}_2\text{O}$ : 25 (1); 27 (2); 29 (3); 31 (4) мас.%

Рисунок 1 – Спектры пропускания экспериментальных стекол

Спектры пропускания всех образцов стекол имеют вид, близкий к ступенчатому с разной крутизной, наличием четко выраженного края поглощения (пропускания) стекол без выраженных полос поглощения в видимой области спектра. Показано, что полоса поглощения стекол лежит в области 350–500 нм, в зависимости от состава стекла. Максимальное пропускание в видимой части спектра 85 % при пересчете на толщину образца 2 мм. Смещение полосы в видимую часть спектра обусловлено недостаточной восстанавливающей способностью матрицы стекла для поддержания ионов  $\text{Ce}^{3+}$  на прежнем уровне. Полоса поглощения в видимой части спектра соответствует присутствию ионов церия и четырехвалентном состоянии.

Изучены люминесцентные свойства стекол. Возбуждение и люминесценция ионов церия осуществляется вследствие переходов внутренних электронов  $4f-4f$ ,  $4f-5d$ . Для трехзарядных ионов переходы  $4f-5d$  соответствуют люминесценции в УФ области спектра, а полосы люминесценции в видимой и ИК областях связаны с переходами  $4f-4f$ . Установлено, что интенсивные полосы люминесценции в УФ области при 350–380 нм (длина волны возбуждения составляла 310 нм) обусловлены присутствием ионов  $\text{Ce}^{3+}$ .

Оптимизированы составы стекол. Основные физико-технические свойства стекла оптимального состава приведены в таблице.

**Таблица – Технические показатели стекла оптимального состава**

Наименование показателя	Значение
Температура начала размягчения, °С	495
Температурный коэффициент линейного расширения, $\text{K}^{-1}$	85,7
Край полосы поглощения, нм	380
Коэффициент пропускания, %	90,0
Плотность, $\text{кг/м}^3$	2434,82
Полоса люминесценции при длине волны возбуждения 310 нм, нм	380

Разработанные стекла могут быть использованы в качестве элемента сцинтилляционного детектора тепловых нейтронов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Коцик, И. Окрашивание стекла / И. Коцик, И. Небреженский, И. Фандерлик. – М.: Стройиздат, 1983. – 298 с.

2 Арбузов, В.И. Спектроскопические и фотохимические свойства церия в силикатном стекле / В.И. Арбузов, Н.Б. Белянкина // Физика химия стекла. – 1990. – Т. 16, № 4. – С. 593–604.

## **НЕФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ВЫСОКОВОЛЬТНЫХ ИЗОЛЯТОРОВ**

Качество поверхности глазури, ее микроструктура и другие физико-химические свойства зависят не только от состава, но и от способов приготовления глазури, нанесения ее на сырой фарфор, а главное – от условий обжига.

Большое значение для совершенствования керамической технологии имеет рациональная научная постановка контроля глазурования, управления консистенцией глазурного шликера, установление оптимальных условий процесса глазурования.

Целью исследований является разработка составов нефриттованных глазурей для декорирования высоковольтных изоляторов в условиях сокращенных по продолжительности режимов обжига.

В задачу исследований входило изучение возможности получения глазурных покрытий с повышенным блеском и определение областей оптимальных составов; установление основных закономерностей изменения физико-химических свойств и структуры глазурей от их состава; исследование структурных особенностей разработанных глазурей и выявление их взаимосвязи со свойствами.

В результате проведенных исследований в системе кварцевый песок – полевой шпат – доломит – каолин – фарфоровый череп осуществлен синтез нефриттованных глазурей для декорирования высоковольтных изоляторов.

Синтез покрытий производили по следующей схеме. Из сырьевых материалов готовили шихту. Фарфоровый череп подвергали предварительному сухому помолу в шаровой мельнице РМ100 Retsch (Германия). Все составляющие материалы взвешивали по рецептуре и производили мокрый помол в шаровой мельнице, указанной выше. Соотношение материала к мелющим телам 1:1,3. Влажность глазурной суспензии составила 35–42 %. Тонина помола определяется остатком на сите №0056, который должен составлять 0,5 – 0,7 %.

Готовый глазурный шликер наносился на высушенные до влагосодержания не более 1,5 % образцы, изготовленные из фарфоровой массы высоковольтных изоляторов в виде плиток размером (50×30) мм методом полива. Сушку образцов с нанесенной глазурью производили в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5$  °С. Далее образцы обжигали в электрической печи фирмы Nabertherm (Германия) при температуре 1250 – 1300 °С с выдержкой при максимальных температурах 1 ч. и 2 ч.

Полученные покрытия оценивались визуально, а также сравнивались с эталоном – глазурным покрытием стандартных изоляторов. Внешний вид, качество и цвет образцов существенно отличались в зависимости от химического состава. Визуально оценивали цвет образцов, прошедших обжиг при температуре 1280 °С, наличие наколов и характер покрытия.

Оптимальные составы глазури включают следующие компоненты, %: полевой шпат 60–65, кварцевый песок 0–10, доломит 15–20, каолин просяновский 2, фарфоровый череп 13.

Химический состав разработанных глазурных покрытий высоковольтного фарфора варьируется в пределах, %: SiO<sub>2</sub> 54,4–64,8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 15,7–18,5; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0,2–0,3; CaO 5,7–12,1; MgO 2,9–7,9; K<sub>2</sub>O 4,9–6,6; Na<sub>2</sub>O 2,6–3,4.

Все изученные составы разделяются на три области: стеклообразную, кристаллическую и область с многочисленными пузырьками. Однако четко провести разграничения указанных областей затруднительно, что объясняется влиянием не только химического состава, а также дисперсности и минералогического состава сырьевых материалов на микроструктуру глазурованных образцов изоляторов.

Исследование включало определение блеска на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла. ТКЛР синтезированных глазури измерялся на электронном dilatометре DEL 402 PC фирмы «Netzsch» (Германия) при температуре 600 °С. Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL (Япония). Для изучения процессов, протекающих при термической обработке глазури, была проведена дифференциальная сканирующая калориметрия (DSC). Исследования осуществлялись на приборе DSC 404 F3 Pegasus фирмы «Netzsch» (Германия) в интервале температур 25–1250 °С в инертной среде. Микротвердость определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3. О величине микротвердости судили по размерам отпечатка, получаемого при вдавливании в образец квадратной алмазной пирамиды с углом между гранями 136° и нагрузкой на индектор 200 г.

Проведенные исследования физико-химических свойств синтезированных глазури показали, что ТКЛР находится в интервале  $(8,38–8,41) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , блеск – 21–75 %, значения микротвердости находятся в пределах значений 4537–5624 МПа.

Диэлектрические свойства образцов глазури измеряли по стандартной методике при промышленной частоте 50 Гц. Покрытия характеризуются удельным объемным электрическим сопротивлением (3,2–



$5,6) \cdot 10^{12}$  Ом·м, при этом значения колеблются незначительно. Отмечается некоторое повышение указанной характеристики с ростом содержания оксидов щелочных металлов.

Исследования структуры материалов на основе опытных составов позволили установить, что основной кристаллической фазой, обуславливающей матовость фактуры поверхности глазури, является кристобалит. Структура синтезированных глазурей достаточно однородная. Установлено, что преимущественно глазурный слой представлен стеклом, некоторые покрытия содержат газовые пузыри-поры различного размера. На покрытиях оптимальных составов не установлено образование кратеров, наколов и других дефектов поверхности.

Проведены исследования по изучению влияния продолжительности выдержки глазурных покрытий при максимальной температуре на фактуру поверхности изоляторов. Установлено, что увеличение времени выдержки приводит к уменьшению размеров газовых пузырьков, однако не исключает их полное исчезновение.

В результате проведения DSC выявлено, что при термической обработке глазурей наблюдаются три эндотермических эффекта с максимумом при температурах 573 °С, 775–799 °С и 1141–1149 °С. Первый эффект связан с полиморфным превращением кварца из  $\beta$ -модификации в высокотемпературную  $\alpha$ -модификацию и разрушением минерала каолинита, его гидратацией, с образованием метакаолинита. Второй эндотермический эффект связан с декарбонизацией глазури и обусловлен разложением карбоната магния и кальция. Третий эффект характеризует плавление глазури. Кроме эндотермических эффектов на кривой DSC имеется экзотермический эффект при температурах 963–967 °С, который предположительно связан с высвобождением свободной энергии метакаолинита и протеканием процесса муллитизации.

Анализируя кривые DSC можно сделать вывод, что формирование покрытий начинается при температурах 1090–1149 °С, что создает требуемые условия для формирования покрытия в температурном интервале 1250–1300 °С.

Таким образом, проведенные исследования показали возможность использования разработанных глазурей для декорирования высоковольтных изоляторов.

УДК 666.321:666.635

Студ. И.О. Новикова

Науч. рук. ассист. Р.Ю. Попов

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ПЛИТКИ ТИПА «ГРЕС» С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАОЛИНОВ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ**

Одним из сырьевых материалов, применяемым для производства искусственного керамогранита, является каолин. Указанный сырьевой материал в настоящее время остается предметом импорта. В связи с острой необходимостью решения проблемы импортозамещения дорогостоящих привозных сырьевых материалов актуальной становится разработка составов масс и технологии получения керамических плиток типа «грес» с использованием каолинов Республики Беларусь месторождений «Ситница» и «Дедовка».

Для достижения указанной цели были поставлены следующие задачи исследований: определить возможность получения плитки типа «грес» на основе каолинов Республики Беларусь; установить зависимость физико-механических характеристик полученных образцов от количества вводимых в состав шихты каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка» и температуры обжига керамики.

В качестве глинистых компонентов были выбраны: глина ДН-2 Новорайского месторождения (Украина) в количестве 34 %\*, глина «Керамик-Веско» в количестве 13 %, каолин Просьяновского месторождения КС-1 (Украина), каолины РБ месторождений «Ситница» и «Дедовка». Содержание каолинов варьировалось в следующих пределах от 5 до 15%. В качестве флюсующего компонента использовали полевой шпат Вишневогорский в количестве 37 %. В качестве отощающего компонента выбран кварцевый песок Гомельского ГОКа (Беларусь), традиционно используемый с этой целью в керамическом производстве. Его содержание составляло 3–6 %. Для проведения исследований в качестве базового выбран состав, который используется на ОАО «Керамин».

Подготовка образцов и синтез материалов осуществлялись следующим образом. Все исходные компоненты измельчались до прохождения через сито №1. Сырьевые компоненты взвешивались согласно рецептуре. Приготовление опытных масс проводилось в микрошаровой мельнице методом совместного мокрого помола при влажности 34–38 %. В мельницу добавлялись электролиты в количестве 1–2 %.

---

\* –Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание компонента, мас. %

Продолжительность помола составляла 15–20 мин. Приготовленный шликер подвергался сушке в сушильном шкафу при температуре 100–110 °С. Полученную массу растирали в фарфоровой ступке до прохождения порошка через сито №1. Далее порошок увлажнялся до влажности 6 – 9 % и затем вылеживался несколько суток для усреднения по влажности. Изделия получали методом полусухого прессования на механическом прессе при давлении 40–45 МПа. Сушку образцов сначала производили на воздухе, затем в сушильном шкафу при температуре 110 °С. Далее образцы подвергались обжигу в электрической печи при температурах 1000, 1100, 1200 °С с выдержкой при максимальной температуре 1 ч.

Визуальная оценка качества синтезированных материалов показала, что обожженные образцы имели равномерную окраску от светло-серой до темно-серой (в зависимости от температуры обжига) цветовой гаммы. Внешний вид, качество и цвет образцов существенно отличаются в зависимости от химического состава и температуры обжига. При увеличении температуры обжига интенсифицируется действия красящих оксидов, в результате чего и наблюдается увеличение насыщенности цветовой гаммы образцов.

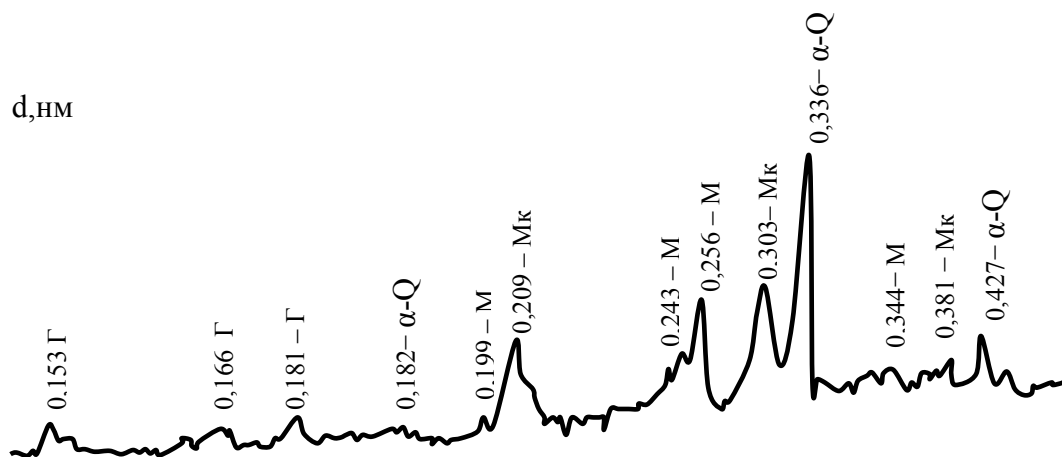
Были изучены физико-технические свойства синтезированных образцов. Экспериментально было установлено, что с увеличением температуры синтеза материалов водопоглощение закономерно снижается, кажущаяся плотность увеличивается, значения пористости уменьшаются. С увеличением количества муллита, образующегося в процессе обжига, прочность образцов значительно возрастала.

Значения водопоглощения образцов при температуре обжига 1200 °С составили 0,37–1,03 %; кажущаяся плотность соответствовала 1788–1879 кг/м<sup>3</sup>; открытая пористость – 0,75–2,41 %. Механическая прочность при изгибе измерялась на механическом прессе и составила 23,3–35,3 МПа.

Важное внимание уделялось исследованию коэффициенту температурного расширения. ТКЛР синтезированных образцов измерялся на электронном dilatометре DEL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 50–300 °С и составил  $(6,9–7,8) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . На основании полученных результатов было сделано заключение о возможности применения используемых в настоящее время на предприятии составов глазурей для нанесения на синтезированную керамику.

Рентгенограммы синтезированных образцов снимались на дифрактометре ДРОН–3. Излучение  $\text{CuK}_\alpha$ , детектор – сцинтилляционный счетчик. Запись производилась в диапазоне углов 14–70 °. Результаты исследований фазового состава синтезированных образцов свидетельствуют о том, что качественный состав всех экспериментальных керамических масс при различных температурах

синтеза практически не меняется. Основными кристаллическими фазами являются: муллит,  $\alpha$ -кварц, микролин и гематит. Рентгенограмма оптимального состава, представлена на рисунке 1.



М – муллит;  $\alpha$ -Q –  $\alpha$ -кварц; Мк – микролин; Г – гематит

**Рисунок 1 – Рентгенограмма оптимального состава**

Исследование микроструктуры опытных образцов осуществлялось с помощью оптического микроскопа. Изображения были получены с излома материала. Структура синтезированных материалов представлена аморфизированным глинистым веществом сложного состава, зернами кварца, включениями оксидов железа (по-видимому, гематита), а также стекловидной фазой.

На основании результатов исследований установлена практическая возможность использования вышеуказанных компонентов в качестве сырья при изготовлении керамической плитки типа «грес». Физико-технические характеристики образцов, синтезированных на основе каолинов РБ месторождений «Ситница» и «Дедовка» близки по своим значениям к заводскому аналогу.

На основании исследований был выбран оптимальный состав. Ему соответствует следующее содержание компонентов, %: глина ДН-2– 34; глина «Керамик-Веско» – 13; полевоы шпат «Вишневогорский» – 37; песок кварцевый – 3; каолин «Ситница» – 16. Для данного образца получены следующие показатели: водопоглощение – 0,37 %; открытая пористость – 0,86 %; кажущаяся плотность – 1869 кг/м<sup>3</sup>; механическая прочность при изгибе – 35,3 МПа; ТКЛР – 7,2·10<sup>-6</sup> К<sup>-1</sup>.

УДК 666.3–127:66.091

Студ. Д.О. Сушко

Науч. рук. доц. Е.М. Дятлова (кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИОННОЙ ТУГОПЛАВКОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩЕЙ ТЕХНОЛОГИИ СВС**

Целью настоящей работы является установление физико-химических закономерностей синтеза и технологических аспектов получения теплоизоляционной тугоплавкой керамики на основе системы  $RO-Al-SiO_2$  с использованием алюминиевой пудры и природных сырьевых материалов (трепел, перлит, доломит, кварцевый песок).

Для достижения вышеуказанной цели в данной работе поставлены следующие задачи: 1) изучить закономерности протекания СВС-процессов в системе  $RO-Al-SiO_2$ ; 2) установить закономерности изменения физико-химических свойств полученных материалов и фазового состава продуктов реакций от условий синтеза, вида и количества сырьевых компонентов.

В настоящее время самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) можно рассматривать как самостоятельное крупное технологическое направление, позволяющее получать множество разнообразных СВС-соединений и полезных в практическом отношении материалов из них [1].

Сущность СВС-процессов заключается в самопроизвольном распространении зоны химической реакции в средах, способных к выделению химической энергии с образованием материала. Самораспространяющийся синтез сопровождается сильным саморазогревом продуктов реакции и ярким свечением. Температура горения достигает  $1500^\circ$  и выше. Процесс возникает при локальном воздействии на систему коротким тепловым импульсом, после чего процесс протекает в виде волны горения без подвода энергии за счет собственного тепловыделения.

Технология СВС [1–3] основана на принципах безгазового горения систем окислитель – горючее, протекающего в конденсированной фазе. Примером таких реакционноспособных систем являются  $Ti+B$ ,  $Si+C$ ,  $Al+Fe_2O_3$  и др. При локальном инициировании этих систем могут быть реализованы волновые режимы гетерогенного горения, в которых химическое превращение происходит в узкой зоне реакции взаимодействия реагентов, перемещающейся вдоль образца. В процессе СВС в конденсированной фазе могут развиваться очень высокие температуры (до  $4000^\circ C$ ) и скорости распространения фронта волны горения.

Для получения тугоплавких теплоизоляционных керамических материалов изучена область составов, характеризующаяся содержанием компонентов, мас. %: доломита – 10–20; трепела (перлита) – 25–55; металлического алюминия – 15–25; кварцевого песка – 30–65. Сырьевые смеси готовились сухим способом путем смешения определенного количества исходных компонентов, предварительно отвешенного на электронных весах с точностью до  $\pm 0,1$  г, в микрошаровой мельнице в течение 15 минут с использованием мелющих тел из алюмосиликатной керамики. Для получения пресс-порошка использовалось органическое связующее – клей ПВА. Влажность массы составляла 6–8 %.

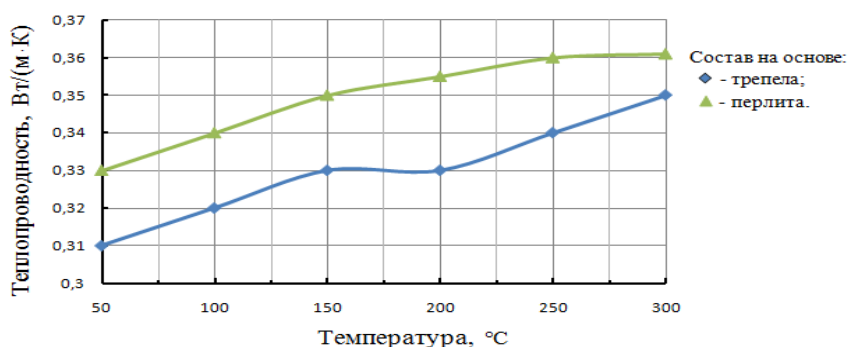
Прессование заготовок производилось на гидравлическом прессе. Образцы в виде плиток с размерами  $50 \times 50 \times 6$  мм, палочек и цилиндров (диаметров 20 мм и высотой 10 мм) прессовались при давлении 15–20 МПа. Образцы сушились в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5^\circ\text{C}$  (2 часа). Синтез образцов проводили в электрической печи по режиму СВС. Для предотвращения растрескивания образцов осуществлялся их предварительный прогрев в печи до температуры  $300^\circ\text{C}$ .

Методами насыщения и гидростатического взвешивания одновременно определяли кажущуюся плотность, водопоглощение, а также открытую пористость. Значения водопоглощения образцов находились в пределах 17–42 %, пористости – 29–40,9 % и увеличивались при повышении содержания трепела и доломита.

Определение ТКЛР образцов проводилось на кварцевом горизонтальном dilatометре. В интервале температур  $50\text{--}300^\circ\text{C}$  снимались показания индикатора часового типа, который показывает удлинение образца при определенной температуре. Показания ТКЛР образцов составили  $(5,39\text{--}7,28) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ .

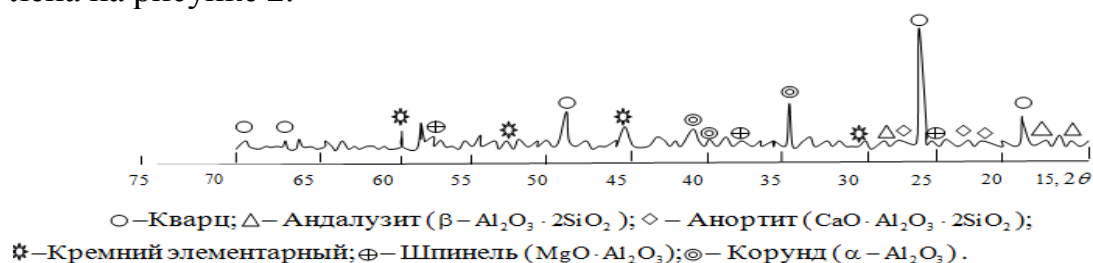
Для нахождения теплопроводности в измерителе теплопроводности ИТ- $\lambda$ -400 использован метод динамического калориметра, который позволяет получить температурную зависимость изучаемого параметра. Теплопроводность синтезированных материалов составила  $0,35\text{--}0,52 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ . Зависимость теплопроводности образцов оптимальных составов в интервале температур  $25\text{--}200^\circ\text{C}$  представлена на рисунке 1. Рентгенограммы сырья и синтезированных материалов снимали на дифрактометре ДРОН-3 в области углов отражения ( $2\theta$ ) от  $13^\circ$  до  $73^\circ$ .

Микроструктура образцов исследовалась с помощью оптического микроскопа со встроенной аналогово-цифровой фотокамерой Leica DFC 280 (Германия). Изображения получены со скола поверхности при увеличении в 100 раз.



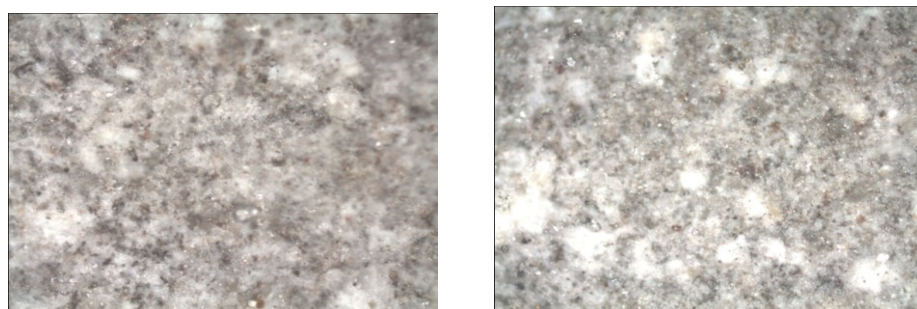
**Рисунок 1 – Зависимость теплопроводности образцов оптимальных составов от температуры измерения**

Исследование продуктов синтеза с помощью рентгенофазового анализа показало, что фазовый состав керамических теплоизоляционных материалов представлен в основном кварцем, корундом, элементарным кремнием, анортитом, андалузитом, шпинелью. Содержание корунда максимально в образцах, содержащих, мас. %: доломита – 10–20; трепела–25; металлического алюминия – 15–25; кварцевого песка – 30–50, что объясняется, прежде всего, химическим составом композиции. Эти образцы имеют самую высокую прочность при сжатии – 22,3 и 19,6 МПа. Шпинель положительно влияет на физико-механические свойства тугоплавкой керамики, корунд и элементарный кремний придают синтезированным материалам прочность. Дифрактограмма теплоизоляционного материала оптимального состава представлена на рисунке 2.



**Рисунок 2 – Дифрактограмма теплоизоляционного материала оптимального состава**

На рисунке 3 представлена структура образцов оптимальных составов.



**Рисунок 3 – Структура опытных образцов**

Из представленного рисунка видно, что структура опытных образцов микрогетерогенная; имеются кристаллические и стекловидные образования (в виде светлых включений). Стекловидная фаза, составляющая 15–20 % объема, является цементирующей для кристаллических фаз. Поры распределены равномерно, имеют очень малый размер, что обуславливает хорошую теплоизоляционную способность материала.

Таким образом в результате проведенного исследования получены теплоизоляционные тугоплавкие керамические материалы с применением СВС-технологии, которая наносит минимальный вред окружающей среде. СВС-процесс принято считать экологически чистым, он образует полностью или преимущественно конденсированные (твердые) продукты. А также наряду с экологическими преимуществами обеспечивается снижение расхода топливно-энергетических ресурсов, что в свою очередь является очень важным фактором использования этой технологии в современном мире.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Мержанов, А.Г. Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно – технического прогресса/ А.Г. Мержанов. М.: – АН, 2003. – 368 с.

2 Мержанов, А.Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез тугоплавких неорганических соединений/ А.Г. Мержанов, И.П. Боровинская / Доклады АН СССР. – 1972. – Т. 204, №2. – С. 366 – 369.

3 Владимиров, В.С. СВС – технологии получения новых видов огнеупорных многокомпонентных материалов / В.С. Владимиров, В.М.Мальцев, С.Е. Мойзис, В.В. Подлубный / 5-й Международный научно – технический симпозиум «Авиационные технологии 21 века». Жуковский: Изд. ЦАГИ. – 1999.– С. 45–46.

УДК 666.151

Студ. А.Н. Богомолова

Науч. рук. доц. И.М. Терещенко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

#### **ПРИМЕНЕНИЕ МЕЛКОГРАНУЛИРОВАННОГО МЕЛА ОАО «КРАСНОСЕЛЬСКСТРОЙМАТЕРИАЛЫ» В ПРОИЗВОДСТВЕ ЛИСТОВОГО СТЕКЛА**

Основными потребителями производимого в Республике Беларусь мела являются животноводство, производство вяжущих материалов и строительных смесей. Крупными потребителями отечественного мела могли бы стать стекольная, лакокрасочная и резинотехническая отрасли, производство бумаги полимеров. Однако существует ряд



проблем, из-за которых предприятия отказываются от использования мелкогранулированного отечественного мела, и в частности, стекольная промышленность: /

1) Низкая технологичность, связанная с плохой сыпучестью, слёживанием, забиванием пневмопроводов, зависанием в бункерах.

Именно это обстоятельство является основной причиной, по которой крупнейший потребитель мела в Республике Беларусь – ОАО «Гомельстекло», предпочитает использовать конверсионный мел «Акрон» (РФ).

2) Повышенная стоимость мела, производимого ОАО «Красносельскстройматериалы». Это связано с огромными расходами топлива на сушку мелового шлама (около 100 м<sup>3</sup>/т продукта) и во многом обусловлено высокой влажностью меловой суспензии.

3) Содержание основного вещества (CaCO<sub>3</sub> + MgCO<sub>3</sub>) не превышает 92–94%, то есть довольно низко. Следует увеличить его до значения не менее 98%.

Снизить долю импортируемого в республику мела возможно за счет организации производства нового продукта – мела с модифицированной поверхностью, а также за счет повышения его качества.

Эта задача решалась путём введения различных гидрофобизирующих добавок. В качестве гидрофобизаторов использовались различные типы реагентов: низкомолекулярные органические вещества типа парафинов и их композиций, высшие спирты, жирные монокарбоновые кислоты и их соли, способные адсорбироваться на поверхности частиц CaCO<sub>3</sub>, распределяясь на ней мономолекулярным слоем.

На начальном этапе исследования по модифицированию мела проводилось двумя способами:

а) введение ПАВ непосредственно в меловую суспензию;

б) методом набрызга раствора (эмульсии) ПАВ на слой гранулированного мела с последующим перемешиванием.

Испытаниям подвергался мелкогранулированный мел, производимый ОАО «Красносельскстройматериалы», сыпучесть и насыпная плотность которого не удовлетворяют требованиям предприятий-потребителей.

При введении ПАВ в меловую суспензию отмечалось некоторое снижение угла откоса (в пределах 2–4°) и повышение плотности, что характеризует определённое улучшение сыпучести порошка. В целом, заметного улучшения сыпучести материала не наблюдалось.

Введение ПАВ в виде раствора в горячий мел после сушки с последующим интенсивным перемешиванием принесло существенно лучшие результаты: значение угла откоса в итоге удалось снизить с 45° до 30–32°.

Наилучшими показателями обладает мел с добавками, закодированными как СТК при содержании 0,05% и 0,1%, СТН 0,05%, ХХХП 0,05%, предварительно нагретый до температуры 150° в процессе сушки, но с остаточной влагой. Худшими показателями обладает мел гранулированный с добавкой резината канифоли.

Следует отметить, что угол откоса в 30–32° характеризует отменную сыпучесть порошка, отмечается также некоторое увеличение насыпной плотности, что соответствует уменьшению склонности материала к слеживанию.

Пути решения второй проблемы определились после анализа производства мелкогранулированного мела на предприятии, который показал, что высокий расход топлива на сушку связан с двумя факторами:

а) несовершенство конструкции БРС, которая устарела морально и физически;

б) высокой влажностью меловой суспензии ( $w=40-41\%$ ), что связано на наш взгляд с применением недостаточно эффективных электролитов-разжижителей.

В связи с этим в работе исследовалось влияние разжижителей – диспергаторов на текучесть и плотность меловой суспензии.

На предприятии используют для разжижения мела комбинацию двух разжижителей – триполифосфат натрия плюс сода. Известно, что сода не относится к эффективному типу разжижителей, и приводит к загустению суспензии. В связи с этим был предпринят поиск эффективных электролитов обеспечивающих получение меловой суспензии с влажностью около 30% при сохранении требуемого уровня текучести (растекание 70 мм по методу кольца). В работе определялась связь двух методов определения текучести: метода кольца, используемого в производстве вяжущих материалов и вискозиметрического метода, распространённого в технологии керамики. При этом установлено, что текучесть суспензии, имеющей диаметр растекания в 70 мм по методу кольца, соответствует времени истечения (через отверстие с  $d = 4$  мм) вискозиметра Энглера 15–16 с.

Было исследовано как отдельное, так и совместное влияние таких разжижителей как сода, ТПФ, полиакрилат натрия и полиакрилат аммония. Все исследования проводились при разных значениях влажности. Однако полученные результаты удовлетворяли заданным требованиям не в полной мере. Поиск более эффективных дефлокулянтов привёл к G10, широко используемому для разжижения керамических суспензии. G10 показал чрезвычайно высокую эффективность, применительно к меловым шламам, обеспечивая время истечения по методу Энглера около 6 с при влажности 36%, и концентрации 0,015% от массы твёрдого вещества. Однако, учитывая высокую стоимость

G10, посчитано целесообразным его использовать в комбинациях с другими разжижителями. Так, совместное введение ТПФ и G10, введенных в количестве до 0,1%, позволило при влажности 30% добиться времени истечения 8–9 с.

Решение третьей проблемы заключалось в том, чтобы повысить содержание основного вещества до 98 – 98,5 %. В связи с этим был проведён ряд опытов, которые заключались в выделении примесей из природного, а затем и из гранулированного мела, и изучении их видов и содержания.

Наиболее важной задачей было изучение типа примесей и определение их фракционного состава. Анализ данных показывает, что грубые фракции (0,5–2,0) характеризуются наличием кремнистых и кремнезёмных включений, находящимися примерно в равных количествах, при незначительном содержании неидентифицированных минералов чёрного цвета, предположительно глинистых и железосодержащих минералов. Замечено, что доля кремнезёма растёт для мелких фракций, и во фракции < 0,25 присутствует только кварцевый песок с небольшим количеством неидентифицируемых материалов.

По данным гранулометрического анализа отмытой пробы мела (фракция < 0,1 мм), меловые частицы имеют размер < 40 мкм.

Таким образом, целесообразно проводить обогащение природного мела до размера 40–50 мкм. Рассмотрение различных вариантов для этого показывает возможность использования гидравлических классификаторов с очищением получаемого продукта в гидроциклонах.

Обогащённый в лабораторных условиях мелкогранулированный мел использовался для варки листовых стекол. Всего синтезировано шесть экспериментальных стекол, характеристики которых сравнивались с эталоном (промышленный состав, сваренный в тех же условиях на основе импортируемого мела «Акрон»). Отмечена повышенная сыпучесть шихт на основе обогащённого мела, не уступающего шихте на основе конверсионного мела. Варка производилась в лабораторной газовой печи при температуре 1540°C. При варке было установлено, что окраска стекол на основе модифицированного мела менее интенсивная, что объясняется повышенным содержанием оксида железа в промышленном составе. Проведенные расчеты содержания оксидов железа в опытных стеклах показали, что в опытных образцах, сваренных на основе гранулированного модифицированного мела, составляет 0,078 – 0,083% в зависимости от состава. В то время как в промышленном составе содержание  $Fe_2O_3$  составляет 0,112%.

В последнее время потребители отмечают ухудшение качества листового стекла, связанное с усилением нежелательного зеленоватого оттенка. В немалой степени это зависит от высокого содержания

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  в импортируемом меле «Акрон» ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  до 0,2%). Разработанный способ обогащения отечественного мела за счёт удаления примесей позволит снизить содержание железа в нем до 0,11 – 0,12%. Это обстоятельство, в совокупности с модифицированием поверхности даёт основания для использования в производстве мела ОАО «Красносельскстройматериалы», в производстве листового стекла, вследствие чего решится проблема импортозамещения и заметно улучшится качество выпускаемой продукции.

Результаты исследований свойств опытных стекол позволяют сделать следующие выводы:

- показатели основных свойств (плотность, микротвердость, ТКЛР, химическая устойчивость) экспериментальных стекол близки друг к другу и характерны для типовых составов листовых стекол;

- снижение содержания оксидов железа в стекломассе обеспечивает повышение светопропускания – важнейшего свойства листового стекла – 1,5–2,0% (с 88,0 до 89,5–90,0%).

Таким образом, предложенная технология обогащения и модифицирования мела позволит существенно расширить области его применения, повысить качество продукта до марок ММО, ММСГ-1, а также улучшит качество производимого листового стекла в РБ и позволит решить проблему импортозамещения в стекольной отрасли.

УДК 666.189.212

Студ. Т.Л. Лютко

Науч. рук. доц. Л.Ф. Папко

(кафедра технологии стекла и керамики)

### **МОДИФИЦИРОВАНИЕ СОСТАВОВ СТЕКОЛ ДЛЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННОГО ВОЛОКНА**

Области применения непрерывных стеклянных волокон определяются главным образом их составом. В соответствии с основными свойствами стекол выделяется ряд типов волокон, таких как электроизоляционные (тип Е), высокопрочные (тип S), химически стойкие (тип С) и др. Разработка новых составов стеклянных волокон и совершенствование технологии их получения позволяет расширить области их применения, обеспечить конкурентоспособность продукции.

В мировой практике производства непрерывного стеклянного волокна наибольшее применение получили стекла типа Е, составы которых включают следующие компоненты, мас. %:  $\text{SiO}_2$  52,0–56,0;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  12,0–16,0;  $\text{B}_2\text{O}_3$  5,0–10,0;  $\text{CaO}$  16,0–25,0;  $\text{MgO}$  0–5,0;  $\text{K}_2\text{O}+\text{Na}_2\text{O}$  0–2,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0–0,8;  $\text{TiO}_2$  0–1,5;  $\text{F}_2$  0–1,0 [1, 2].

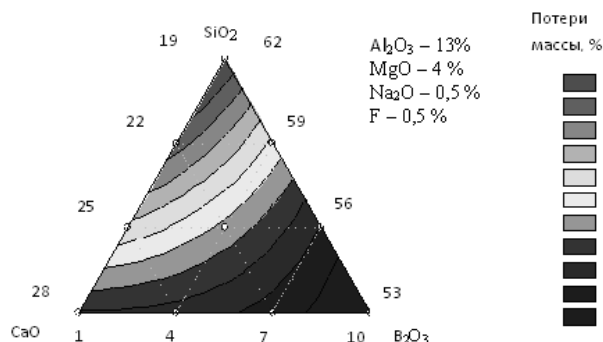
Бесщелочное или малощелочное алюмоборосиликатное стекловолокно имеет высокие диэлектрические характеристики и показатели прочности, поэтому используется для производства электроизоляци-

онных стекловолоконистых материалов, а также конструкционных стеклопластиков. Однако существенной технологической проблемой при варке алюмоборосиликатных стекол является высокая летучесть соединений бора, составляющая 8–10 %, что ухудшает экологию производства и нарушает однородность стекломассы. В связи с этим актуальной является задача получения безборных или малоборных составов стекол для производства непрерывного стекловолокна.

Разработка малоборных составов стекол для электроизоляционного волокна проводилась на основе системы  $\text{MgO}-\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . При выборе составов стекол использовали метод планирования эксперимента (планы Шеффе). Исследуемая область составов включает, мас. %: 53–62  $\text{SiO}_2$ , 19–28  $\text{CaO}$ , 1–10  $\text{B}_2\text{O}_3$ , при постоянном содержании компонентов, мас. %:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  13,  $\text{MgO}$  4,  $\text{Na}_2\text{O}$  0,5,  $\text{F}^-$  0,5.

Оценка кристаллизационной способности проводилась градиентным методом. Более высокую кристаллизационную способность имеют стекла с содержанием  $\text{SiO}_2$  свыше 60 мас. %, верхняя температура кристаллизации которых составляет свыше 1000 °С.

Кислотостойкость стекол оценивалась зерновым методом по показателям потерь массы при обработке 1н раствором соляной кислоты и 1М раствором серной кислоты в течение 1 ч. На рисунке 1 представлены графические зависимости кислотостойкости стекол от состава при обработке 1М раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .



**Рисунок 1 – Зависимость кислотостойкости стекол от состава, мас. %**

При снижении содержания  $\text{SiO}_2$  от 62 до 53 мас. % потери массы образцов при обработке раствором серной кислоты возрастают от 1 до 4,3 %. Потери массы при обработке 1н раствором  $\text{HCl}$  существенно выше и составляют 7–15 %.

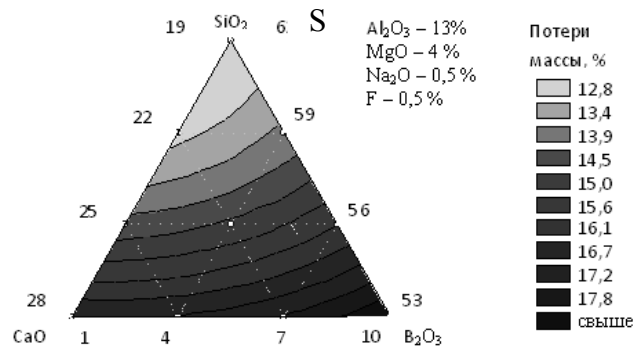
Известно, что в боросиликатных стеклах химическая устойчивость резко снижается при содержании  $\text{SiO}_2$  менее 60 мас. % [2].

В кислых средах скорость растворения увеличивается за счет взаимодействия кислоты с оксидами щелочных и щелочноземельных металлов. Снижение кислотостойкости стекол связано также с

уменьшение доли каркасных группировок в структуре по мере уменьшения содержания оксида кремния в составе.

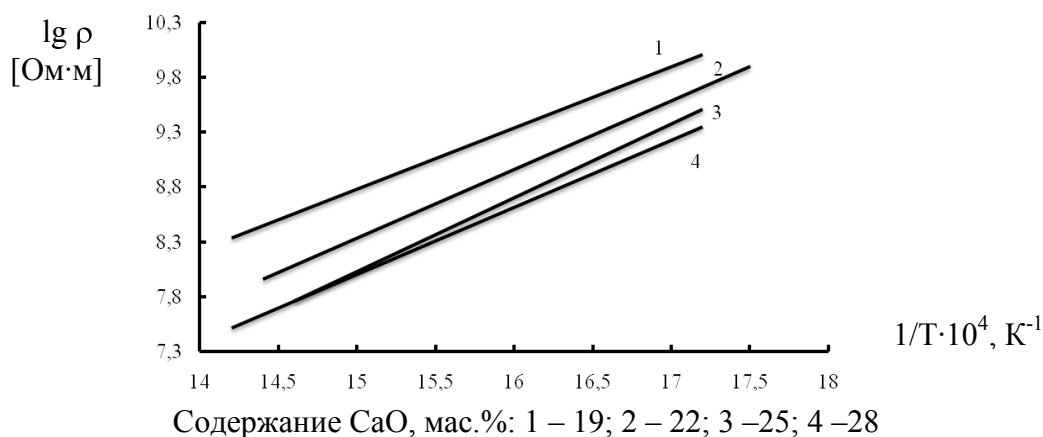
Оксид алюминия повышает химическую стойкость в нейтральных растворах, а в кислых растворах, воздействующих на связи Al–O, растворение стекол ускоряется [3].

Щелочестойкость стекол оценивалась по отношению к 1н раствору NaOH. Как следует из рисунка 2, щелочестойкость стекол снижается при замене SiO<sub>2</sub> на B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и CaO. Щелочные растворы агрессивно воздействуют на структурную сетку стекла. Увеличение содержания SiO<sub>2</sub> в составе стекла приводит к повышению степени связности его структурной сетки, снижению доли реакционно-способных «немостиковых» ионов кислорода и соответственно уменьшению массы при обработке раствором NaOH.



**Рисунок 2 – Зависимость щелочестойкости стекол от состава, мас. %**

Получены зависимости удельного электрического сопротивления образцов стекол в интервале температур 100–400 °С. Для опытных стекол характерен ионный характер проводимости. При увеличении концентрации ионов Ca<sup>2+</sup> в составе стекол увеличивается доля носителей заряда и в связи с этим показатели электрического сопротивления снижаются (рисунок 3). Показатели удельного электрического сопротивления опытных стекол в интервале температур 200–400°С высоки и составляют от 10<sup>7</sup> до 10<sup>10</sup> Ом·м. Пригодность стекла для работы при повышенных температурах оценивается по температуре T<sub>к100</sub>, при которой стекло имеет удельное сопротивление 10<sup>6</sup> Ом·м. Показатели T<sub>к100</sub> опытных стекол составляют 530–600 °С и закономерно снижаются с ростом содержания оксида кальция в составах стекол. Анализ показателей химических свойств опытных стекол позволяет сделать вывод, что снижение содержания оксида бора в их составе от 10 до 1 мас. % при росте содержания оксидов кальция и кремния обеспечивает повышение показателей кислото- и щелочестойкости. Показатели электрического сопротивления опытных стекол достаточно высокие и отвечают требованиям, предъявляемым к электроизоляционному волокну. Это позволяет рекомендовать малоборные составы для производства непрерывного волокна типа Е.



Содержание CaO, мас. %: 1 – 19; 2 – 22; 3 – 25; 4 – 28

**Рисунок 3 – Влияние замены SiO<sub>2</sub> на CaO на зависимость удельного электросопротивления стекол от температуры**

Для ускорения процессов стекловарения в шихтовой состав модифицированных составов стекол вводится осветлитель (сульфат натрия) и ускоритель. В качестве ускорителя апробировались следующие компоненты шихты: плавиковый шпат, карбонат лития, сульфат бария, хлорид натрия. Влияние ускорителей варки исследовалось при термической обработке шихты в температурном интервале 1000–1300 °С. При введении таких ускорителей, как CaF<sub>2</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, процессы стеклообразования завершаются при температуре 1200 °С, в то время как расплав базового состава содержит кристаллические включения – зерна кристобалита.

Таким образом, при синтезе и исследовании модифицированных составов стекол для электроизоляционного волокна установлена возможность существенного снижения содержания оксида бора в их составе. Использование малоборных составов стекол в производстве непрерывного волокна обуславливает существенное снижение затрат на сырьевые материалы и выбросов соединений бора в окружающую среду. Разработанный состав стекла рекомендуется для получения некрученых нитей – стеклоровингов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Гутников, С.И. Стекланные волокна / С.И. Гутников, Б.И. Лазорьяк, А.Н. Селезнев. – М.: МГУ им. М.В. Ломоносова, 2010. – 53 с.

2 Типы и составы стекол для производства непрерывного стеклянного волокна / Ю. И. Колесов [и др.] // Стекло и керамика. – 2001. – № 6. – С. 5–10.

3 Шелби, Дж. Структура, свойства и технология стекла / Дж. Шелби. – М.: Мир, 2006. – 288 с.

## **ПОЛУФРИТТОВАННЫЕ ГЛАЗУРИ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ**

В настоящее время ресурсосберегающая технология получения строительных материалов и изделий является весьма актуальной задачей. Поэтому применение отходов производства позволит не только снизить затраты на производство продукции, но и решить вопрос их утилизации. В данной работе рассматривается возможность применения осадков сточных вод гальванического производства, содержащих значительное количество оксидов железа, что предполагает их использование в качестве окрашивающих компонентов в составах полуфриттованных глазурей.

Целью исследований является разработка составов и технологии получения полуфриттованных цветных глазурей для декорирования плиток для полов, обжигаемых при температуре  $1200 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Задача исследования состоит в проведении структурно-управляемого синтеза покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износостойчивость и требуемую матовую фактуру.

В качестве одного из компонентов в сырьевой смеси использован осадок сточных вод гальванического производства, содержащий в своем составе значительное количество оксидов железа, что создает предпосылки для получения цветных глазурей преимущественно коричневого цвета.

Осадок сточных вод гальванического производства ОАО «Минский тракторный завод» получен с использованием ферроферригидрозоля. Образующиеся в результате очистки осадок сточных вод гальванического производства, представляет собой пастообразную тонкодисперсную массу от желто-коричневых до темно-коричневых цветов в зависимости от химического состава. На указанном предприятии ежегодно образуется около 150 т осадков, которые необходимо утилизировать. На сегодняшний момент утилизация осадков является актуальной экологической проблемой.

В работе использовался осадок сточных вод гальванического производства следующего усредненного химического состава, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 0,47;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 0,21;  $\text{CaO}$  – 3,73;  $\text{MgO}$  – 2,22;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 2,6;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,02;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 58,52;  $\text{ZnO}$  – 9,44;  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  – 5,22;  $\text{P}_2\text{O}_5$  – 3,43; п.п.п. – 14,14.

Синтез глазурей осуществлялся на основе системы  $\text{Na}_2\text{O} - \text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ . При разработке составов глазурной шихты использовались следующие сырьевые компоненты:



осадок сточных вод гальванического производства, фритта, доломит, кварцевый песок, глинозем, огнеупорная глина, цинковые белила, волластонит. В качестве фритты использовалась смесь производственных фритт, используемых на ОАО «Керамин» № 141/а и № 131/3, вводимых в соотношении 1:1. Опытная глазурь готовилась совместным мокрым помолом компонентов в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 – 0,1–0,3 %. Влажность полученной глазурной суспензии 45–50 %. Глазурь наносилась на предварительно высушенные до остаточной влажности 0,5 % образцы керамической плитки с помощью фильеры и обжигалась при температуре  $1200 \pm 10$  °С в промышленной газопламенной печи конвейерной линии FMS-2500 с выдержкой при максимальной температуре  $10 \pm 2$  минуты. Общая продолжительность обжига составила  $44 \pm 4$  минуты.

Синтезированные покрытия обладали преимущественно зелено-вато-коричневой цветовой гаммой различных оттенков матовой и полуматовой фактуры. Получены качественные покрытия в интервале содержания гальванических шламов от 15 до 20 мас. %. Цвет покрытий оценивался по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева.

Исследование физико-химических свойств глазурных покрытий проводилось по стандартным методикам керамического производства. Блеск покрытий определялся на фотоэлектрическом блескомере ФБ-2 и его значения для синтезированных покрытий составили 18–31 %.

Температурный коэффициент линейного расширения синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре фирмы «Netzsch» (Германия) DEL 402 PC в интервале температур 20–400 °С и составил  $(57,34–66,93) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ . Керамическая основа характеризуется температурным коэффициентом линейного расширения в интервале  $(68–70) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ , что свидетельствует о хорошей согласованности керамической основы и глазури.

Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (Германия). Значения микротвердости в зависимости от состава глазурей составляет 7236–8125 МПа. Установлено, что с увеличением содержания доломита возрастает содержание оксидов кальция и магния, которые повышают микротвердость. В свою очередь осадок сточных вод гальванического производства повышает микротвердость за счет образования кристаллических фаз. Повышение количества фритты ведет к снижению микротвердости за счет образования стекловидной фазы.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился на установке «Brucker» (Германия). По данным рентгенофазового анализа установлено наличие следующих кристаллических фаз: гематита, магнетита, маггемита и анортита, волластонита и высокотемпературного кварца.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в процессе формирования покрытия осадок сточных вод гальванического производства не полностью растворяется в расплаве, а частично сохраняется в виде отдельных оплавленных зерен. Благодаря большому содержанию оксида кальция в глазурной шихте создаются условия для образования кристаллов анортита, повышающего износостойкость покрытий.

В результате проведенной исследовательской работы выбран оптимальный состав глазури, включающей, мас. %: осадок сточных вод гальванического производства – 17,5; доломит – 20,0; фритта – 17,5; суммарное содержание кварцевого песка, глинозема, волластонита, каолина, глины «Гранитик-Веско» и цинковых белил составило 55. Покрытие имеет хороший розлив, равномерный цвет, поверхность гладкая без дефектов. Блеск покрытия оптимального состава составляет 19 %, ТКЛР –  $64,03 \cdot 10^{-7} \text{ К}^{-1}$ , микротвердость – 7236 МПа; твердость по шкале Мооса – 7; термическая стойкость – 125 °С, износостойкость составила 3 цикла.

Дифференциально-термическое исследование шихты глазури оптимально состава показало наличие 4 эндоэффектов. В интервалах температур 250–310 °С эндоэффект соответствует удалению адсорбционной влаги. При температуре 560–580 °С он обусловлен полиморфным превращением  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц с увеличением объема примерно на 0,8 %. Эндоэффект в интервале температур 690–780 °С соответствует разложению карбонатов и последний эндоэффект при 1080–1100 °С вызван образованием стеклофазы, которое наиболее интенсивно протекает при температуре 1126 °С. Также на кривой отмечаются 4 экзоэффекта. При температуре 690–710 °С обусловлен кристаллизацией магнетита, 850–940 °С – окислением  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ . Интервал температур 990–1040 °С характеризуется кристаллизацией анортита и при 1120–1180 °С проходит, очевидно, кристаллизация маггемита. Образование гематита и маггемита обеспечивает окрашивание глазурей в коричневые тона.

Проведенные исследования показали возможность использования осадка сточных вод гальванического производства для синтеза цветных глазурей, используемых при декорировании плиток для полов. Таким образом, применение железосодержащих осадков сточных вод позволяет не только утилизировать образуемые отходы, но и заменить дорогостоящие пигменты, что существенно снижает себестоимость продукции.

УДК 666.151

Студ. В.В. Шут

Науч. рук. доц. И.М. Терещенко

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

## **ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЛИСТОВЫХ СТЕКОЛ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ $Al_2O_3$**

В настоящее время в Республике Беларусь ощущается нехватка качественного стекольного сырья, что связано с резким увеличением производства стекла в республике, прежде всего листового. Особенно остро стоит вопрос с поставками полевого шпата (Вишневогорский ГОК, РФ). Данный компонент шихты, хотя и относится к малотоннажным, является дефицитным сырьевым материалом и поставки его в РБ по данным администрации ГОКа в ближайшее время не могут быть существенно увеличены. Полевошпатовое сырье других поставщиков либо не удовлетворяет техническим требованиям, либо проигрывает экономически.

Отсюда вытекает необходимость снижения содержания  $Al_2O_3$  в составе листового стекла, источником которого и является полевой шпат. При этом следует считаться со следующими последствиями: повышением склонности к кристаллизации стекла, изменением его физико-химических свойств, а также характеристических температур, определяющих режимы его варки, формования и отжига. Для нейтрализации последствий снижения содержания  $Al_2O_3$  в листовом стекле требуется оптимизация соотношения других основных оксидов, имеющих целью компенсировать свойства стекла.

С учетом вышесказанного, было спроектировано 16 составов опытных стекол, в которых снижение содержания  $Al_2O_3$ , компенсировалось путем увеличения  $MgO$  от 2,7 до 5,3 мас.% при одновременном варьировании концентрации оксидов  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $Na_2O$ .

Проведенная сравнительная визуальная оценка образцов, полученных при тигельной варке в газовой лабораторной печи, показала что, все стекла удовлетворительно провариваются при максимальной температуре 1540 °С, в стеклах имеется незначительное количество газообразных включений в виде пузыря диаметром около 0,3–0,5 мм.

При определении свойств опытных стекол особое внимание уделялось кристаллизационной способности. Это обусловлено тем, что кристаллизация – явление крайне нежелательное, приводящее к массовому браку и не допускаемое стандартами, регламентирующими качество листового стекла.

Кристаллизационные свойства изучались методом градиентной кристаллизации в интервале температур 645–1100 °С (выдержка 1 ч).

Проведенная оценка кристаллизационной способности показывает, что наибольшим безопасным интервалом формования обладает состав №5, за ним по мере уменьшения этого показателя следуют, соответственно, составы №№ 15, 2, 14, 1. Установлено, что снижение в составах стекол  $Al_2O_3$  до содержания 0,6 мас. % не вызывает ухудшения их кристаллизационной способности при определенном сочетании оксидов MgO,  $SiO_2$ , CaO.

Таким образом, согласно результатам определения кристаллизационной способности стекла, указанные составы были выбраны для дальнейших исследований.

Для определения температурной зависимости вязкости опытных стекол в интервале от  $10^2$ – $10^{13}$  Па·с использовали метод М.В. Охотина, а температуру, соответствующую вязкости 10 Па·с и  $10^{14}$  Па·с, определяли с помощью уравнения Фулчера-Таммана.

Анализ графических зависимостей  $\lg \eta = f(T)$  опытных стекол показывает, что их характер практически идентичен, что связано с относительно небольшими изменениями содержания основных компонентов.

На основании кривых вязкости определены значения характеристических температур, важных для технологического процесса производства листового стекла: условная температура варки, соответствующая  $\lg \eta = 10$  Па·с; температура начала формования, соответствующая  $\lg \eta = 2,5$  Па·с; температура Литтлттона, соответствующая  $\lg \eta = 6,6$  Па·с; верхняя и нижняя температуры отжига; температура стеклования, отвечающая  $\lg \eta = 12,3$  Па·с.

Оценка выработочных свойств производилась при помощи так называемых «технологических индексов», предложенных фирмой «Эмхарт».

Результаты расчетов показали, что все пять составов пригодны для высокопроизводительного формования (относительная скорость формования) ( $RMS > 100\%$ ), имеют достаточно широкий интервал рабочего состояния ( $WR$  изменяется от 364 до 381 °С),  $WRI$  – температурный интервал фиксации формы ( $> 170^\circ C$ ) и малую склонность к кристаллизации в процессе выработки ( $DI$  изменяется от 4,6 до 9,4 °С).

Из приведенных данных следует:

- снижение содержания  $Al_2O_3$ , при условии оптимизации содержания других компонентов, мало отражается на относительной скорости формования изделий;
- все изучаемые составы имеют достаточно широкий интервал формообразования, хотя в целом снижение содержания  $Al_2O_3$  несколько его снижает;

– температурный интервал фиксации формы (WRI), несколько увеличивается, что обуславливает снижение скорости твердения стекломассы;

– индекс кристаллизации даже увеличивается для составов с повышенным содержанием MgO.

Проведены исследования физико-химических свойств выбранных стекол: ТКЛР, плотности, микротвердости, химической устойчивости, согласно которым значения свойств опытных стекол изменяются в небольших пределах и являются типичными для листовых стекол. Следует отметить, что по химической устойчивости стекла опытных составов соответствуют 3 гидrolитическому классу.

Далее указаны свойства опытных стекол (таблица 1).

**Таблица 1 – Свойства опытных стекол**

Наименование свойства		№ состава стекла				
		2	5	14	15	1
ТКЛР ( $\alpha \cdot 10^7, K^{-1}$ )	экспериментальный	84,7	83,8	87,6	87,8	90,3
	расчетный	91,3	90,6	91,8	92,7	
Плотность стекла, кг/м <sup>3</sup>	экспериментальная	2479	2468	2479	2487	2496
	расчетная	2493	2492	2500	2504	
Микротвёрдость, МПа		5864	5761	5701	5688	5850
Количество 0,01 н HCl, израсходованной на титрование, мл		0,8	0,9	1,3	0,9	0,8
Гидролитический класс		III	III	III	III	III

Анализ графических зависимостей на светопропускание показал, что опытные стекла имеют характерные для листовых стекол полосы поглощения в видимой (380 – 420 нм) и ИК областях спектра (1000 – 1100 нм), обусловленные присутствием в составах стекол ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>, которые обеспечивают окраску листовых стекол. Наблюдаемые отличия для стекол в ходе зависимости светопропускания в видимой и ИК-области обусловлены различным количественным соотношением ионов Fe<sup>3+</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Для стекол составов № 5 и 15 форма кривой светопропускания более пологая в сравнении с таковыми для стекол № 2 и 14.

Данное обстоятельство связано с повышением количества ионов Fe<sup>3+</sup>, которые поглощают в видимой части области спектра, и снижением числа ионов Fe<sup>2+</sup>, максимум поглощения которых приходится на ИК-область спектра. Коэффициент пропускания видимого света, достигает наибольших значений для стекол №№ 15 и 1.

На основании полученных данных была спроектирована II-ая серия опытных составов полированных листовых стекол с постоянным содержанием Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0,8 мас. % и одновременным варьированием кон-

центрации остальных оксидов. Изучались те же свойства, что и в I-ой серии опытных составов.

Кристаллизационная способность в этой серии составов была наименьшей у составов № 5 – № 8. Наиболее узкий температурный интервал кристаллизации отмечен для стекла № 6.

По результатам расчетов «технологических индексов» можно сделать вывод, что все составы пригодны для высокопроизводительного формования ( $RMS > 100\%$ ), имеют широкий интервал формования ( $WR$  изменяется от 365 до 374 °С), также имеют малую склонность к кристаллизации при выработке ( $DI$  изменяется от 6 до 7,7). Физико-химические свойства стекол 2-ой серии практически идентичны свойствам стекол 1-ой серии.

Для состава №6 было проведено исследование методом дифференциальной сканирующей калориметрии. На основе термограммы ДСК определили такие температуры, как  $T_g = 557^\circ\text{C}$ ,  $T_{в.о.} = 587,6^\circ\text{C}$ ,  $T_{нач.р.} = 628,3^\circ\text{C}$ . Данные температуры, определяющие условия проведения процессов формования и отжига, близки к температурам, полученным для промышленного состава листового стекла.

**Заключение.** Таким образом, в результате проведенных исследований кристаллизационной способности, технологических параметров и физико-химических свойств выявлена возможность снижения содержания  $Al_2O_3$  на 30 – 40 % в составах листовых стекол при условии компенсации возникающих негативных последствий путем оптимизации соотношений оксидов ( $MgO$ ,  $SiO_2$ ,  $Na_2O$ ,  $CaO$ ). Состав № 6 II-ой серии по комплексу характеристик в наибольшей степени отвечает требованиям, предъявляемым к флоат-стеклу, что позволяет рекомендовать его для апробации в условиях ОАО «Гомельстекло».

УДК 666.26

Студ. Т. Т. Стабровская

Науч. рук. ст. преп. А.П. Кравчук

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ ГЛУШЕНЫХ СТЕКОЛ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА ТЕРМОСТОЙКОЙ СОРТОВОЙ ПОСУДЫ**

Одним из способов достижения высоких декоративно-эстетических характеристик сортовых стекол является их глушение, которое приводит к потере прозрачности стекла и появлению молочно-белой окраски. Глушенные стекла находят применение в строительстве в качестве облицовочного материала. В настоящее время значи-

тельное внимание уделяется производству глушеной сортовой посуды, отличающейся как высоким декоративным эффектом, так и высокой термостойкостью, что позволяет использовать ее для приготовления пищи в микроволновых печах. Глушение стекол может достигаться в процессе фазового разделения: кристаллизации и/или ликвации при введении специальных добавок – глушителей, например фторидов, фосфатов [1, 2]. Однако наиболее распространенные глушители являются дорогостоящими и экологически опасными веществами, кроме того, они повышают температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) стекол, снижая их термостойкость.

Целью данной работы являлась разработка составов глушеных стекол, характеризующихся высокой термостойкостью.

Анализ данной литературы показал, что для получения глушеных стекол особый интерес представляют высококальциевые боросиликатные стекла, которые обладают высокой склонностью к ликвационному разделению, следовательно, могут обеспечить глушение при выработке, и отличаются сравнительно низким ТКЛР. Синтез опытных составов стекол I серии осуществлялся в области боросиликатной системы  $\text{Na}_2\text{O}-\text{CaO}-\text{ZnO}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ , ограниченной содержанием, мас. %:  $\text{SiO}_2$  56–65;  $\text{B}_2\text{O}_3$  7–16;  $\text{Na}_2\text{O}$  5–14, количество остальных оксидов оставалось постоянным. Усиление процессов ликвационного разделения и улучшение технологичности стекол обеспечивалось путем введения  $\text{CaO}$  и  $\text{ZnO}$  в количестве 11 и 8 мас. % соответственно. Для улучшения эксплуатационных характеристик стекол использовали оксид  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , который повышает их химическую устойчивость, твердость и термостойкость.

Варка опытных стекол велась в фарфоровых тиглях в газовой пламенной печи при температуре 1500 °C, с выдержкой при максимальной температуре 1 ч. Визуальная оценка полученных образцов показала, что стекла хорошо проварились, удовлетворительно осветлились, имеются незначительные включения мошки, крупные пузыри отсутствуют. Следует отметить, что опытные стекла с минимальным содержанием  $\text{Na}_2\text{O}$  теряли прозрачность при выработке, что обусловлено процессом их глушения, по-видимому, в результате развития ликвационных явлений. Замещение в составах  $\text{SiO}_2$  на  $\text{B}_2\text{O}_3$  приводило к увеличению степени заглушенности стекол.

Для определения кристаллизационной способности синтезируемых стекол проведена их термообработка в градиентной печи в интервале температур 640–1100 °C в течение 1 ч, в результате которой установлено, что стекла с содержанием более 8 мас. %  $\text{Na}_2\text{O}$  характе-

ризуются высокой устойчивостью стеклообразного состояния и не проявляют признаков фазового разделения.

Проведены исследования свойств исходных стекол: плотности, ТКЛР, микротвердости и химической устойчивости.

Опытные стекла характеризовались сравнительно высокими значениями плотности ( $2550\text{--}2720\text{ кг/м}^3$ ), что обусловлено наличием в их составе оксидов CaO, ZnO и Na<sub>2</sub>O, являющихся модификаторами, которые заполняют пустоты в кремнекислородном каркасе стекла, тем самым, повышая его плотность.

В результате исследования ТКЛР опытных стекол выявлено, что замещение в их составе Na<sub>2</sub>O на оксиды-стеклообразователи В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> с низкими парциальными значениями ТКЛР ( $\alpha_{\text{В}2\text{O}3} = (-50\text{--}0) \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$ ;  $\alpha_{\text{SiO}2} = (5\text{--}38) \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$ ) обуславливает снижение теплового расширения стекол от  $92,2 \cdot 10^{-7}$  до  $52,2 \cdot 10^{-7}\text{ К}^{-1}$ .

Уменьшение содержания Na<sub>2</sub>O, разрыхляющего кремнекислородный каркас стекла, при одновременном увеличении количества В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> так же положительно отразилось на микротвердости стекол, значение которой достигает 6600 МПа.

Согласно исследованиям показателя водостойкости экспериментальные стекла I серии относятся ко II гидролитическому классу, т.е. являются водостойкими, что обеспечивается низким содержанием ионов щелочных металлов – наиболее подвижных элементов структуры силикатных стекол.

Анализ полученных результатов показал, что для дальнейших исследований целесообразно принять состав стекла, содержащий минимальное количество Na<sub>2</sub>O 5 мас.% и оксида В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7,0 мас.%, который вводится дефицитным и дорогостоящим сырьевым материалом – борной кислотой. Стекло разработанного состава характеризуется глушением при выработке и обладает высоким уровнем физико-химических свойств.

Согласно данным литературы в большинстве силикатных систем увеличение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> приводит к подавлению ликвационных процессов. Однако имеются сведения, что в области малощелочных боросиликатных стекол влияние Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на процессы фазового разделения является более сложным. С целью изучения влияния на процесс глушения опытных стекол введения Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на втором этапе работы синтезирована II серия опытных стекол, в которой варьировалось содержание, мас. %: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 0–5 и SiO<sub>2</sub> – 69–64; при постоянной концентрации остальных компонентов, мас. %: Na<sub>2</sub>O – 5; CaO – 11; ZnO – 8; В<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – 7.

В результате проведенных исследований выявлено, что замещение SiO<sub>2</sub> на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в составах опытных стекол вызывает повышение



кристаллизационной устойчивости, в то время как значения физико-химических свойств изменялись незначительно. Все опытные стекла глушились при выработке, однако при увеличении содержания  $Al_2O_3$  более 3 мас.% наблюдается снижение степени заглушенности.

Существенное влияние на процесс ликвационного разделения боросиликатных стекол оказывают оксиды ZnO и CaO. На следующем этапе синтезирована III серия стекол, в которой содержание ZnO изменялось в пределах от 3,5 до 9,5 мас.%, CaO – 9,5–15,5 мас.%.

Установлено, что замещение ZnO в составах опытных стекол на CaO приводит к повышению степени заглушенности при их выработке. Оксид кальция в большей степени понижает высокотемпературную вязкость, чем ZnO, что способствует увеличению скорости ликвационного разделения. Опытные стекла обладают высокими значениями микротвердости (6300–6600 МПа), водостойкости (II гидролитический класс) и низким ТКЛР  $((52,0–57,0) \cdot 10^{-7} K^{-1})$

На основе полученных данных осуществлен выбор стекла оптимального состава, которое обладает устойчивым глушением при выработке и характеризуется следующими свойствами: микротвердость – 6600 МПа; ТКЛР –  $56,9 \cdot 10^{-7} K^{-1}$ ; химическая устойчивость – II гидролитический класс. Разработанный состав стекла может быть использован в производстве глушеной термостойкой посуды, что позволит избежать применения экологически опасных глушителей и улучшить условия труда на производстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Аппен, А. А. Химия стекла / А. А. Аппен. – Л.: Химия, 1974. – 350 с.
- 2 Даувальтер, А.Н. Хрустальные цветные и опаловые стекла / А.Н. Даувальтер. – М.: Гизлегпром, 1957. – 235 с.

УДК 666.762.14;66.091

Студ. А.С. Шапкина

Науч. рук. ассист. Р.Ю. Попов

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ МАСС И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПОЛУЧЕНИЯ МУЛЛИТО-КОРДИЕРИТОВОЙ КЕРАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРОЦЕССА СВС**

Разработка и выпуск современного оборудования для новой техники в значительной степени зависит от применения прогрессивных электротехнических материалов, среди которых значительная роль принадлежит технической керамике. Рациональный выбор и вы-

сокое качество которой позволяет создавать новые высокоэффективные электрические машины, аппараты и установки, обладающие высокой эксплуатационной надежностью и повышенными технико-экономическими показателями (массой, габаритами, мощностью, сроком службы и т. д.). Такие материалы должны не только обладать механической прочностью, стойкостью к воздействию высоких температур, но и быть термостойкими.

Материалы на основе системы  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  представляют значительный интерес для производства термостойких электроизоляционных керамических материалов, способных работать в условиях высоких температур, не разрушаясь и сохраняя высокие показатели электроизоляционных свойств. Сочетание низкого значения термического расширения и достаточно высоких электроизоляционных показателей позволяют рассматривать кордиеритовую керамику как один из наиболее перспективных керамических материалов в данной области исследования. Коэффициент теплового расширения для кордиерита в интервале  $25-1000^\circ\text{C}$  равен  $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ , т.е. сравнительно мал, но обладает низкой температурой плавления ( $1450^\circ\text{C}$ ).

По этой причине представляется разумным изготовить смешанную композицию его с муллитом, температура плавления которого  $1890^\circ\text{C}$ . Керамика из этой смеси, наряду с низким коэффициентом расширения, будет иметь более высокую температуру плавления. Муллито-кордиеритовые композиты, состоящие из химически совместимых компонентов, наследуют полезные свойства от кордиерита (низкий коэффициент термического расширения) и от муллита (высокие температуры плавления и механическая прочность), обладают повышенной спекаемостью и трещиностойкостью.

Среди методов создания в материале диссипативного структурирования, конкурирующего с кристаллизацией (плазмохимический, лазерный, взрывной синтез), наибольшее значение приобретает самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС). Синтез оксидов является сравнительно новым направлением в практике СВС-процессов. СВ-синтез можно отнести к аутотермическим процессам, в которых теплота экзотермических реакций используется для проверки сопряженного эндотермического процесса. При СВ-синтезе резко облегчены процессы тепло- и массопереноса, т.е. развивается более активная «химическая ситуация». Экспериментальные и теоретические исследования привели к следующим общим представлениям о структуре волны горения и параметров СВС-процесса.

Распространение волны горения является одним из возможных режимов, в котором могут протекать экзотермические химические реакции.

Самопроизвольное распространение волны синтеза происходит в результате сильного тепловыделения при взаимодействии химических элементов и теплопередачи от горячих слоев к холодным. Структура волны синтеза в общем случае состоит из нескольких зон. Основное тепловыделение, определяющее скорость распространения волны, происходит во второй зоне. Ей предшествует волна прогрева, в которой химические реакции еще не идут. За зоной тепловыделения находятся зоны пост-процессов, не влияющие на скорость распространения волны. Здесь осуществляется дореагирование, от которого зависит полнота превращения и структурирование, приводящее к формированию фазы конечного продукта.

Горение СВС-систем может протекать в устойчивом и неустойчивом режиме. На скорость устойчивого (стационарного) режима горения можно влиять, изменяя дисперсность и соотношение реагентов, плотность и размеры образцов, начальную температуру и калорийность исходной смеси. На скорость горения оказывают влияние состав газовой среды, конденсированные добавки, ультразвуковые воздействия [3]. В настоящее время СВС сформировался как крупное технологическое направление, способное решать комплекс задач по получению: химических продуктов требуемого состава; материалов заданной структуры; деталей определенной формы и размеров, в том числе с покрытиями; изделий с требуемым уровнем эксплуатационных свойств.

Метод СВС по комплексу показателей превосходит традиционные методы синтеза с использованием высокотемпературных печей и имеет большие перспективы в промышленности современных огнеупорных и тугоплавких материалов и композитов. СВС позволяет развить технологические и экономические предпосылки производства материалов, получение которых с помощью других приемов невыгодно, а порой и невозможно. Основное преимущество СВС заключается в использовании более дешевой химической энергии вместо электрической и в простоте аппаратного оформления, следовательно, образование кордиерита с применением метода СВС дало бы возможность снизить энергоемкость процесса синтеза и исключить стадию высокотемпературной обработки.

Создание огнеупорных материалов на основе СВС-технологий предполагает снижение доли сырьевой составляющей в импорте Республики Беларусь за счет выпуска конкурентоспособной высококачественной продукции, что явилось бы одним из реальных шагов в достижении высоких экономических показателей в рыночных условиях. Таким образом, изучение химических и технологических аспектов СВС огнеупорных материалов важно не только с точки зрения науч-

ного прогресса, но и практического создания и обеспечения промышленности новыми огнеупорными материалами, а также активации процесса спекания и улучшения физико-химических свойств керамических материалов.

В качестве объекта исследования использована реальная керамическая система  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  в области кристаллизации кордиерита и муллита. Для изготовления кордиеритсодержащей керамики использовались следующие сырьевые компоненты: глина марки «Керамик-Веско», тальк онотский, технический глинозем, для активации спекания использован металлический алюминий, который вводился в количестве 2,5 и 5 %\*, для которого характерна самопроизвольная сильно экзотермическая реакция окисления с образованием оксида алюминия. Подготовленные сухие материалы смешивались и увлажнялись водой до влажности 6–9 %, затем осуществлялось вылеживание в течение суток для усреднения по составу и влажности. Образцы были получены методом полусухого прессования при давлении 40–45 МПа. Сушка изделий осуществлялась в сушильном шкафу при температуре  $100 \pm 5$  °С до остаточной влажности 1,5 %. После сушки проводилась зачистка и оправка краев образцов, а также их маркировка. Обжиг образцов осуществлен при температурах 1000, 1100, 1200 °С в электрической печи с выдержкой при максимальной температуре 1 ч, скорость подъема температуры в процессе обжига 200–250 °С/ч.

Были изучены физико-химические характеристики полученных образцов: плотность, пористость, водопоглощение, механическая прочность, температурный коэффициент линейного расширения, а также текстура, микроструктура и фазовый состав образцов. Кажущаяся плотность образцов изменялась от 1750 до 1962 кг/м<sup>3</sup>, причем прослеживалась тенденция возрастания плотности от увеличения содержания металлического алюминия и температуры обжига. При этом водопоглощение изменялось в пределах от 26,92 до 17,95 %, что можно объяснить уменьшением открытой пористости за счет улучшения спекания образцов. Этому способствует ряд факторов. Наряду с появлением расплава и развитием жидкофазного механизма переноса вещества при введении алюминия возникает процесс СВС. Выделение дополнительной энергии содействует активации вязкого течения жидкости. Образование при этом  $Al_2O_3$  способствует не только снижению пористости, но и повышению механической прочности спекаемого материала. ТКЛР образцов (при 300 °С) изменялся от  $4,58 \cdot 10^{-6}$  до  $3,51 \cdot 10^{-6}$  К<sup>-1</sup>. С повышением температуры обжига наблюдалось уменьшение значений ТКЛР, что обусловлено изменением фазового

\* –Здесь и далее по тексту, если не указано особо, приведено массовое содержание компонента, мас. %

состава материала и выделением малорасширяющихся фаз, прежде всего кордиерита. Механическая прочность при сжатии возросла от 84,06 до 182,88 МПа с увеличением содержания металлического алюминия в массах и повышением температуры обжига. Для кордиеритсодержащей керамики термическое расширение является определяющим фактором, так как величина ТКЛР прямым образом влияет на термическую стойкость изделий, а, следовательно, и на срок службы в условиях нестационарного теплового режима.

Оптимизация результатов исследования позволила сделать выводы о том, что лучшим является состав массы, обожженный при температуре 1200 °С и содержащий 2,5 % металлического алюминия. Образцы данного состава имеют минимальные значения ТКЛР ( $3,51 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), наименьшие водопоглощение (17,95 %) и открытую пористость (32,44 %), наибольшие кажущуюся плотность (1962 кг/м<sup>3</sup>) и механическую прочность (103,52 МПа). По данным РФА, фазовый состав представлен следующими кристаллическими фазами: кордиерит – основная; муллит, корунд, шпинель – сопутствующие. Кордиерит регистрируется уже при 1100 °С, хотя приемлемым его содержание становится после обжига при температуре 1200 °С, возрастая в дальнейшем.

Полученные материалы рекомендуются использовать для изготовления огнеупорных изделий, носителей катализаторов, фильтров горячих жидкостей и газов, применяемых в промышленности и др.

УДК 666.1.039.2

Студ. А.И. Марухин

Науч. рук. доц. Павлюкевич Ю. Г.

(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ РЕАГЕНТОВ ПРИ УПРОЧНЕНИИ СТЕКОЛ ДЛЯ ЗАЩИТНЫХ ОЧКОВ**

В настоящее время низкотемпературный обмен применяется для упрочнения стёкол, используемых при изготовлении различных видов рассеивателей автомобильных фар, очковых, часовых, приборных стёкол и светофильтров. Он также используется для повышения механической прочности различных бесцветных и цветных линз, колпаков светотехнического назначения, оболочек перфораторов для газо- и нефтеразведки, т.е. во всех случаях, где необходима высокая надёжность. Процесс ионообменного упрочнения целесообразно применять при изготовлении листовых стёкол тонких номиналов (1–2 мм и меньше), для которых использование воздушной закалки невозможно или малоэффективно, или для стёкол толстых номиналов – в случаях,

когда недопустимо саморазрушение, ухудшение оптических свойств, плоскостности, когда требуется изготовление многослойной композиции высокой надёжности. К числу перспективных видов упрочнённого листового стекла следует отнести тонкое стекло для теплиц, стеклопакетов, декоративных витражей, транспорта и солнечных батарей.

В настоящее время в Беларуси метод низкотемпературного ионного обмена применяют в производстве стёкол для противогазов и защитных очков. Ионообменное упрочнение в расплавах солей позволяет повысить прочность на 20–30 % и обеспечить требуемые эксплуатационные характеристики изделий.

Одним из перспективных направлений в области ионообменного упрочнения стекла является использование твёрдофазных реагентов, так как это позволяет создать технологию без использования крупногабаритных солевых ванн, со значительно меньшей энерго- и материалоёмкостью и более высокой производительностью процесса по сравнению с традиционным методом упрочнения в расплавах солей. Упрочняющие реагенты могут быть нанесены на свежееотформованную поверхность стекла перед стадией отжига (в результате чего отжиг изделий совмещается с упрочнением) или на холодные изделия с последующей термообработкой [1, 2].

Целью исследования явилась разработка технологии ионообменного упрочнения твёрдофазными реагентами бесцветных стёкол для защитных очков. При разработке технологии изучали состав и процессы нанесения упрочняющего реагента, влияние режимов термообработки и эксплуатационные свойства стекла.

С целью упрочнения листовых стёкол твёрдофазными реагентами в работе были использованы в качестве реагентов нитрат калия  $\text{KNO}_3$ , сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и карбонат калия  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Упрочняющие реагенты применялись, как в чистом виде, так и в различных соотношениях. Их наносили на поверхность листового стекла в виде суспензий и насыщенных водных растворов. Стёкла упрочняли, проводя их обработку при температурах 400–500 °С и времени выдержки 30, 120 и 210 минут. Для приготовления растворов соли калия взятые в определённом соотношении растворялись в воде подогретой до температуры 50–80 °С. Упрочнение стекла смесью насыщенных растворов солей значительно упрощает технологию нанесения их на поверхность стекла. Исключаются стадии помола и стабилизации реагента. Предварительными экспериментами было установлено, что нанесение раствора соли методом полива не позволяет получить на образце равномерного покрытия. Для формирования покрытия был применён метод погружения стекла в горячий раствор. При таком способе нанесения на поверхности стекла образуется тонкий закристаллизованный слой,

что при дальнейшей термообработке обеспечивает равномерное распределение ионов калия. В процессе нанесения наиболее технологичными составами реагентов оказались смеси карбоната и нитрата калия, что обусловлено их хорошей растворимостью в воде. Прочность стекла оценивали по значениям микротвёрдости, определённых на микротвёрдомере ПМТ-3.

Нанесение упрочняющих смесей показало, что композиции солей  $\text{KNO}_3$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  позволяют увеличить микротвёрдость стекла от значений 5270–5400 МПа для исходного стекла до значений 6000–6500 МПа. При низких температурах особенно активным является нитрат калия – это связано с низкой температурой плавления используемой соли. Однако после длительного воздействия нитрата калия на поверхность стекла при повышенной температуре качество поверхности стекла ухудшается за счет образования матовости, которая в свою очередь, обусловлена разложением солей. Хорошие результаты показали тройные смеси солей. Это может быть обусловлено тем, что для увеличения количества ионов калия, способных диффундировать в стекло лучше применять смеси, имеющие меньшую температуру плавления и оптимальную вязкость, чем чистые соли. Наибольшая степень упрочнения (6500 МПа) наблюдается при обработке тройной смесью  $\text{KNO}_3$ – $\text{K}_2\text{SO}_4$ – $\text{K}_2\text{CO}_3$  в течение 2 часов при 500 °С. При упрочнении стекла смесью солей при 500 °С количество ионов калия, продиффундировавших в стекло, больше, чем при использовании одной соли. При этом степень диффузии зависит от вида соли. Наибольшее содержание  $\text{K}_2\text{O}$  наблюдается при применении  $\text{KNO}_3$ , наименьшее – при  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Также на степень упрочнения стекла влияет температура обработки. При ее изменении от 400 до 500 °С повышается микротвёрдость. Однако, увеличение температуры обработки до 500 °С влияет на качество поверхности.

Для составов с нитратом калия и тройных смесей характерна сильная матовость, что недопустимо в производстве защитных очков. Это связано с низкой температурой разложения этих смесей и с образованием легкоплавких эвтектик. При увеличении времени выдержки образцы обработанные смесью нитрата и карбоната калия имеют большие значения микротвёрдости, но также характеризуются и матовостью поверхности за счет усиления корродирующего воздействие продуктов термического разложения солей.

С целью сохранения качества поверхности стека при его обработке упрочняющими смесями, содержащими преобладающее количество нитрата калия, следует ограничить максимальную температуру обработки значениями 450 °С, а время выдержки 2 часами. Кроме того, обработка стекла в течение длительного времени не приводит к

существенному росту прочности стекла, несмотря на увеличение степени диффузии ионов калия в поверхностный слой стекла, что связано, по-видимому, с релаксацией напряжений сжатия.

Таким образом, в результате проведенной работы получены стёкла для защитных очков, упрочнённые твердофазными реагентами при низкотемпературном ионном обмене. Установлено, что смеси солей упрочняют стекло в большей степени, чем реагенты, состоящие из одного вида соли; степень упрочнения и качество поверхности стекла зависит не только от температуры плавления солей, но и природы анионных групп  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$ ; нанесение смесей на поверхность стекла с последующей обработкой позволяет повысить их прочность на 30 % и более.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Белюстин, А.А. Концентрационное распределение ионов в поверхностных слоях щелочесиликатных стекол, обработанных водными растворами / А.А. Белюстин. – м., 1981. – С. 257–277.

2 Денисенко, О.Н. Применение стекол повышенной прочности в защитных очках / О.Н. Денисенко // Безопасность труда в промышленности. – М., 1977. – С. 52–53.

УДК 621.315.5

Студ. А. А. Мокич

Науч. рук. доц. Е. М. Дятлова, асп. А. А. Хорт  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

#### **СИГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИТАНАТА БАРИЯ**

Сегнетоэлектриками называется особая группа диэлектриков, которая ниже определенной температуры или в некотором интервале температур обладает самопроизвольной (спонтанной) поляризацией, т. е. находятся в поляризованном состоянии при отсутствии внешнего электрического поля. Сегнетоэлектрики в отличие от обычных диэлектриков, обладают резко выраженной зависимостью диэлектрической проницаемости от напряженности электрического поля. Значение диэлектрической проницаемости у сегнетоэлектриков, как правило, велико и имеет максимум при некоторой температуре, называемой температурой Кюри. Выше этой температуры сегнетоэлектрические свойства исчезают. Такие материалы используют для производства керамических изделий специального назначения, так называемой конденсаторной, сегнето- и пьезоэлектрической керамики.

В качестве пьезоэлектрических материалов сегнетоэлектрики применяют в излучателях и приемниках ультразвука и высокочастотных звуковых сигналов, а также в системах сверхточного позиционирования в туннельных и атомносиловых микроскопах, пироэлектриче-



ских широкодиапазонных приемниках электромагнитных излучений, чувствительных от видимого света до субмиллиметрового СВЧ диапазона, нелинейных конденсаторах (варикондах) и ряде других областей современной электроники. Титанаты Ca, Sr, Cd, Ba, Pb имеют структуру типа минерала перовскита  $\text{CaTiO}_3$  и кристаллизуются в кубической сингонии. Почти все указанные титанаты обладают способностью образовывать между собой твердые растворы замещения с неограниченной растворимостью. Это свойство широко используют в производстве сегнето- и пьезокерамических материалов, изготавливаемых на основе этих титанатов. Различные сочетания двойных и тройных твердых растворов титанатов могут сдвинуть точку Кюри как в сторону высоких, так и в сторону низких температур и обеспечить полную стабильность свойств в широком диапазоне температур.

Целью работы являлось разработка составов сегнетоэлектрической керамики на основе твердых растворов титанатов металлов. Исследования проводились в системах  $\text{BaO-MgO-TiO}_2$ ,  $\text{BaO-CaO-TiO}_2$ ,  $\text{BaO-SrO-TiO}_2$ .

Синтез образцов керамических сегнетоэлектрических материалов производился путем высокотемпературного спекания смеси исходных компонентов, в качестве которых использовались карбонаты бария и диоксид титана, а в качестве модифицирующих добавок карбонаты кальция и стронция, а также оксид магния. Заданное количество исходных компонентов подвергалось совместному тонкому помолу, после чего полученный порошок обжигался при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой при максимальной температуре в течении 2 часов. Полученные спеки подвергались повторному тонкому помолу.

Для изучения фазового состава и микроструктуры синтезированных материалов использовались методы рентгенофазового анализа и оптической микроскопии. Для изучения физико-химических характеристик образцов материалов был проведен калориметрический анализ. Изучение физико-технических и электрофизических свойств синтезированных материалов производилось на образцах в виде дисков с диаметром 12 мм и высотой 3 мм. Диски прессовались из порошков материалов на клеевой связке при давлении в 100 МПа и обжигались при температуре  $1250\text{ }^\circ\text{C}$ . Для измерения электрофизических свойств на параллельные стороны дисков наносились серебряные электроды. Измерения производились в диапазоне температур  $20\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$ . При анализе данных рентгенофазового анализа установлено, что при введении оксидов MgO, CaO и SrO, кроме основной кристаллической фазы титаната бария в тетрагональной полиморфной модификации (пространственная группировка  $\text{P4mm}$ ) образуются дополнительные фазы титанатов магния, стронция и кальция. При этом интенсивности реф-

лексов титаната бария снижается. Также можно отметить уменьшение степени тетрагональности кристаллической решетки  $BaTiO_3$ . Определяющим фактором является различие ионных радиусов регулярных ионов кристаллической решетки и ионов-модификаторов, а также параметров кристаллических решеток титанатов бария и титанатов магния, стронция и кальция. Для исследования макроструктуры и степени спекания на образцах керамических материалов проведены измерения водопоглощения. По результатам исследования установлено, что при увеличении содержания ионов  $Ca^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  водопоглощение образцов снижается, в то время как при увеличении содержания иона магния увеличивается. Причиной снижения водопоглощения в образцах, содержащих ионы кальция и стронция, является активация механизмов жидкофазного спекания. При этом механизме облегчается развитие сил сцепления между отдельными частицами порошка по мере образования жидкой фазы, появление которой интенсифицируется за счет введения модификаторов с образованием легкоплавких эвтектик. Это способствует формированию беспористой структуры. При введении в качестве модификатора оксида магния, являющегося тугоплавким компонентом, степень спекания снижается.

Исследования температурного коэффициента линейного расширения образцов показали, что наибольшими изменениями линейных размеров характеризуются материалы, модифицированные ионами магния. При этом для образцов всех составов отмечено наличие перегиба, в температурном диапазоне, близком к температуре фазового перехода. Это подтверждается данными дифференциальной сканирующей калориметрии и температурных зависимостей электрофизических свойств. При анализе полученных данных установлено, что диэлектрическая проницаемость образцов керамических материалов с увеличением частоты измерений снижается. Наибольшими значениями диэлектрической проницаемости обладает немодифицированный титанат бария, однако он характеризуется наибольшим градиентом диэлектрической проницаемости в широком диапазоне температур. В то время как наиболее стабильными свойствами в широком частотном диапазоне характеризуются материалы, содержащие ионы  $Sr^{2+}$ . На основе полученных данных можно сделать вывод о том, что наиболее высоким удельным сопротивлением обладают материалы, содержащие в качестве модификатора ионы магния. С увеличением частоты удельное объемное сопротивление образцов падает.

Снижение значений диэлектрической проницаемости и удельного сопротивления материалов с увеличением частоты измерений объясняется нарастающей несогласованностью направлений электромагнитных моментов отдельных диполей материалов и внешнего элек-

трического поля. На основе полученных результатов, можно сделать выводы о том, что материалы на основе титаната бария, модифицированного ионами стронция, являются перспективными для изготовления керамических материалов, обладающих низкими значениями ТКЕ в широком температурном и частотном диапазоне. Высокие диэлектрические характеристики материалов и возможность управлять их параметрами с помощью внешних воздействий обуславливают их широкое использование в элементах памяти, конденсаторах, технике СВЧ.

УДК666.641

Магистрант Н.Н. Гундилович, студ. М.В. Деревяго, студ. Д.В. Деревяго  
Науч. рук. доц. Ю.Г. Павлюкевич  
(кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### **КЕРАМИЧЕСКИЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ МИКРО- И УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИИ ДИСПЕРСНЫХ ГИДРОСИСТЕМ**

Керамические мембраны для микро- и ультрафильтрации широко используются во многих отраслях промышленности, таких как пищевая промышленность, фармацевтика и биотехнология, молочная промышленность и производство напитков, химическая и нефтехимическая промышленности. Благодаря высокой механической прочности, термо- и химической устойчивости, низкому температурному коэффициенту линейного расширения они применяются для очистки молока и концентрирования молочных продуктов, очистки и осветления фруктовых и овощных соков, для фильтрации рабочих жидкостей при производстве алкогольных напитков, водоочистки [1].

Микрофильтрация предполагает отделение частиц размером от 0,1 до 10 мкм. На мембранах для микрофильтрации задерживаются взвешенные частицы, бактерии и макромолекулы. Ультрафильтрация позволяет отделить частиц размером от 0,005 до 0,05 мкм. Белки, жиры и полисахариды не проходят через мембраны для ультрафильтрации [2].

С целью получения керамических мембран, предназначенных для микро- и ультрафильтрации, сепарации жидкостных потоков с высокой степенью селективности и эффективности фильтрования в работе проведены исследования по синтезу микропористых материалов на основе оксида алюминия.

В качестве исходных сырьевых материалов использованы глинозем ГК-2 ГОСТ 30559, бой стекла медицинского ХТ-1 ГОСТ 19808, огнеупорная глина веселовская ТУ У14.2-00282049-003:2007, мел и кокс. Глинозем является основным структурообразующим компонентом мембран, придающим фильтрующему материалу высокую хими-

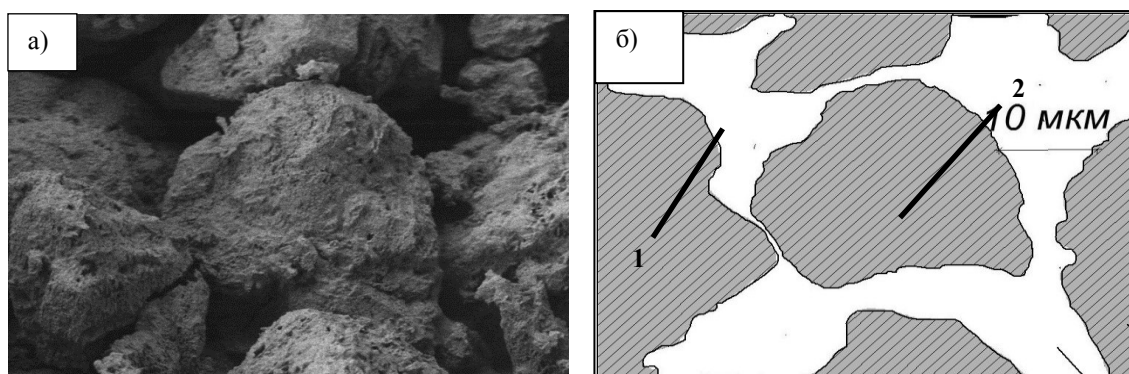
ческую и термическую устойчивость. Бой стекла выступает в качестве плавня, глина – пластифицирующая составляющая массы, мел и кокс – порообразователи.

Содержание глинозема в составах керамических масс для получения мембран варьировалось в пределах 75–85 % (здесь и далее по тексту массовое содержание), стеклобоя – 7,5–12,5 %, глины – 10–20 %, мела и кокса – 0–5 %.

Глина веселовская, бой стекла медицинского, мел или кокс измельчались в шаровой мельнице методом совместного мокрого помола компонентов при влажности 40–45 % до остатка на сите № 0063 – 1,0–2,0 %. Соотношение мелющих тел к сухой массе размалываемого материала составляло 1,5:1. Полученный шликер смешивался с глиноземом и высушивался. Из смеси приготавливался пресс-порошок с влажностью 6–8 %. Прессование осуществлялось на гидравлических прессах при давлении 6 МПа. Сформованные образцы подвергались обжигу в лабораторной электрической печи фирмы «Nabertherm» при температуре 1250–1350 °С.

В керамических мембранах пористость, размер пор, степень однородности структуры и проницаемость являются основными качественными характеристиками, определяющими фильтрующую способность материала и его эксплуатационную надежность [3].

Исследования микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе JEOL 7600F (Япония) с системой химического анализа EDXJED–2201 JEOL показало, что размер пор синтезируемых материалов находится в пределах от 2 до 40 мкм, а характер пористости обеспечивает условия для микро- и ультрафильтрацию дисперсных гидросистем. Как показано на рисунке в структуре материала преобладают открытые каналобразующие поры сложной формы.



1 – пора, 2 – твердая фаза

**Рисунок – Структура синтезированного материала: а) электронная микроскопия образца керамической мембраны при увеличении Ч1000; б) характер пористости материала**

Определяющее влияние на микроструктуру образцов оказывает количество связки в составе керамической массы и зерновой состав наполнителя. Открытый характер пористости сохраняется при содержании связки в составе масс в количестве до 20 %. При большем содержании связки приводит снижение пористости материала и рост количества закрытых и тупиковых пор, не участвующих в процессе фильтрации.

Изучение кинетики водонасыщения и сушки образцов керамических мембран позволило установить высокую степень однородности структуры на макроуровне. Значения открытой пористости синтезированных материалов, обожженных при температуре 1250 °С составляют 52,87–55,66 %; при температуре 1300 °С – 49,30–54,91%; при температуре 1350 °С – 41,43–49,74 %.

Исследования механической прочности при сжатии синтезированных материалов, выполненные на гидравлическом прессе марки Walter + baiag серии LFM 100 (Швейцария) по стандартной методике согласно ГОСТ 8462 позволили установить, что значения механической прочности при сжатии образцов, полученных при температуре обжига 1250 °С составляют 0,167–2,083 МПа, при температуре 1300 °С – 0,291–3,125 МПа, при температуре 1350 °С – 0,860–12,526 МПа, и определяется фазовым составом материала и характером пористости. В исследуемой системе при температурах обжига 1300–1350 °С происходит плавление материала связки с образованием малоподвижного высоковязкого алюмосиликатного расплава, обеспечивающего прочное сцепление зерен наполнителя.

В работе установлено, что использование боя медицинского стекла в сочетании с огнеупорной глиной, мелом и коксом позволяет интенсифицировать спекание керамических мембран на основе глинозема и при температуре 1350 °С получить изделия, обладающие высокими эксплуатационными свойствами. Алюмоборосиликатный расплав, образующийся при плавлении материалов связки, обеспечивает конгломерацию частиц глинозема без потери его основных физико-химических свойств.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Burggraaf, A.J. Fundamentals of inorganic membrane science and technology / A.J. Burggraaf. – Amsterdam: Elsevier science, –1996.–P. 709.
- 2 Structure and aging characteristics of the permselective SiO<sub>2</sub>-Vycor membranes / M. Tsapatsis [et al.] // Journal of Membrane Science. – 1994. – № 87. – P. 281–296.
- 3 General characteristics of inorganic membranes, in: R.R. Bhave (Ed.) / H.P. Hsieh // Inorganic Membranes Characterisation and Applications. – 1991. – P. – 64–94.

УДК 667.613.5

Студ. В.П. Анкудович

Науч. рук. проф. И.В. Пищ (кафедра технологии стекла и керамики, БГТУ)

### КЕРАМИЧЕСКИЕ ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ГИДРОКСИАПАТИТА

В производстве керамических изделий используются пигменты, которые придают им различную цветовую палитру. В качестве пигментов применяются хромофорные неорганические химически и термически стойкие компоненты. В последние годы все больше внимания привлекают фосфатные соединения, на основе которых синтезируются пигменты. Ортофосфаты кальция являются важнейшими соединениями фосфора, в частности гидроксиапатит  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ . Он имеет гексагональную кристаллическую структуру и описывается общей формулой  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_2\text{Z}_2$  (M – радикал металла, X – P, As, Si и др., Z – OH, F, Cl, Br,  $\text{CO}_3$ ).  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_3$

Структура обладает способностью к изменению, что предопределяет ее к использованию для синтеза пигментов путем введения вместо ионов  $\text{Ca}^{2+}$  ионов-хромофоров переходных металлов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и др. Используя эту способность, при синтезе пигментов в качестве основы был введен гидроксиапатит, который является главным неорганическим компонентом костей животных. Кости животных обжигались при  $T=1000$  °С. Органическая часть (белок и коллаген) выгорают в интервале 190 – 250 °С. В качестве хромофоров использовались  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Оксиды кобальта, никеля и хрома являются основными компонентами составов, определяющих красящие свойства. Синтез пигментов на основе вышеуказанных оксидов проводился методом пропитки растворами солей кобальта, никеля и хрома.

После сушки при  $T=100$  °С были получены окрашенные порошки. Ионы  $\text{Co}^{2+}$  окрасила исходный порошок от розового до фиолетового цвета, в зависимости от количества хромофора, ионы  $\text{Ni}^{2+}$  – от светло- до темно-салатового, ионы  $\text{Cr}^{3+}$  – от зеленого до темно-зеленого. Полученные порошки подвергались обжигу при температурах 1000 °С, 1050 °С и 1100 °С, с выдержкой при максимальной температуре 1 час. В ходе работы было изучено влияние температуры обжига и содержание хромофоров в составе пигментов на его цветовые характеристики. Была произведена визуальная оценка пигментов. Установлено, что оптимальная температура обжига пигментов составляет 1100 °С. Был произведен спектрофотометрический анализ из которого следует, что коэффициенты отражения у синтезированных кобальтосодержащих пигментов снижается с увеличением содержания хромофора, а следовательно, насыщенность цвета возрастает. Спектры

отражения имеют максимум поглощения в области 550–650 нм. Цвет полученных пигментов образуется сочетанием пурпурных, фиолетовых, синих и зеленовато-голубых цветов. Из графика зависимости коэффициентов отражения никельсодержащих пигментов от длины волны следует, что пигменты имеют выраженный характер кривых отражения с интенсивностью в области поглощения 460–480 нм и 550–600 нм, что соответствует желто-зеленой и зеленой области спектра. Хромосодержащие пигменты имеют максимум поглощения в области 560–580 нм, что соответствует желто-зеленой области спектра.

**Таблица – Показатели пигментов оптимальных составов**

Наименование показателя	Величина		
	на основе $\text{Co}^{2+}$	на основе $\text{Ni}^{2+}$	на основе $\text{Cr}^{3+}$
Т синтеза, °С	1100	1100	1100
Цвет	темно-фиолетовый	желто-зеленый	Салатовый
рН водной вытяжки	7,9	8,0	7,9
Кислотостойкость, %	98,64	97,91	99,12

Цвет синтезированных пигментов свидетельствует, что в фосфорсодержащих пигментах координационное число  $\text{Co}^{2+}$  определяется октоэдрическим полем ионов  $\text{O}^{2-}$ , что и вызвало темно-фиолетовую окраску. Использование 3d-элемента Ni в качестве хромофора позволяет получить различные цвета. Это объясняется способностью указанного элемента образовывать комплексы имеющие октаэдрическое и тетраэдрическое строение. Цвет пигментов, окрашенных ионами Cr зависит от степени окисления  $\text{Cr}^{6+}$  –  $\text{Cr}^{3+}$  и соответственно изменения координационного числа. Для  $\text{Cr}^{6+}$  характерно координационное число равное 4 и тетраэдрическое строение комплекса. Для  $\text{Cr}^{3+}$  характерно координационное число равное 6 и октоэдрическое строение комплекса. Таким образом, на основе использования гидроксиапатита получены пигменты с преобладание октаэдрического строения, что и позволяет получить устойчивые пигменты для окрашивания керамических глазурей.

Проведенные испытания глазурных покрытий в условиях промышленного производства ОАО «Керамин» свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик.

УДК 66:502.171; 66:658,567

Студ. А.А. Цюхай

Науч. рук. проф. Л.С. Ещенко (кафедра технологии неорганических веществ и общей химической технологии)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА И ПРОДУКТОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ФЕРРИТИЗИРОВАННЫХ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ

Проблема утилизации или обезвреживания гальваношламов является одной из наиболее актуальных экологических проблем промышленных предприятий. Переработка гальваношламов с извлечением из них ценных компонентов экономически неэффективна. Одним из направлений в решении данной проблемы является их химическая стабилизация (ферритизация) с последующей переработкой на технические материалы, в частности - пигменты и пигменты-наполнители. Поскольку соединения железа преобладают в шламах, то их целесообразно перерабатывать на железоксидные коричневые и красные пигменты.

Важнейшими характеристиками пигментов являются малярно-технические, к ним относятся: маслоспособность, укрывистость, а также дисперсность, чистота и яркость цвета. Цвет пигментных материалов, получаемых на основе гальваношламов, зависит от содержания в них – хромофоропределяющих соединений, в первую очередь наличия железосодержащих фаз  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Для получения пигментов с требуемыми малярно-техническими и цветовыми свойствами, содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в сухих шламах, в соответствии с установленным критерием химического соответствия [1] должно быть не менее 50 масс.%. Однако в гальваношламах, получаемых при очистке сточных вод реагентными методами, содержание соединений железа находится на уровне 25,0-45,0 масс.%.

Целью данной работы явилось исследование процесса и продуктов термообработки ферритизированных гальваношламов. В качестве объекта исследования использовали гальваношлам предприятия ОАО "Минский тракторный завод", который образуется при очистке сточных вод с помощью ферроферрогидрозоля. Состав и характеристика гальваношлама представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Состав основных компонентов в гальваношламе**

Место отбора шлама	Содержание основных компонентов в шламе, масс. %					
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	NiO	CuO	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	ZnO	$\text{H}_2\text{O}$
ОАО «МТЗ»	44,41	0,33	0,79	5,1	18,68	80,33

Из данных таблицы видно, что содержание железа в образце составляет 44,41 мас.%, что, исходя из вышесказанного, не может обес-



печить требуемые цветовые и малярно-технические характеристики пигментных материалов, получаемых на основе гальваношлама. Для данного шлама характерно высокое содержание соединений цинка. Следует отметить, что гальваношлам имеет высокую влажность и содержит воды свыше 80 мас.% воды.

Ферритизацию гальваношламов осуществляли согласно [2] с использованием железного купороса, водного раствора аммиака, с помощью которого поддерживали значение рН 8,0–9,0. Определение расхода сульфата железа проводили согласно коэффициенту ферритизации ( $K_{\text{ф}}$ ), равному отношению массы ионов двухвалентного железа к массе осадка:

$$K_{\text{ф}} = m_{\text{Fe}^{2+}} / m_{\text{тв.о}}$$

Окисление  $\text{Fe}^{2+}$  проводили кислородом воздуха, который барботировали через суспензию в течение 30 минут. Фильтрацию осуществляли с помощью вакуум-фильтра, влажность пастообразного продукта после стадии фильтрации составляет 90 мас.%. Промывку осуществляли в три стадии декантацией. Сушку проводили при 100°C до постоянной массы, после чего термообрабатывали в муфельной печи в интервале температур 200-800 °С.

Влияние коэффициента ферритизации на содержание  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  в высушенных ферритизированных гальваношламах, а также фазовый состав и содержание водорастворимых веществ представлен в таблице 2. Согласно которой, при увеличении расхода железного купороса  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  содержание соединений железа увеличивается, в среднем, на 25-30 масс.%.

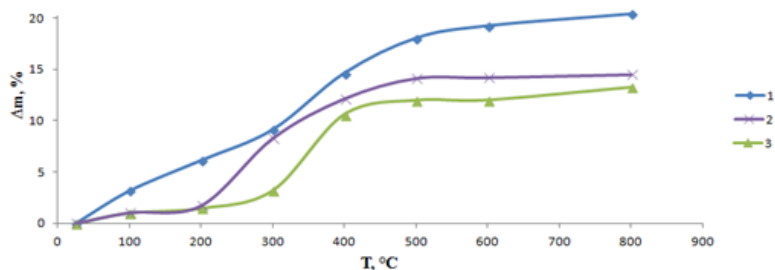
**Таблица 2 – Влияние коэффициента ферритизации на состав и свойства продуктов сушки гальваношламов**

Коэффициент ферритизации $K_{\text{ф}}$	Содержание $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , мас. %	Фазовый состав	Содержание водорастворимых веществ, мас. %
0	44,41	рентгеноаморфный	1,00
0,5	62,79		1,04
0,9	71,94		1,09

Согласно рентгенофазовому анализу высушенный ферритизированный гальваношлам не содержит кристаллической фазы. Содержание водорастворимых веществ не превышает 1,0 мас.%, что отвечает требованиям, предъявляемым к неорганическим пигментам.

Изучение процесса термического обезвоживания образцов показало, что они содержат все формы связи воды, однако преобладающей является свободная  $\text{H}_2\text{O}$ . На рисунке 1 представлены кривые потери массы образцами в интервале температур 100-800°C. Как следует из данных, интенсивное удаление  $\text{H}_2\text{O}$  происходит в области температур

200-500°C, при этом удаляется 80,0–90,0 % H<sub>2</sub>O от ее общего содержания. Это объясняется тем, что при температурах до 500 °С происходит удаление не только физико-химической, но и химически связанной воды.



1 - исходный шлак, 2 - модифицированный шлак(Kф=0,5),  
3 - модифицированный шлак(Kф=0,9)

Рисунок 1 - Потеря массы образцами при их термообработке

Результаты исследования влияния температуры термообработки на состав и свойства ферритизированного гальваношлама представлено в таблице 3.

Таблица 3 – Влияние температуры на состав и свойства продуктов термообработки гальваношламов

Температура термообработки гальваношлама, °С	Фазовый состав шламов	Укрывистость, г/м <sup>2</sup>	Маслоемкость, г/100г	Преобладающий размер частиц, мкм
400	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,6	85,6	50-60
600	γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11,8	58,7	50-60
750	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10,9	51,0	20-50

Характерно, что при температуре 400°C продукты термообработки ферритизированного шлама приобретают грязно-коричневый цвет, что объясняется наличием, кроме фазы γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеющей коричневый цвет, и фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, имеющей черный цвет. Увеличение температуры термообработки до 600°C приводит к повышению чистоты и яркости коричневого цвета. Термообработка при 750–800°C обуславливает появление красного оттенка, при этом рентгенографически индексируется только одна кристаллическая фаза α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Продукты термообработки имеют насыщенный цвет, идентичный синтетическому красному пигменту, имеющего состав α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Укрывистость полученных пигментов составляет 10,2 г/м<sup>2</sup> при 750°C, размер частиц 20-50 мкм, что находится на требуемом уровне показателей для известных железистооксидных пигментов. Увеличение температуры до 850°C и выше, является нецелесообразным, т.к. при таких

температурах происходит спекание пигментного материала, ввиду того, что он является высокодисперсным веществом.

В результате проделанной работы можно сделать следующие выводы:

– продукты термообработки ферритизированного гальваношлама, содержащего 60 и более мас.%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  имеют насыщенный коричневый цвет, обусловленный наличием  $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$  при 600 °С, а также красный цвет при 750 °С, обусловленный наличием  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ . Показана возможность модифицирования гальваношламов путем их ферритизации, что позволяет на их основе в интервале температур 600–750°С получать железооксидные пигменты, не уступающие по серийным свойствам.

– малярно-технические характеристики продуктов термообработки находятся на уровне железооксидных пигментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Ещенко Л.С. О критериях определяющих состав и свойства пигментных материалов на основе гальваношламов / Л.С. Ещенко, Е.В. Махрова // Сборник материалов республиканского научно-технического семинара «Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий». – Белорус. гос. технолог. ун-т. – Минск, 2011 г. – с. 115-119.

2 Семенов, В. В. Ферритизация как метод химической стабилизации гальваношламов / В. В. Семенов, С. И. Варламова, Е. С. Климов // Известия высших учебных заведений. – 2005. – Вып. 4. – С. 68–70.

УДК 661.185 / 187

Студ. О.Ю. Федорова

Науч. рук. проф. Л.С. Ещенко (кафедра технологии неорганических веществ и общей химической технологии, БГТУ)

#### **РАЗРАБОТКА СОСТАВА СМС НА ОСНОВЕ МАЛОФОСФАТНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

Основой СМС является комплекс неорганических солей, содержание которых может составлять 90 мас. %. Их основное назначение заключается в создании условий, обеспечивающих максимальную моющую способность средства. При разработке состава и способа получения синтетического моющего средства необходимо учитывать два важнейших аспекта: экологичность средства, что связано с содержанием в нем фосфатов, и энергоэффективность способа получения СМС [1]. В настоящее время порошкообразные моющие средства получают, в основном, двумя принципиально различными способами:

башенным (мокрым) и «сухого» смешения. Башенные способы имеют ряд недостатков, среди которых высокая энергоемкость процесса, разложение термически неустойчивых компонентов и т.д. Недостатком способа «сухого» смешения является образование негранулированных, расслаивающихся сильно пылящих при расфасовке порошков. Новым направлением в технологии СМС является разработка способов, суть которых заключается в нейтрализации протонсодержащих реагентов (органические и неорганические кислоты) путем напыления их водного раствора на твердые порошкообразные нейтрализующие вещества (карбонаты или силикаты щелочных металлов) [2–3]. Исходя из вышеизложенного, целью работы явилось получение малофосфатного наполнителя и СМС на его основе путем «сухой» нейтрализации протонсодержащего реагента, в частности, фосфорной кислоты карбонатом натрия.

Исходными компонентами для получения наполнителя явились: солевая смесь, которая является отходом, образующимся на ОАО «БМЗ», а также карбонат натрия, ортофосфорная кислота (термическая), метасиликат натрия, жидкое стекло, карбамид. Солевая смесь содержит  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нерастворимый остаток, массовое содержание которых приведено в таблице 1. Согласно рентгенофазовому анализу нерастворимый остаток представляет смесь  $\text{MgOHCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\beta\text{-Mg}_2\text{OHPO}_4$ .

Для получения СМС на основе малофосфатного наполнителя использовали следующие компоненты: неонол, жирные кислоты таллового масла, карбоксиметилцеллюлоза (КМЦ), фермент (савиназа), алкилбензолсульфо кислота (АБСК), оптический отбеливатель, порошковый антивспениватель.

Таблица 1 – Состав солевой смеси

Компонент	Содержание, мас. %
$\text{Na}_2\text{SO}_4$	52,3
$\text{NaCl}$	33,8
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	2,0
Нерастворимый остаток, не более	0,5
Свободная вода, не более	11,4

Смешение компонентов проводили в смесителе типа блендера. Наполнитель получали следующим способом: сначала в блендер подавали влажную солевую смесь и соду при заданных соотношениях, при которых образуется сухой, рассыпчатый порошок. Данная смесь являлась матрицей, по отношению к которой вводили расчетное количество соды, затем на смесь напыляли водный раствор фосфорной кислоты с растворенным в ней карбамидом с помощью пульверизатора. При этом фиксировали физическое состояние смеси и ее температуру в конце напыления. Мольное соотношение между содой и фосфорной

кислотой составляло 6:1. При таком соотношении содержание  $P_2O_5$  в наполнителе не превышает 5 мас. %. После вводили метасиликат натрия. Полученный порошкообразный наполнитель далее использовали как основу для получения СМС, для чего поочередно на его напыляли неонол, АБСК и жирные кислоты таллового масла. После к порошкообразной смеси подавали жидкое стекло. На выходе получали сухой, гранулированный продукт.

Полученные образцы СМС подвергали исследованиям, таким как: моющая способность, %; гигроскопическая точка, %; рН 1 %-ной водной вытяжки; содержание нерастворимого остатка, %; насыпная плотность, г/см<sup>3</sup>; сыпучесть, %; влажность при  $t=40$  °С; рентгенофазовый анализ, согласно стандартным методикам.

Для разработки состава наполнителя для СМС использовали метод математического планирования эксперимента. С этой целью реализован полный факторный эксперимент (ПФЭ) типа  $2^3$  для факторов:  $X_1$  – массовое соотношение матрица:сода кальцинированная (60:30, 60:45, 60:60),  $X_2$  – массовая доля жидкого стекла по отношению ко всей смеси (4, 8, 12),  $X_3$  – массовая доля метасиликата натрия по отношению ко всей смеси (4, 8, 12). Контролируемым параметром являлась:  $Y$  – моющая способность, мас. %.

Установлено, что при напылении кислоты на солевую смесь температура увеличивается до 42–49 °С поскольку осуществляемая реакция нейтрализации является экзотермической. При это отмечено, что при достижении температуры равной 45–49 °С солевая смесь может представлять собой пастообразную массу, которая каменеет при остывании. Это можно объяснить тем, что при избытке воды и кислоты происходит сильное разогревание и плавление кристаллогидратов фосфатов натрия. Физическое состояние продукта изменяется после добавления следующих компонентов, в частности, метасиликата натрия, в результате чего он становится сухим. Конечный продукт представляет собой сухой, сыпучий, слегка гранулированный порошок.

Кривые сушки СМС на основе указанного наполнителя показывают, что их влажность колеблется и может составлять от 8,2 мас. % до 15,4 мас. %. Можно отметить, что количество влаги в продуктах зависит от количества вводимой воды. Визуально все они представляют собой сыпучие порошки.

Согласно рентгенофазовому анализу, полученные порошкообразные образцы представляют смесь карбонатсодержащих фаз и солей фосфорной кислоты, а также NaCl,  $Na_2SO_4$ . Карбонатсодержащей фазой является смесь солей, таких как  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ ,  $NaHCO_3$ ,  $Na_2CO_3 \cdot H_2O$ , при этом преобладающей фазой является сесквикарбонат натрия состава  $Na_2CO_3 \cdot NaHCO_3 \cdot 2H_2O$ . Соли ортофосфорной кислоты, образующиеся в системе  $Na_2CO_3$  – кислота –  $H_2O$ , являются кристал-

логидратами. Так, при напылении ортофосфорной кислоты на солевую смесь образуется  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ . Содержание фосфатов в карбонатфосфатсодержащей солевой смеси в пересчете на  $\text{P}_2\text{O}_5$  не превышает 5 мас. %.

Исследованы характеристики образцов порошков, полученных согласно математическому планированию эксперимента. Насыпная плотность порошков колеблется в пределах 771–958 кг/см<sup>3</sup> и определяется как их составом, так и условиями смешения. Отмечено, что все образцы устойчивы к слеживанию, так как имеют высокую гигроскопическую точку на уровне 70 %. Сыпучесть образцов колеблется в пределах 114–150 %. Моющая способность образцов различная и имеет значения от 93 до 188 %. На значение рН водного раствора с содержанием порошка 1 мас. %, влияет соотношение кислых и щелочных реагентов при получении наполнителя и моющего средства на ее основе. Водородный показатель раствора порошков имеет значение ниже 11,0, что позволяет использовать такие СМС в быту.

На основании матрицы планирования и результатов исследований получено уравнение регрессии в виде полинома 2-ой степени:

$$Y = 142,28 - 4,03 \cdot x_1 - 2,56 \cdot x_2 - 7,97 \cdot x_3 - 9,17 \cdot x_1 \cdot x_2 + 14,46 \cdot x_1 \cdot x_3 - 1 \cdot x_2 \cdot x_3 - 14,74 \cdot x_1^2 + 15,14 \cdot x_2^2 + 0,76 \cdot x_3^2,$$

Исходя из уравнения регрессии, можно судить о степени влияния отдельных факторов на величину зависимой переменной. Наибольшее значение имеет коэффициент равный 15,14, т.е. влияние квадратичного взаимодействия жидкого стекла, а также коэффициент равный 14,46 – парное взаимодействие метасиликата натрия и соды. Отрицательные коэффициенты свидетельствуют о том, что увеличение значения соответствующего фактора будет снижать величину критерия оптимизации. Так как данные коэффициенты имеют низкие значения, то и воздействие их на величину критерия оптимизации будет мало.

Исходя из анализа уравнения регрессии вытекает, что моющее средство целесообразно получать при следующих условиях: массовое соотношение матрица : сода = 60 : 45, расход метасиликата натрия – 4 мас. % от массы порошка, жидкого стекла – 8 мас. %. Мольное соотношение сода:фосфорная кислота = 6:1. Образующийся СМС при «сухой» нейтрализации фосфорной кислоты содой и указанных расходах компонентов отличается низкой себестоимостью, высокой моющей способностью и низкой гигроскопичной точкой. Разработанный состав моющего средства на основе малофосфатного наполнителя отвечает всем требованиям предъявляемым к СМС. Данный оптимальный состав был наработан в лабораторных и заводских условиях.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Николаев П.В. Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. Пособие/ П.В. Николаев, Н.А. Козлов, С.Н. Петрова; Иван. гос. хим.-технол. Ун-т. – Иваново, 2007. – 116 с.

2 Verfahren zur Herstellung von Wash- oder Reinigungsmitteln: пат. 102005005499 DE, C 11 D 11 / 00. Rene-Anders A., Claudio S., Fulvio P., R. Wilfried, A. Frosinone, B. Luca, D. Stefano, P. Vittorio, P. Ferentino; Henkel KGaA; заявл. 04.02.2005; опубл. 17.08.2006.

3 A cogranule for use in solid detergent compositions: пат. 08150939 EP. C 11 D 17 / 00, 7 / 12, 7 / 23, 17 / 06, 7 / 14 / Sch. Frank, J. Cecilia, S. Ajse; заявитель Kamira Oyj; заявл. 01.02.2008; опубл. 036.08.2008.

УДК 546.623:542.936

Студ. Ш. М. Аллаков

Научн. рук. проф. Л.С. Ещенко

(кафедра технологии неорганических веществ и общей химической технологии)

### ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПЕРЕРАБОТКИ АЛЮМОКАЛИЕВЫХ КВАСЦОВ

Квасцы – двойные соли, кристаллогидраты сульфатов трёх- и одновалентных металлов общей формулы  $M^+_2SO_4 \cdot M^{3+}_2(SO_4)_3 \cdot xH_2O$ , где  $M^+$ ,  $M^{3+}$  щелочной и трехвалентный металл. Квасцы могут быть получены смешением горячих водных растворов сульфатов соответствующих металлов, при охлаждении которых кристаллизуются квасцы [1, 2]. Квасцы применяют в текстильной, медицинской, пищевой, химической и бумажной промышленности.

Целью данной работы явилась исследование состава квасцов месторождения горы Койтендаг (Туркменистан) и способов их переработки на алюминий и калийсодержащие технические продукты.

По внешнему виду исследуемые квасцы имеют белый цвет, размер кристаллитов, согласно электронному микроскопическому анализу, составляет 100 мкм. Химический состав, согласно методу электронной микроскопии, представлен в таблице 1.

**Таблица 1 – Химический состав исследуемых алюмокалиевых квасцов**

Элементы	мас. %	На оксиды	мас. %
Кислород (O)	67.28	0,00	0,0000
Алюминий (Al)	8.59	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.66
Сера (S)	14.81	SO <sub>3</sub>	57.98
Калий (K)	9.32	K <sub>2</sub> O	18.36

Содержание алюминия, калия, их мольное соотношение соответствуют расчетному содержанию данных компонентов в алюмокалиевых квасцах состава  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Рентгенограмма данных

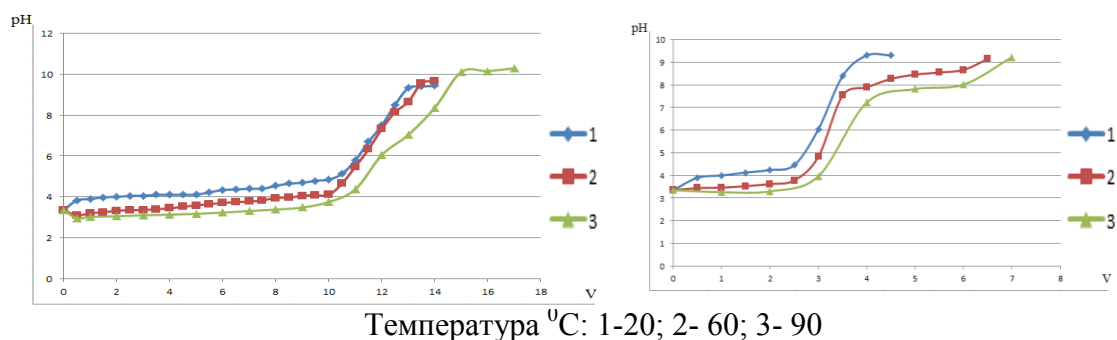
квасцов идентична рентгенограмме алюмокалиевых квасцов. Алюмокалиевые квасцы плохо растворимы в холодной воде, хорошо – в горячей, бесцветные кристаллы кубической сингонии с температурой плавления 92 °С. При 120°С теряют кристаллизационную воду, превращаясь в "жженные квасцы" [3]. Растворимость алюмокалиевых квасцов приведен в таблице 2.

**Таблица 2 – Растворимость алюмокалиевых квасцов в воде г/100г×Н<sub>2</sub>О**

T, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Растворимость, г / 100 · Н <sub>2</sub> О	3,0	4,0	5,9	8,4	11,7	17,0	24,8	40,0	71,0	109,0	145

Получение алюмо-, калийсодержащих продуктов на основе алюмокалиевых квасцов проводим следующим образом: квасцы растворяли в воде, полученный раствор с заданной концентрацией квасцов использовали для осадений алюминийсодержащих соединений. Варьируемые факторами были температура, значение рН осадения, содержание квасцов в растворе, природа основания. Образовавшуюся при осадении суспензию подвергали старению, затем фильтрованием отделяли твердую фазу от жидкой. После отмывки осадка до отрицательной реакции на сульфат – ионы, его сушили и анализировали на содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sup>+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> по известным методикам.

На рисунке 1 представлены кривые нейтрализации раствора, содержащего 4 г/100 г · Н<sub>2</sub>О квасцов, растворами КОН и NH<sub>4</sub>ОН при температурах 20, 60 и 90<sup>0</sup>С.



**Рисунок 1 – Кривые нейтрализации раствора алюмокалиевых квасцов раствора (а) КОН и (б) NH<sub>4</sub>ОН**

Как в случае осадения раствором КОН, так и NH<sub>4</sub>ОН, с повышением температуры продолжительность индукционного периода зарождения твердой фазы увеличивается, что следует из кривых нейтрализации. Появление зародышей твердой фазы во всех случаях наблюдается при скачкообразном повышении значения рН среды. При этом, снижение температуры в системе сдвигает величину рН, при которой образуются зародыши твердой фазы, в более высокую область. Так, при использовании для осадения раствора NH<sub>4</sub>ОН появление зародышей твердой фазы наблюдается при значениях рН среды 4,5; 4,0; и 3,7 и температурах 20, 60, и 90<sup>0</sup>С, соответственно. Данная зако-



номерность характерна и при осаждениях алюминийсодержащей фазы раствором КОН. Сравнивая кривые нейтрализации, полученные при взаимодействии раствора квасцов с раствором КОН и  $\text{NH}_4\text{OH}$  можно отметить, что продолжительность индукционного периода выше в случае использования КОН. Кроме того, в начале осаждения наблюдается сначала некоторое снижение рН среды, а потом медленное повышение до начала образования твердой фазы (рисунок 1). Увеличение значения рН среды до 9,0 по мере прибавления щелочного раствора приводит к росту массы твердой фазы, которая является высокодисперсной и имеет низкую скорость отстаивания. Характерно, что при осаждении алюминийсодержащей твердой фазы из концентрированного раствора квасцов ( $66,2\text{г}/100\text{г}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) получаемого насыщением маточного раствора квасцами при  $90^\circ\text{C}$ , образуется при значении рН 4,5-4,7 пастообразная масса, скорость отстаивания которой, даже после старения очень низкая. Химический анализ жидкой фазы показал, что ионы алюминий практически полностью в ней отсутствуют, в жидкой фазе, что свидетельствует об их полном переходе в твердую фазу. Жидкая фаза содержит сульфат калия, либо сульфат калия и аммония в зависимости от природы осадителя. Показано, что рецикл жидкой фазы в процессе осаждения дает возможность получить насыщенные по сульфату калия растворы и, следовательно, кристаллизовать при охлаждении сульфат калия. Согласно результатам исследований твердой фазы показано, что в зависимости от значения рН осаждения образуется гидратированный оксид алюминия либо основной сульфат алюминия. Так, осадок, образующийся при значении рН среды 9,0 и температуре  $90^\circ\text{C}$  имеет состав  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 51,67$ ;  $\text{K}^+ - 0,23$ ;  $\text{SO}_4 - 4,56$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{св}} - 36,80$ . Снижения значения рН осаждения до 4,5 – 4,7 обуславливает образование основного сульфата алюминия, содержащего  $\text{Al}_2\text{O}_3 - 33,06$ ;  $\text{K}^+ - 2,5$ ;  $\text{SO}_4 - 33,43$ ;  $\text{H}_2\text{O}_{\text{св}} - 30,72$ . Согласно рентгенофазовому анализу данное соединение является кристаллическим и его состав можно описать формулой:  $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ .

Обобщение результатов исследования процесса нейтрализации раствора алюмокалиевых квасцов показывает возможность получения технических продуктов таких как гидратированный оксид алюминия или основной сульфат алюминия, сульфат калия и ЖКУ на основе маточного раствора.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Интернет источник: <http://homeart.by/652-kvasty-alyumokalievye>
- 2 Журнал неорганической химии, Том V /Л.А.Хрипин, И.Н. Лепешков /, 1960 г.
- 3 Журнал неорганической химии, Том XIX /Э.Б.Гиттис, Е.Ф.Дуброва, В.Ф.Аннапольский/, 1974 г.

УДК 621.928.37+621.928.93

Студ. Я.Д. Корнейчик

Науч. рук. ст. преп. П.С. Гребенчук

(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ)

## **АЛЬТЕРНАТИВНЫЕ СПОСОБЫ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Получение качественного продукта при малых затратах, сохраняя экологию нашей планеты – цель каждого изобретателя и предприятия. В наше время стремление добиться как можно больших положительных результатов приводит к созданию новых технологий. Эти технологии не обошли и такой процесс как измельчение. Кроме привычных механических способов диспергирования [1] в производство внедряются альтернативные методы. Данная работа посвящена обзору таких способов измельчения и описанию конструкций устройств, где эти способы реализуются на практике.

Классификация немеханических способов измельчения материалов достаточно условна: наиболее часто встречаются комбинированные способы, что заметно в приведенных ниже примерах их использования. Однако можно выделить следующие основные из них.

*1 Температурные.* Значительное повышение хрупкости измельчаемых веществ и материалов при криогенных температурах позволяет превращать в порошок твердые тела, пластичные при комнатной температуре (резина, свинец), а также значительно уменьшать размер частиц при измельчении хрупких материалов – один из эффективных способов получения нанопорошков.

Материалы, имеющие микропоры, насыщают водой при температурах 200–300°C под высоким давлением, а затем быстрым изменением давления «взрывают» частицы. Также материалы измельчают быстрой сменой высоких и низких температур.

*2 Резонансные (ультразвуковые).* Ультразвуковым способом частицы разрушаются вибрацией, резонирующей с их собственной частотой колебаний. Однако энергии излучателя, как правило, хватает не на первичный помол материала (а тем более не на разрушение кристаллов частиц), а только на разрушение агломератов из частиц, уже полученных другим способом измельчения. Ультразвуковые резонаторы часто способствуют снижению агломерации при помолу, что увеличивает производительность механических мельниц. Таким образом, данный способ в основном используется как вспомогательный к одному из уже известных механических.

*3 Гидравлические (кавитационные).* Это достаточно оригинальный способ измельчения за счет воздействия гидравлической ударной волны, возникающей за счет, например, мгновенного разряда конден-

сатора. Этот метод диспергирования используют кавитационные мельницы. В них материал помещается в жидкость, в которой с большой скоростью движется рабочий орган в виде пропеллера. У таких конструкций есть существенный недостаток: поскольку энергия удара одинаково действует на измельчаемый материал и на корпус мельницы, происходит быстрый износ рабочих органов механизма.

4 *Плазменные, лазерные.* В ряде патентов описано получение тонкодисперсного продукта воздействием на исходный материал высокотемпературной плазмой. Некоторые нанопорошки получают помощью испарения и последующего резкого охлаждения исходного материала лазером. Способ имеет свои недостатки: высокая энергоемкость, не все материалы можно подвергать такому сильному нагреву без потери качества.

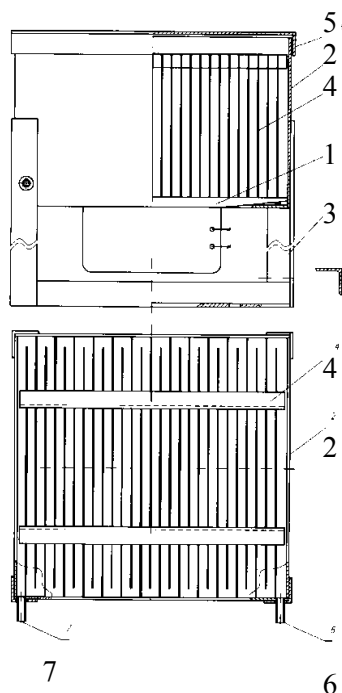
5 *Электроимпульсные.* Появляются предложения по измельчению материалов с помощью подачи в них электрических разрядов. Проблема метода заключается в его энергозатратности, которая связана с низким КПД. Для повышения КПД установки требуется сократить время длительности импульса. Такие установки, выдающие короткие мощные импульсы, уже существуют, но скорее в лабораторном варианте, чем в промышленном.

6 *Зол-гель технологии* заключаются в создании пузырьков материала с последующим охлаждением и измельчением. Тонкопленочная структура пузырьков позволяет получать этим способом особомалые размеры частиц, вплоть до наноразмеров. Пока такая технология оправдывается только высокой стоимостью на рынке порошков наноразмерной крупности и может быть использована там, где требуется материал столь малой дисперсности, что его затруднительно или невозможно получить другими способами.

Далее приведем примеры использования некоторых из вышеперечисленных способов в конструкциях измельчителей. На рисунке 1 представлено устройство, предназначенное для тонкого измельчения, гомогенизации, диспергирования взвешенных в жидкости частиц [2]. Работа гомогенизатора осуществляется следующим образом: предварительно выясняется расход обрабатываемой среды, в соответствии со спецификой производства, где применяется устройство, определяется необходимое сечение канала для движения среды с заданной скоростью, корпус аппарата 2 заполняется средой, которую требуется подвергнуть излучению, на высоту, соответствующую определенному выше проходному сечению. Затем включается источник излучения 1. Регулировочной арматурой на штуцерах 6 и 7 устанавливаются необходимый приток и отток обрабатываемой среды. Обрабатываемая среда, поступая через входной штуцер, начинает движение по каналам, образованным стенками лабиринта 4 и перемещаться по лабиринту, под-

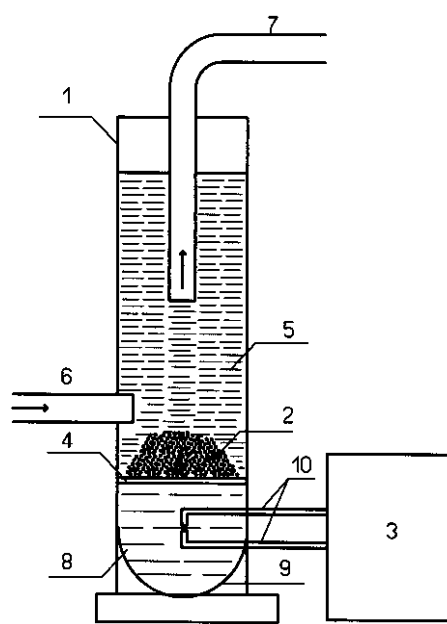
вергаясь при этом облучению на протяжении всего времени нахождения в нем.

Устройство для диспергирования и сепарации материалов путем воздействия на них в емкости с жидкостью серией электрогидравлических ударов с последующей сепарацией полученной суспензии [3] представлено на рисунке 2.



1 – источник излучения; 2 – корпус; 3 – опоры; 4 – лабиринт; 5 – крышки; 6 – штуцер подвода обрабатываемой жидкости; 7 – штуцер отвода обрабатываемой жидкости

**Рисунок 1 – Схема ультразвукового лабиринтного гомогенизатора**



1 – ёмкость; 2 – обрабатываемый материал; 3 – источник электроразрядов; 4 – мембрана; 5 – диспергируемая жидкость; 6 – труба для пополнения диспергируемой жидкости; 7 – подвижная труба для отвода суспензии; 8 – электропроводящая жидкость; 9 – дно; 10 – электроды

**Рисунок 2 – Схема устройства для электрогидравлического измельчения**

Диспергируемый материал 2 с жидкостью, инертной к нему, помещают в верхнюю часть емкости 1. В нижнюю часть подают электропроводящую жидкость 8, в которую помещают электроды. Емкость разделяет на две части эластичная мембрана 4.

В качестве инертной к материалу жидкости используют негорючую или легковоспламеняемую жидкость, а в качестве электропроводящей жидкости могут использовать воду. Верхняя часть емкости для диспергирования снабжена трубой для пополнения диспергируемой жидкости 6 и трубой 7, установленной подвижно относительно мембраны по высоте для отвода суспензии готового порошка.

Нижняя часть емкости имеет дно 9, выполненное полусферическим, в фокусе которого расположены электроды источника электро-разрядов 3.

Таким образом, анализ альтернативных способов измельчения материалов, известных на сегодня, показал, что многие из них являются весьма перспективными и востребованными, о чем свидетельствует большое количество патентов на изобретения. Эти способы позволили бы уменьшить размеры агрегатов, снизить энергозатраты и уровень загрязнения окружающей среды. Однако большие затраты на исследование и создание таких устройств, а также дороговизна или отсутствие материалов для их изготовления сдерживают широкое внедрение их в промышленном производстве.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Сиденко, П.М. Измельчение в химической промышленности / П.М. Сиденко. – М.: Химия, 1977. – 368 с.

2 Гомогенизатор ультразвуковой лабиринтный: пат. РУ 2325231, МПК В01С3/13 / Д.П. Свиридов, А.А. Кущин, Б.А. Ульянов, Д.Н. Сучков; опубл. 14.06.2004 // Изобретения. Полезные модели. – 2004. – № 6. – С. 102.

3 Способ диспергирования и сепарации материалов и устройство для его осуществления: пат. РУ 2411083, МПК В02С18/19 / В.Д. Зубков, С.А. Мершин, В.А. Шутов, Ю.В. Борисов, В.Ф. Юсупов; опубл. 28.04.2006 // Изобретения. Полезные модели. – 2006. – № 4. – С. 121.

УДК 621.929

Студ. Р. В. Трус

Науч. рук.: доц. Л. В. Новосельская

(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ);

ст. преп. Д. И. Чиркун

(кафедра процессов и аппаратов химических производств, БГТУ)

### **ОБ УЧЕТЕ НЕКОТОРЫХ КОНСТРУКТИВНЫХ И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ**

#### **ПРИ КОНСТРУИРОВАНИИ РЕАКТОРОВ С МЕШАЛКОЙ**

В медицинской и пищевой промышленности высокое качество перемешивания и чистота продуктов являются важнейшими факторами, определяющими успех технологического процесса.

Перемешивание может протекать самопроизвольно за счет диффузии, под действием внешних сил создаваемых рабочими органами машин или при воздействии обоих факторов. Распределение частиц различных компонентов случайно и происходит под действием ряда сил (инерционных, гидродинамических и механических). При этом

может происходить как распределение частиц в объеме, так и седиментация [1].

Совершенное перемешивание подразумевает под собой одинаковый состав бесконечно малых проб смеси в любом объеме или месте перемешиваемой среды. Известно, что наибольшая гомогенизация в аппарате может быть достигнута за счет активной циркуляции среды с местным образованием турбулентного течения. Чем меньше доля гомогенизуемого компонента, тем выше зависимость времени перемешивания от начальных условий. Существенное влияние на критерии качества смеси и время их достижения оказывают начальные условия ввода – последовательность и способ загрузки компонентов. На практике в таком случае используют последовательное перемешивание.

Наибольший эффект достигается за счет предварительного распределения компонентов на стадии их загрузки. Установлено, что в случае мгновенного введения в перемешиваемый объем технологических компонентов качество смеси будет хуже, так как весь перемешиваемый компонент будет выплеснут на стенку аппарата. В этом случае время перемешивания может превысить все допустимые рамки, поскольку вымывание компонента из пристенного слоя будет обусловлено только диффузией из пристенного слоя в турбулентное ядро потока. Избежать этого позволяет подача компонента в виде тонкой струи во время заполнения и запуска аппарата.

С целью обеспечения распределенной во времени подачи и наилучшего предварительного распределения компонента в смеси, подающие устройства рекомендуется располагать вертикально в верхней части аппарата.

Традиционный вид оборудования для перемешивания – аппарат с мешалкой, ось вращения которой совпадает с осью аппарата. При этом часть жидкости обтекает кромку лопасти, смешивается с окружающей жидкостью, а часть начинает вращаться в направлении вращения мешалки. За лопастью возникает разрежение, за счет чего новые порции жидкости подсасываются из окружающей среды. В результате подсасывания и обтекания создаются турбулентные вихри. Происходит обмен количества движения.

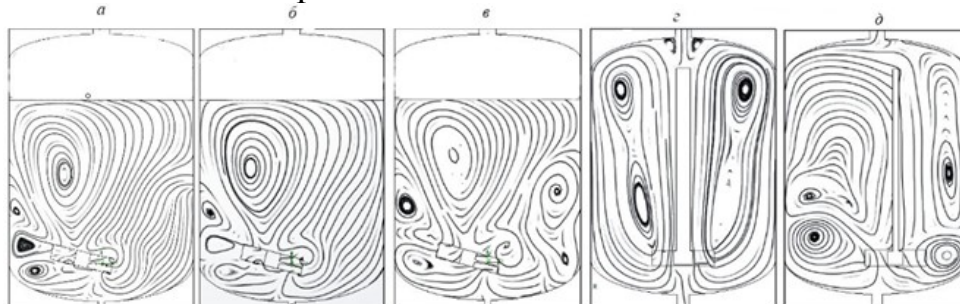
Результаты взаимодействия потока жидкости, стекающей с мешалки, с общим потоком жидкости в сосуде, отличающихся один от другого прежде всего скоростью, изображаются линиями тока. Известно [2], что если центробежное ускорение преобладает над ускорением свободного падения, образуется преобладание кругового движения среды над потоком жидкости, стекающей с мешалки, что ведет к образованию воронки, а, следовательно, снижению производительности. Поэтому в аппарате с мешалками устанавливают либо демпфирующие устройства, гасящие колебания, либо мешалку устанавливают

так, что ось мешалки не совпадает с осью сосуда. В целях ограничения воронкообразования пропеллерные мешалки рекомендуется устанавливать под наклоном по отношению к оси сосуда.

Все факторы, влияющие на процессы перемешивания и гомогенизации, трудно учесть при проектировании, в аналитических расчетах, а также сложно наблюдать при моделировании в реальных условиях.

С целью определения линий тока и оптимального расположения мешалки в сосуде была составлена модель аппарата, реализованная в SolidWorks Flow Simulation. При исследовании гидродинамических условий проведения процесса получены линии тока при различном расположении мешалки в сосуде (рисунок 1).

Из анализа линий тока видно, что при центральном расположении перемешивающего устройства (рисунок 1, г) потоки параллельны, образуется воронка, застойные пристенные зоны, что негативно сказывается на качестве смешивания. При эксцентричном расположении (рисунок 1, д) возникает дифференциация скоростей и путей пробега, увеличивается турбулентность, что положительно сказывается на качестве смешивания. Но, несмотря на улучшение качества смешивания не удалось избежать воронки.



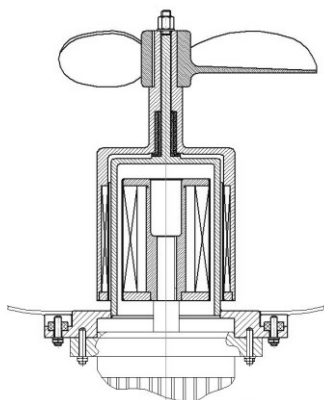
а, б, в – эксцентричное наклонное расположение под углом 13, 14, 15 градусов;  
г – центральное расположение; д – эксцентричное расположение

**Рисунок 1 – Линии тока при различном расположении мешалки**

При расположении мешалки с эксцентриситетом и под различными углами относительно вертикальной оси (рисунок 1, а–в) наблюдаем увеличение скорости в пристенных слоях жидкости, разнообразие путей пробега, рост циркуляционных потоков, что способствует выравниванию концентраций растворенного вещества во всем объеме аппарата и положительно сказывается на качестве смешивания, времени гомогенизации смеси. Установлено, что наиболее эффективно процесс протекает при установке мешалки под углом 13–15 градусов. Такое расположение мешалки способствует уплотнению линий тока в местах наибольших скоростей и большей турбулизации, интенсивному перемешиванию, возникновению циркуляционных петель, ликвидации возможности засоса жидкости, устраняет воронку.

Ранее обсуждался вопрос получения сверхчистых продуктов с использованием сил магнитного притяжения в качестве вводов механической энергии. Была предложена конструкция магнитной, цилиндрической, одноименно-полюсной муфты с магнитом в виде втулки во внутренней муфте и установке перемешивающего устройства в днище аппарата. Недостатком данной конструкции является использование цилиндрического подшипника качения, что не исключает попадания в продукт смазочных материалов. С целью устранения данных недостатков в работе предлагается использовать керамический подшипник скольжения (карбид кремния–оксид циркония) который обеспечивает высокую стабильность, хорошую скользящую способность, абразивное истирание ниже порога определения. Схема муфты представлена на рисунке 2.

Использование данной конструкции позволит достичь требуемого качества продукции и необходимой степени стерильности при невысоком уровне энергозатрат на перемешивание.



**Рисунок 2 – Схема магнитной муфты с керамическим подшипником**

К преимуществам данной конструкции можно отнести значительное снижение высоты аппарата в сравнении с традиционными перемешивающими устройствами за счет удаления громоздкого привода. Также достигается выгода при изготовлении аппарата за счет снижения металлоемкости при значительных уменьшениях размера вала, т. к. в традиционных конструкциях вал перемешивающего устройства проходит по длине через весь аппарат, что составляет 2–2,5 м. При этом также следует отметить отсутствие значительных вибраций, возникающих при перемешивании обычными мешалками.

На основании этих исследований даны рекомендации по расположению перемешивающего устройства в нижней части аппарата, под углом 13–15 градусов относительно вертикальной оси и замене подшипникового узла.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Новый справочник химика и технолога. Процессы и аппараты химических технологий. – Ч. 1. – СПб.: АНО НПО «Профессионал», 2004. – 848 с.

2 Стренк, Ф. Перемешивание и аппараты с мешалками / Ф. Стренк. – Ленинград: Химия, 1975. – 384 с.



**ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ  
МЕТОДОМ СМАЧИВАЕМОСТИ**

Затраты энергии на процесс помола, в том числе и в валковых мельницах, выступают в качестве основного показателя, характеризующего эффективность работы помольного агрегата. В настоящее время при расчете мощности привода среднеходной валковой мельницы приходится пользоваться эмпирическими зависимостями. В тех немногочисленных работах, в которых исследовались эти агрегаты, не делались даже попытки связать энергозатраты с теоретическими аспектами разрушения. Большинство моделей идеализировано, в них не учитывается весь спектр факторов, влияющих на процесс разрушения.

Все чаще при теоретических исследованиях процесса измельчения используют гипотезу Ребиндера. Преимущество уравнения Ребиндера заключается в аддитивном принципе его построения, подчеркивающим многофакторность процесса разрушения. В этой зависимости учтена и деформация, и образование новой поверхности как процессы, характеризующие собирательное явление, называемое разрушением. Работа измельчения:

$$A = \frac{\sigma}{2E} V + \sigma_s S_H - \sigma_s S,$$

где  $A$  - работа измельчения, Дж;  $\sigma$ ,  $E$  - соответственно предел прочности и модуль упругости материала, Па;  $V$  - объем измельчаемого материала (остается неизменным в процессе измельчения), м<sup>3</sup>;  $n_g$  - кратность воздействия;  $\sigma_s$  - удельная поверхностная энергия, Дж/м<sup>2</sup>;  $S_H$ ,  $S$  - начальная и текущая поверхности измельчаемого материала, м<sup>2</sup>.

Была поставлена задача выяснить, насколько важна составляющая поверхностной энергии на работу разрушения и можно ли ее исключить при расчете энергозатрат.

Начнем с того, что такое поверхностная энергия. **Поверхностная энергия**, энергия, сосредоточенная на границе раздела фаз, избыточная по сравнению с энергией в объеме [1]. Методы определения поверхностной энергии твердых материалов.

**1 Метод разрушения (раскалывания) кристаллов.**

Идея метода заключается в следующем. От кристалла по плоскости спайности отщепляется пластинка, которая под влиянием момента сил, действующего против сил поверхностного натяжения, частично изгибается.

Методика раскалывания кристаллов была успешно применена для прямых измерений поверхностной энергии многих кристалличе-

ских тел. Основные измерения были выполнены путем принудительного расщепления кристалла вдоль определенного кристаллографического направления, которое осуществлялось вследствие развития предварительно созданной трещины.

Усилие ( $F$ ), требующееся для развития трещины по схеме, изображенной на рисунке, измерялось с помощью чувствительного динамометрического устройства.

$$\sigma_s = \frac{c \cdot r^2 \cdot r^2}{L \omega}$$

Удобство этого соотношения заключается в том, что измерение величины  $\sigma_s$  сводится к измерению  $F$  и  $L$ , что может быть сделано с большой точностью.

### 2 Метод взаимного шлифования

Теория этого метода построена на двух положениях:

1) затрачиваемая при взаимном шлифовании энергия поровну распределяется между двумя кристаллами

2) размеры частиц, получающихся в результате диспергирования, одинаковы для обоих кристаллов.

Все минералы взаимно шлифовали от руки с куском прозрачного стеклообразного кварца, у которого была предварительно сошлифована одна плоскость. Из опытов непосредственно определялось отношение масс, сошлифованных с двух кристаллов.

### 3 Косвенный метод

Этот метод предполагает, что свободная энергия твердой поверхности пропорциональна поверхностному натяжению жидкости. Для определения П.Э. строят график в координатах  $\cos\theta$  (ось Y) -  $\sigma_{ж}$  (ось X) для различных жидкостей и далее экстраполируют усредненную кривую до  $\cos = 1$ , полученное значение и является Поверхностной энергией материала. Этот метод был выбран для проведения экспериментов и нахождения значений поверхностной энергии исследуемых образцов. Исследуемые материалы: кремневка, цементный клинкер, гранит, уголь.

В качестве жидкостей были выбраны:

- 1 – ацетон ( $\sigma = 25 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ );
- 2 – бензол ( $\sigma = 30,24 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ );
- 3 – вода ( $\sigma = 72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ );
- 4 – амуравьиная кислота ( $\sigma = 38,13 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ );
- 5 – уксусная кислота ( $\sigma = 27,8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/м}^2$ ).

Для замера краевого угла была собрана лабораторная установка на основе диапроектора, позволяющая получить увеличенное изображение капли на поверхности исследуемого образца.

В ходе проведения экспериментов было обнаружено, что все жидкости, за исключением воды, полностью смачивают исследуемые образцы. Поэтому можно сделать вывод о том, что данный метод не подходит для определения поверхностной энергии природных минералов. Отсюда следует, что необходим другой метод для нахождения искомой величины. Таким методом может служить метод Антонова (рисунок 1).

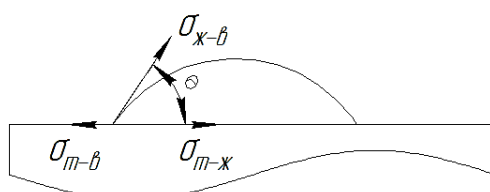


Рисунок 1 – Пояснение к методу Антонова

Были проведены замеры краевых углов (рисунок 3) для воды нанесенной на исследуемые образцы и рассчитана их поверхностная энергия (таблицы 1–4).

Таблица 1 – Данные расчета по клинкеру

Клинкер	Уголθ град	Уголθ рад	cosθ	$\sigma_{H_2O}$ Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s$ Дж/м <sup>2</sup>
1	43,57	0,74069	0,738003	0,072	0,12514
2	38,97	0,66249	0,788463	0,072	0,12877
3	37,5	0,6375	0,803586	0,072	0,12986

Таблица 2 – Данные расчета по кремневке

Кремневка	Уголθ град	Уголθ рад	cosθ	$\sigma_{H_2O}$ Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s$ Дж/м <sup>2</sup>
1	48,24	0,82008	0,682163	0,072	0,12112
2	48,52	0,82484	0,678674	0,072	0,12086
3	43,57	0,74069	0,738003	0,072	0,12514

Таблица 3 – Данные расчета по углю

Уголь	Уголθ град	Уголθ рад	cosθ	$\sigma_{H_2O}$ Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s$ Дж/м <sup>2</sup>
1	61,63	1,04771	0,499556	0,072	0,10797
2	77,72	1,32124	0,246974	0,072	0,08978
3	66,8	1,1356	0,421588	0,072	0,10235

Таблица 3 – Данные расчета по граниту

Гранит	Уголθ град	Уголθ рад	cosθ	$\sigma_{H_2O}$ Дж/м <sup>2</sup>	$\sigma_s$ Дж/м <sup>2</sup>
1	43,2	0,7344	0,742233	0,072	0,12544
2	44,52	0,75684	0,727009	0,072	0,12434
3	42,96	0,73032	0,744961	0,072	0,12564

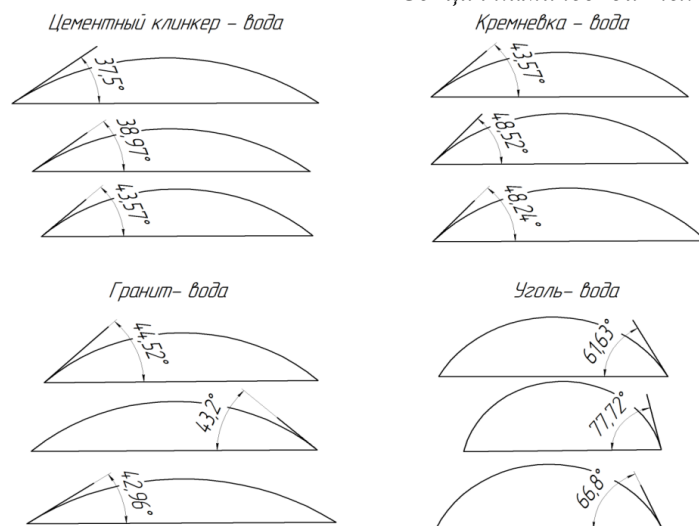


Рисунок 2 – Данные замеров краевых углов

## Выводы.

1) Полученные значения величины поверхностной энергии объясняются структурой поверхности образцов: кремневка и гранит обладают плотными структурами с низкой шероховатостью, отсюда следует, что капля жидкости растекается, стремясь занять равновесное положение, на большую площадь, чем на образце из угля, имеющем слоистую структуру и большую шероховатость. Цементный клинкер имеет развитую пористую поверхность и капля, занимая равновесное положение, заполняет эти поры.

2) Поверхностную энергию при грубом и тонком помоле можно не учитывать в виду относительной малости поверхности частиц. А при сверх тонком и нано помоле данная величина может повлиять на расчеты затрат энергии из-за высокой свободной поверхности частиц.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Францкевич, В.С. Методика расчета энергозатрат на измельчение в среднеходных мельницах / В.С. Францкевич, П.Е. Вайтехович // Вестник ПГУ №3. Промышленность. Прикладные науки. Машиностроение. – Полоцк: ПГУ, 2012. – С. 34-38.

УДК 666.691

Студ. Х.П. Аманов, студ. Б.Б. Джумаев

Науч. рук. доц. О.А. Петров

(кафедра машин и аппаратов химических и силикатных производств, БГТУ).

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЕ КОНСТРУКТИВНЫХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ ПАРАМЕТРОВ ДИСКОВОЙ МЕЛЬНИЦЫ НА ЗАТРАЧИВАЕМУЮ МОЩНОСТЬ

Измельчение твердых материалов, находящихся в жидкой среде в виде суспензий, является распространенным процессом в химической промышленности и смежных отраслях (предприятия строитель-

ных материалов, фармацевтические производства и др.). Во многих случаях, оборудование, применяемое для этих целей, отличается высокой энергоемкостью. Поэтому одной из основных задач исследования такого оборудования, является снижение энергетических затрат на проведение процесса при требуемой производительности и эффективности. Это касается и роторно-дисковых мельниц, которые являлись объектом наших исследований. В данной работе мы проанализируем от чего зависят затраты энергии при гидродинамической обработке волокнистых материалов в роторно-дисковом измельчителе и рассмотрим возможности их снижения.

Принцип действия рассматриваемой дисковой мельницы заключается в следующем. Суспензия под давлением поступает на вход мельницы, распределяется по межножевым канавкам статорного и роторного дисков, движется по ним и, проходя при этом через ножевой зазор, подвергается следующим типам воздействия:

- 1) механическим – со стороны режущих кромок смежных ножей статорного и роторного дисков;
- 2) гидродинамическим – со стороны встречных потоков в виде ударных нагрузок, возникающих при столкновении с ножами, турбулизации, интенсивном перемешивании, что сопровождается быстро чередующимися зонами разряжения и повышенного давления (кавитационный эффект).

За время продвижения к выходу суспензия подвергается такому воздействию неоднократно, так как вынуждена двигаться не только в радиальном, но, и прежде всего, в окружном направлениях.

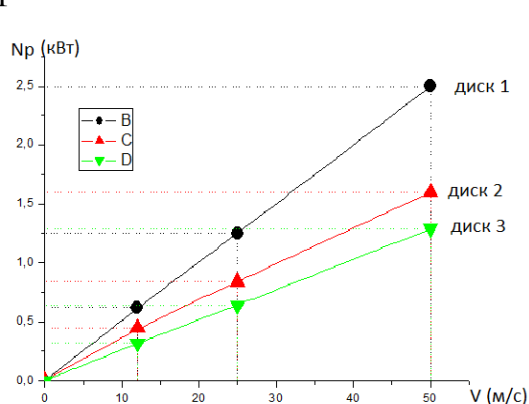
После многократной обработки в межножевом зазоре суспензия выходит из зоны размола по каналам и подается на дальнейшую обработку.

Мощность на приводе машин с ножевой гарнитурой, работающих с жидкотекучей массой концентрацией не более 6%, складывается из следующих составляющих:

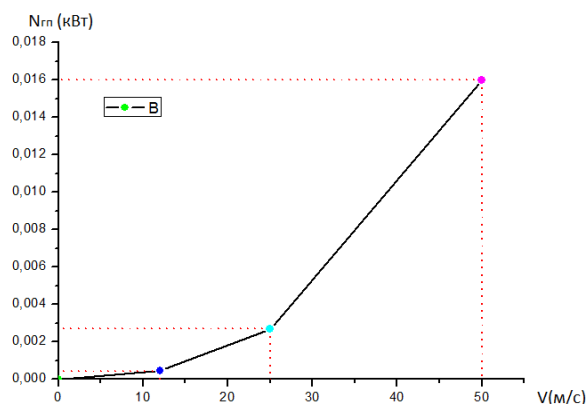
$$N=N_p + N_{\pi} + N_{гп} + N_{мп},$$

где  $N_p$  – полезная мощность размола мельницы (зависит от частоты вращения ротора, числа поверхностей размола, от наружного и внутреннего диаметров размалывающей гарнитуры, удельной нагрузки на режущие кромки, свойств перерабатываемого материала);  $N_{\pi}$  – мощность на перекачивание и ускорение массы (насосный эффект мельницы, зависящий от частоты вращения ротора, геометрии дисков, концентрации суспензии и др.);  $N_{гп}$  – мощность гидравлических потерь (характеризуется коэффициентом гидравлических потерь мельницы, частотой вращения, геометрическими параметрами);  $N_{мп}$  – мощность, необходимая для преодоления механических потерь в

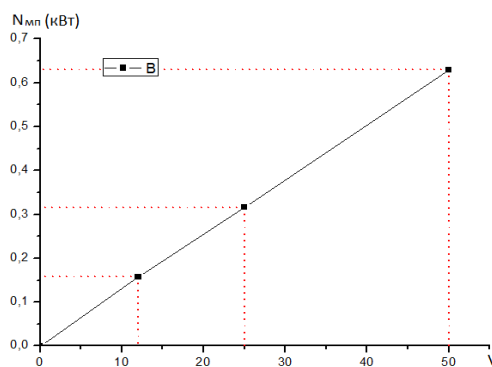
сальниках и подшипниках мельницы. Подробно рассмотрев каждую из составляющих мощности, нами были построены следующие графики.



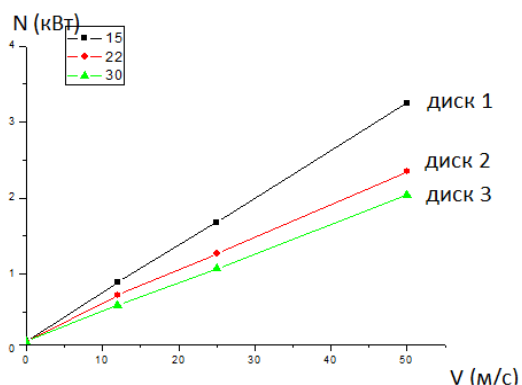
**Рисунок 1 – График зависимости полезной мощности от скорости вращения ротора**



**Рисунок 2 – График зависимости мощности гидравлических потерь от скорости вращения ротора**



**Рисунок 3 – График зависимости мощности потерь в сальниках от скорости**



**Рисунок 4 – График зависимости общей мощности от скорости**

Таким образом, на основании проведенных исследований можем сделать вывод, что на энергетические затраты в роторно-дисковых мельницах влияют следующие факторы: частота вращения ротора, конструкция размалывающей гарнитуры, удельная нагрузка устанавливаемая на мельнице при размоле, полезный расход энергии необходимый для повышения степени помола частиц.

Для снижения энергозатрат необходимо:

- 1) увеличить долю полезной мощности в общих энергозатратах;
- 2) уменьшить долю гидравлических и механических потерь;
- 3) увеличить насосный эффект мельницы чтобы избежать установки дополнительного насоса (или уменьшить его мощность) для создания напора на входе. Далее предполагается продолжить исследования в этом направлении.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Тимашев В.В. Технический анализ и контроль производства вяжущих материалов и асбестоцемента. / В.В. Тимашев, И.И. Леонов. – М.: Стройиздат, 1984. – 288 с.

2 Гаузе, А.А. Оборудование для подготовки бумажной массы. / А.А. Гаузе, В.Н. Гончаров, И.Д. Кугушев. – М.: Экология, 1992.–352 с.

3 Иванов С.Н. Технология бумаги. Изд. 3-е./ С.Н. Иванов. – М.: Школа бумаги, 2006. – 696 с.

УДК 544.642:544.6.018.4

Студ. Н.М. Аблажей

Науч. рук.: асп. И.В. Антихович; зав. кафедрой А.А. Черник  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

### **ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО РЕЖИМА ЭЛЕКТРОЛИЗА НА СВОЙСТВА ПОКРЫТИЯ, ПОЛУЧЕННОГО ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ТАРТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

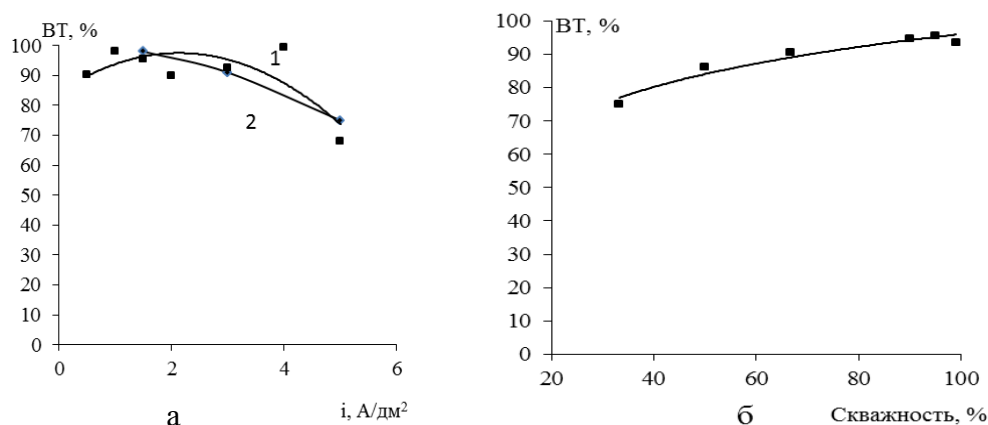
Интерес к применению при электроосаждении металлов нестационарного режима электролиза обусловлен возможностью управлять свойствами и качеством осадков, а так же возможностью интенсифицировать процесс осаждения по сравнению с применением постоянного тока. В импульсном электролизе одна и та же плотность тока может быть представлена неограниченным количеством форм тока, задаваемых рядом независимых параметров (катодной и анодной плотностями тока, длительность пауз и импульсов) [1]. Кроме того, замена стационарного режима на нестационарный позволяет сформировать нанокристаллические осадки никеля без усложнения состава, которые обладают уникальными физическими, химическими и механическими свойствами [2, 3].

Цель работы – изучить влияние импульсного режима электролиза на свойства покрытия, полученного из низкотемпературного тартратного электролита.

Уставили, что в низкотемпературном тартратном электролите, при использовании импульсного режима выход по току изменяется в пределах 75-98%, в стационарном режиме осаждения 80-98%. Зависимость выхода по току Объект исследования – тартратный низкотемпературный электролит никелирования, следующего состава (моль·дм<sup>-3</sup>): Ni 0,95 в виде сульфата и хлорида никеля; сегнетова соль 0,22 ; глицерин 0,09. Параметры электролиза: рН=2,2-4; t=20°C; i=0,5-10 А/дм<sup>2</sup>, τ<sub>и</sub>-1мс;0,01с;1с. Варьируя время импульса и паузы, изменяли

скважность от 33-99%. В качестве подложки использовали сталь марки сталь 3. Импульсы и паузы формировали с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в комплекте с программатором ПР-8. Микротвердость покрытий определяли с помощью прибора ПМТ-3 при толщине 20 мкм и нагрузке 100 г. Рассеивающую способность определяли в щелевой ячейке Моллера с пятисекционным разборным катодом согласно ГОСТ 9.309–86. Коррозионные испытания проводили в 3 % NaCl методом контактных токов. Микроструктуру никелевого покрытия изучали методом сканирующей электронной микроскопии на микроскопе JEOL JSM–5610 LV.

Установили, что в тартратном электролите, при использовании импульсного режима выход по току изменяется в пределах 75-98%, в стационарном режиме осаждения 80-98%. Зависимость выхода по току от скважности представлена на рисунке 1.



Плотность тока 1,5 А/дм<sup>2</sup>; 1 – стационарный режим электролиза;  
2 – импульсный режим электролиза

**Рисунок 1 – Зависимость выхода по току от плотности тока (а) и скважности (б) импульсного гальваностатического сигнала**

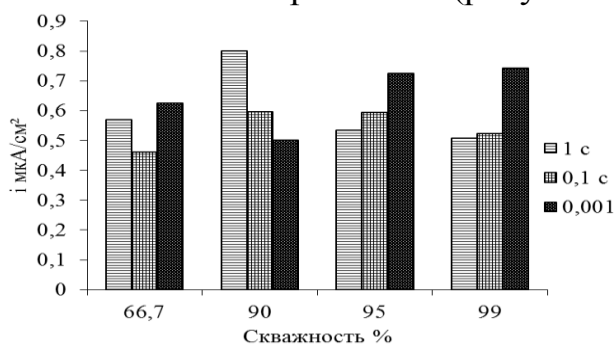
Уменьшение выхода по току на 5-10 % при меньшей скважности при импульсном режиме электролиза объясняется тем, что увеличивается степень выравнивания концентрации ионов гидроксония в приэлектродном слое и осаждение металла происходит из более кислого раствора.

Электронномикроскопические исследования показали, что рельеф поверхности осадков, полученных на импульсном токе – сглажен и однороден. Установили, что осадки, полученные при импульсном электролизе по сравнению с осадками на постоянном токе, имеют более мелкокристаллическую структуру. Главной причиной образования дефектов является неравновесная электрокристаллизация, при которой происходит несовпадение кристаллографических ориентировок



последующего “пакета” роста с предыдущим. Кроме того, с ростом амплитуды прямого импульса повышается скорость образования кристаллических зародышей и соответственно скорость роста кристаллов. Сплошной начальный слой металла превращается в подкладку т.е. основу для дальнейшего роста кристалла. Наличие такой сплошной мелкокристаллической подкладки способствует образованию мелкокристаллических осадков.

Коррозионная стойкость для никелевых покрытий является важнейшим эксплуатационным свойством, так как согласно соотношению потенциалов ( $E_{Fe} < E_{Ni}$ ) никель способен защищать железо только при условии полной беспористости. (рисунок 2).



**Рисунок 2 – Зависимость тока коррозии от скважности**

Ток коррозии в стационарном режиме в 1,5-2 раза выше, чем при импульсном режиме электролиза. Этот факт объясняется измельчением структуры покрытия. Зависимость скважности от тока коррозии в нестационарном режиме электролиза показывает наименьшие значения тока коррозии при длительных импульсах (1,0 и 0,1 с).

Покрyтия полученные из низкотемпературных тартратных электролитов в импульсном режиме электролиза при толщине 5-7 мкм практически беспористые, что обусловлено изменением условий выделения водорода. Колебания величины заряда и потенциала поверхности приводит к непрерывному изменению поверхностного натяжения. В результате происходит деформация пузырьков водорода, что облегчает отрыв их от поверхности катода и тем самым уменьшает адсорбцию. Однако из-за выделения водорода при высоких амплитудах тока ( $i=5$  А/дм<sup>2</sup>) начинается незначительное питтингообразование.

Микротвердость никелевых покрытий, полученных в импульсном режиме электролиза составляет 270 до 450 кгс/мм<sup>2</sup> и увеличивается с увеличением скважности, это может быть объяснено тем, что микротвердость характеризует сопротивление металла пластической деформации. Наиболее эффективными препятствиями для перемещения дислокаций являются межзеренные границы. Поэтому с умень-

шением размеров зерен осадков наблюдается увеличение микротвердости. Наименьшая микротвердость наблюдается при большей длительности импульса и составляет 270-300 кгс/мм<sup>2</sup>.

Таким образом, применение импульсного режима электролиза в низкотемпературном тартратном электролите никелирования позволяет сформировать мелкозернистые практически беспористые покрытия при толщине 5-7 мкм, увеличить микротвердость до 450 кгс/мм<sup>2</sup>, повысить коррозионную стойкость никелевого покрытия в 1,5-2 раза.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 А.Н. Костин //Импульсный электролиз. 2009. С. 68-95
- 2 E.A. Pavlatou, M. Raptakis, N. Spyrellis Synergetic effect of 2-butyne-1,4-diol and pulse plating on the structure and properties of nickel nanocrystalline deposits // Surface and coatings technology. 2007. 201. P. 4571–4577
- 3 N.S. Qu, D.Zhu, K.C. Chan, W.N. Lei Pulse electrodeposition of nanocrystalline nickel using ultra narrow pulse width and high peak current density // Surface and coatings technology. 2003. 168. P. 123–128

УДК 621.357.7;620.197.6

Студ. Н.Е.Акулич, Ю. А. Егорова

Научн. рук. доц. Н. П. Иванова (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ)

#### **ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ОРТОВАНАДАТА ВИСМУТА**

Для защиты металлических изделий от атмосферной коррозии широко применяют защитные покрытия, среди которых наиболее распространенными, дешевыми и легко восстанавливаемыми являются лакокрасочные покрытия (ЛКП). Основную антикоррозионную функцию в таких покрытиях выполняют пигменты, например хроматные, фосфатные, железоксидные, свинцовый сурик и др.

Для оценки защитных свойств и выбора условий синтеза пигмента ортованадата висмута  $\text{BiVO}_4$ , а также толщины алкидного покрытия в работе использованы электрохимические методы исследования – изучение временной зависимости стационарного потенциала системы и снятие поляризационных кривых. Измерение потенциалов системы металл – покрытие проводили при температуре  $21 \pm 1^\circ\text{C}$  относительно хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов.

Снятие поляризационных кривых проводили на образцах из углеродистой стали в растворе суспензии пигмента в 3% NaCl при перемешивании, а также на стальных образцах с покрытием, содержащим пигмент, с использованием потенциостата ПИ-50-1 с программатором ПР-8 в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке с

платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Катодные и анодные поляризационные кривые снимали потенциостатически, задавая потенциал вначале через 10 мВ, затем через 100 мВ от бестокового с выдержкой значений тока в течение 1 мин. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода.

Плотность тока коррозии  $i_{\text{корр}}$  в системе металл – покрытие определяли графически: путем пересечения значения стационарного потенциала, измеренного в течение 24 часов, и прямолинейного участка анодной поляризационной кривой, который при необходимости экстраполировали.

Для системы металл – суспензия пигмента токи коррозии определяли по пересечению экстраполированных прямолинейных участков катодных и анодных поляризационных кривых, построенных в тафельских координатах.

В качестве объектов исследования использовали пластинки из углеродистой листовой холоднокатаной стали 08 кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 10×70 мм.

ЛКП представляет собой суспензию пигмента  $\text{BiVO}_4$  в алкидно-стирольном олигомере с добавлением специальных добавок и растворителя. Содержание  $\text{BiVO}_4$  в пигменте 64 мас.%. Пигмент  $\text{BiVO}_4$  синтезировали по методике сольвотермического метода путем смешивания растворов ортованадата натрия и кислого раствора нитрата висмута. Дополнительно пигмент прокаливали при 500°C в течении 1 часа.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии, сформированные предложенным сольвотермическим методом частицы  $\text{BiVO}_4$  характеризуются низкой степенью полидисперсности и имеют форму, близкую к сферической (рис. 1). Дополнительное прокаливание ортованадата висмута приводит к образованию более мелкодисперсных частиц.

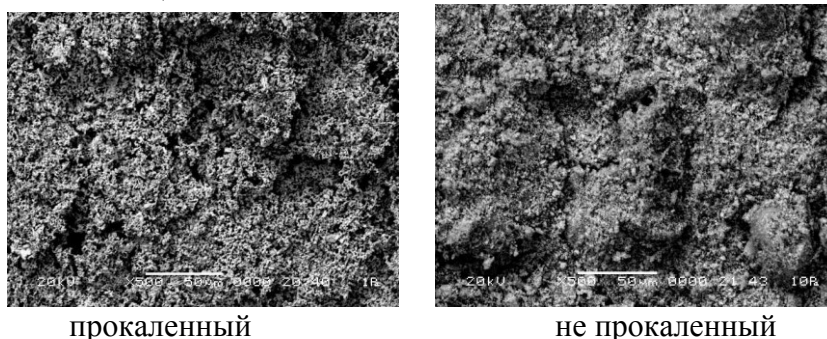


Рисунок 1 – Электронно-микроскопическое изображение  $\text{BiVO}_4$

Лакокрасочные покрытия наносили пневмораспылителем на зашлифованные и обезжиренные ацетоном пластины. Нерабочую часть

и края изолировали лаком. Все покрытия наносили в один слой толщиной 30-50 мкм, сушку производили при 20°C в течении суток.

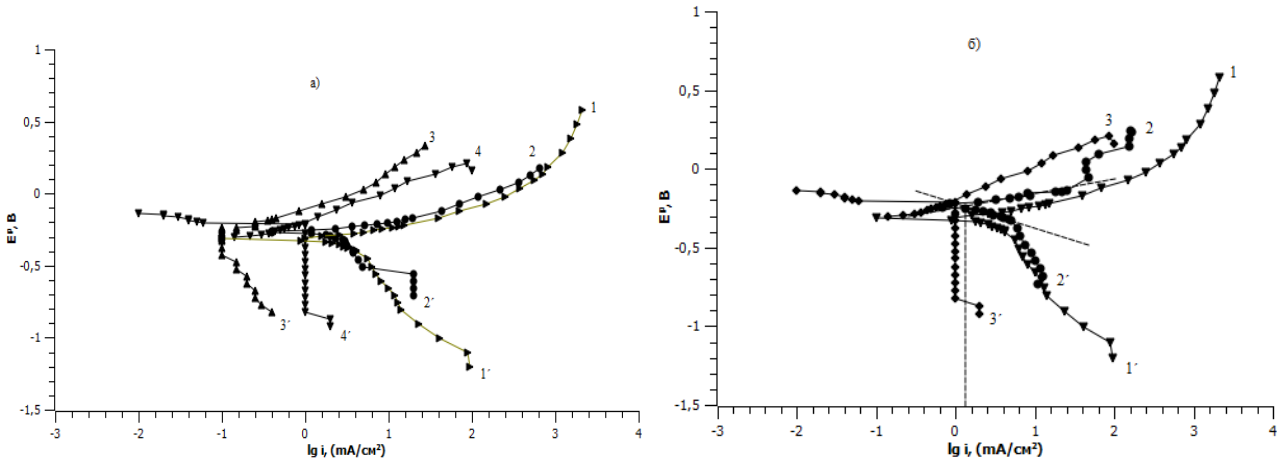
Для электрохимических исследований использовали суспензии прокаленного и не прокаленного пигмента  $\text{BiVO}_4$  с концентрацией 1; 2; 3; 5 г/дм<sup>3</sup> в растворе 3% NaCl. Образцы углеродистой стали подвергали предварительному травлению в растворе 5–10%-ной серной кислоты, зашкуривали и обезжиривали ацетоном. Затем изолировали поверхность, не участвующую в исследовании. С увеличением концентрации пигмента  $\text{BiVO}_4$  до 5 г/дм<sup>3</sup> в 3% растворе NaCl анодные и катодные поляризационные кривые существенно сдвигаются в область меньших токов по сравнению с поведением стали в растворе 3% NaCl (рисунок 2а). Дополнительное прокаливание пигмента  $\text{BiVO}_4$  позволяет уменьшить коррозионные токи стали 08кп еще в большей степени (рисунок 2б, таблица 1). Анодные токи в суспензиях, содержащих прокаленный пигмент, ниже (рисунок 2б), что объясняется, по видимому, его более высокой адсорбционной способностью, что приводит к большей пассивации поверхности стального электрода.

В таблице 1 представлены токи коррозии стали 08кп и значения pH растворов суспензий в зависимости от концентрации пигмента и условий его синтеза. С увеличением концентрации ортованадата висмута с 1 до 5 г/дм<sup>3</sup> в 3% NaCl плотность тока коррозии стали 08кп снижается с 2,512 до 0,794 для  $\text{BiVO}_4$  не прокаленного и до 0,0318 мА/см<sup>2</sup> для  $\text{BiVO}_4$  прокаленного (таблица 1). Значение pH водной суспензии прокаленного  $\text{BiVO}_4$  находится в интервале 6–7,95, что обеспечивает устойчивость стальной подложки, находящейся в контакте с пигментом.

**Таблица 1 – Токи коррозии стали 08кп и значения pH растворов суспензий в зависимости от концентрации пигмента и условий его синтеза**

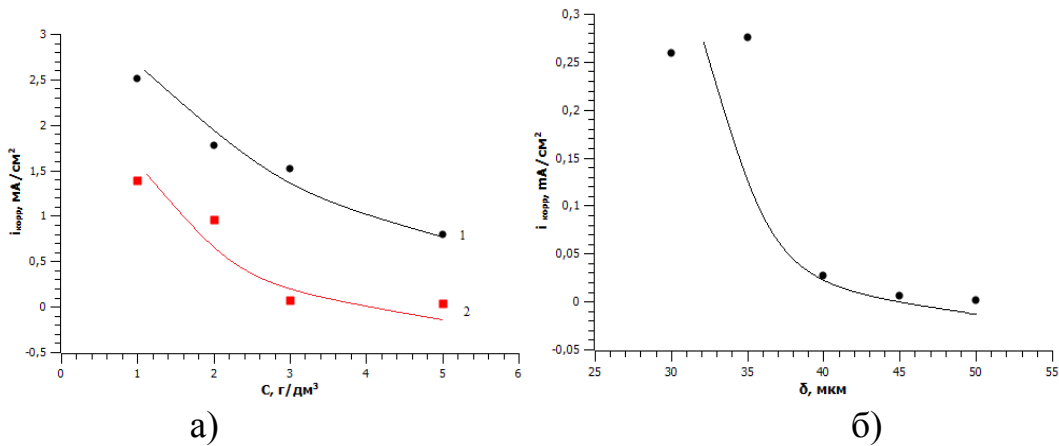
Раствор	Концентрация пигмента в 3% NaCl, г/дм <sup>3</sup>	Значение pH		$i_{\text{корр.}}$ , мА/см <sup>2</sup>
		начальное	конечное	
3% NaCl	-	6,36	7,02	2,512
3% NaCl+ не прокаленный $\text{BiVO}_4$	1	5,69	6,08	2,512
	2	5,89	6,04	1,778
	3	5,32	6,44	1,513
	5	4,77	6,45	0,794
3% NaCl+ прокаленный $\text{BiVO}_4$	1	5,63	6,89	1,393
	2	6,2	7,99	0,9549
	3	6,39	6,97	0,0687
	5	7,36	7,95	0,0318

Зависимость тока коррозии от концентрации и от условий синтеза пигмента представлена на рисунке 3. При нанесении ЛКП с прокаленным пигментом  $\text{BiVO}_4$  скорость коррозии углеродистой стали 08кп в 3% NaCl уменьшается в 2,7 с толщиной покрытия 30 мкм и в 200 раз с толщиной покрытия 50 мкм (рисунок 3б).



1, 1'–0; 2, 2' – 2; 3, 3' – 3; 4, 4'– 5 г/дм<sup>3</sup>;  
 а) – прокаленный пигмент  $\text{BiVO}_4$  в при концентрациях; б) 1, 1'– в 3% NaCl; 2, 2' – не прокаленного пигмента  $\text{BiVO}_4$  и 3, 3' – прокаленного пигмента  $\text{BiVO}_4$  при концентрации 5 г/дм<sup>3</sup>

**Рисунок 2 – Поляризационные кривые стали 08кп при температуре 22°C в растворе суспензии пигмента в 3% NaCl:**



1, 1' – не прокаленного; 2, 2' – прокаленного;  
**Рисунок 3 а) – Зависимость плотности тока коррозии стали 08кп от концентрации в растворе суспензии пигмента  $\text{BiVO}_4$ ; б) – Зависимость плотности тока коррозии в системе сталь - ЛКП с прокаленным пигментом  $\text{BiVO}_4$  от толщины покрытия**

Таким образом, полученные данные свидетельствует о пассивирующем действии ортованадата висмута по отношению к стальной подложке. Проведенные исследования показывают возможность замены традиционных хромсодержащих антикоррозионных пигментов на менее токсичный ортованадат висмута в рецептурах лакокрасочных материалов.

УДК 540.120

Студ. А.А. Сохор, студ. А.В. Пянко

Науч. рук. ст. преп. В.В. Жилинский (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ПОЛИРОВКИ ДЕФОРМИРУЕМЫХ СПЛАВОВ АЛЮМИНИЯ В ФОСФОРНОКИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ**

Полирование алюминия и его сплавов механическим методом малоэффективно из-за низкой производительности и качества обработки. Поэтому для достижения заданных параметров микрорельефа и высокой отражательной способности поверхности применяют электрохимическое полирование [1].

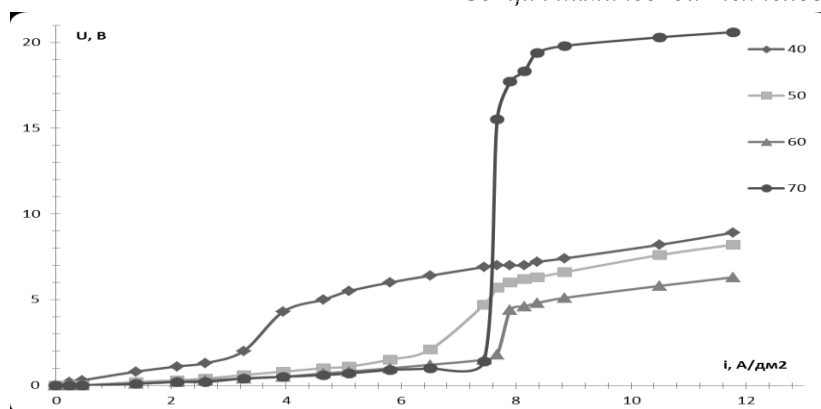
Электрохимическое полирование (электрополирование) сплавов алюминия используется для придания блеска, повышения прочности, коэффициента трения и коррозионной стойкости алюминиевого изделия [1]. Основным преимуществом электрополирования сплавов алюминия перед их механическим полированием является малая себестоимость, высокая производительность. Вместе с тем использование экологически опасных хромсодержащих электролитов значительно затрудняет практическое применение технологии на малом и среднем производстве.

Особое внимание уделяется электрохимическому полированию сверхчистого алюминия марок А95, А99, который используется в производстве датчиков газов и органических молекул, нанопористых мембран из оксида алюминия. Основным требованием к процессу полирования является прецизионная чистота отполированной поверхности и отсутствия загрязняющих примесей.

В связи с этим целью работы являлось разработка бесхромовых электролитов полирования алюминиевых сплавов. Исследования проводились с использованием электрохимической ячейки, источника тока Б5 78/7. Температура электролитов полирования поддерживалась с точностью 1°C, в диапазоне от 30 до 80°C. В качестве катода использовали титановый сплав ВТ6. Вольтамперные характеристики измеряли в гальваностатическом режиме. Выход по току и съём металла определяли весовым методом. Блеск отполированного покрытия оценивали визуально [1].

В качестве электролитов для электрополирования была выбрана концентрированная фосфорная кислота и фосфорно-сернокислый раствор, содержащий фосфорную кислоту и 20, 40 г/л серной кислоты. Режим электрополировки: рабочая температура – 30 – 90 °С, анодная плотность тока 7 – 15 А/дм<sup>2</sup>, напряжение 4 – 15 В, выдержка 1 – 10 мин.

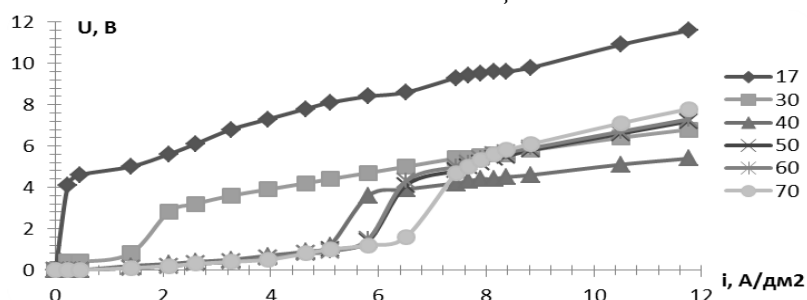
Вольтамперная характеристика процесса электрохимического полирования в концентрированной ортофосфорной кислоте представлена на рисунке 1.



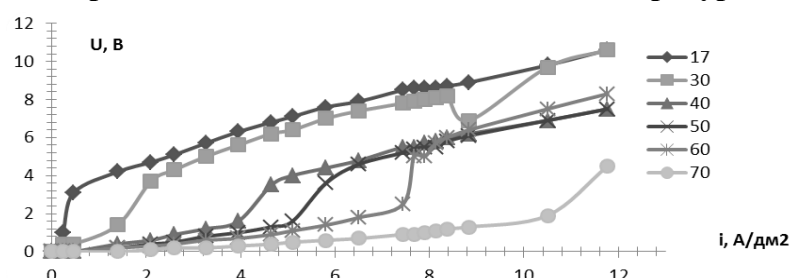
**Рисунок 1 - Вольтамперные характеристики процесса электрополировки в концентрированной фосфорной кислоте зависимости от температуры**

На начальном этапе электрополировки в области плотностей тока от 1 до 4 А/дм<sup>2</sup> происходит активное растворение алюминия, при этом наблюдается только электрохимическое травление. Из рисунка 1 видно, что с увеличением температуры наблюдается рост плотности тока растворения алюминия. При увеличении плотности тока свыше 7 А/дм<sup>2</sup> скорость растворения алюминия уменьшается, на вольтамперной характеристике наблюдается площадка пассивации. Растворение металла в области площадки пассивации происходит в диффузионном режиме. Растворение металла в диффузионном режиме приводит к преимущественному растворению микровыступов и сглаживанию шероховатости поверхности. Наличие анодной пленки на поверхности металла подавляет проявление структурной неоднородности поверхности и различия в скорости растворения различных микроучастков. Эти два фактора и являются причиной полирования металла. Явление «пассивации» для полируемого сплава Д16 наблюдается только при 70 °С, что связано с возможным разложением гидрофосфатов алюминия на нерастворимые фосфаты. Электрополирование сплава Д16 в концентрированной фосфорной кислоте при 70 °С протекает с выходом по току 63%, при съеме металла 3 мкм. При меньших температурах электрополирования явление «пассивации» при анодном растворении алюминия в фосфорной кислоте не наблюдается.

Для увеличения скорости процесса в электролит вводилась серная кислота в количествах 20 г/л и 40 г/л. Полученные данные представлены на рисунках 2 и 3. Из экспериментальных данных (рисунки 2, 3) следует, что эффект полирования достигается при плотности тока в пределах 7–8 А/дм<sup>2</sup>. Область электрохимического полирования расширяется и наблюдается на вольтамперных характеристиках при 30 – 60 °С. Выход по току процесса электрорастворения алюминия составил 69-74%, съем металла составил 2,4-2,8 мкм до появления блеска.



**Рисунок 2 - Вольтамперные характеристики процесса электрополировки в концентрированной фосфорной кислоте, содержащей 20 г/л серной кислоты, в зависимости от температуры**



**Рисунок 3 - Вольтамперные характеристики процесса электрополировки в концентрированной фосфорной кислоте, содержащей 40 г/л серной кислоты, в зависимости от температуры**

Таким образом, введение в фосфорнокислый электролит полирования серной кислоты позволяет уменьшить температуру проведения процесса, а также уменьшить съём металла и увеличить выход по току металла. Исследованы составы фосфоно-серноокислых растворов электрохимического полирования алюминия могут быть использованы для подготовки поверхности сверхчистого алюминия при производстве сенсоров газов, органических веществ и ферментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Грилихес, С. Я. Электрохимическое и химическое полирование / С. Я. Грилихес. – Л.: Машиностроение, 1987. – 232 с.

УДК 621.793.3:669.248.8

Студ. В.В. Парчинская

Науч. рук.: мл. науч. сотр. Е.В. Михедова; зав. кафедрой А.А. Черник  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ЦИТРАТНО-АММОНИЙНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Электролитические никелевые покрытия используются в различных областях промышленности в качестве функциональных и декоративных.



На отечественных производствах наибольшее распространение получил электролит Уоттса, позволяющий получать блестящие никелевые осадки при температурах порядка 50–60°C. Однако, в последнее время жесткие экономические и экологические условия, предъявляемые к производству, ставят задачи по разработке и эксплуатации электролитов никелирования не требующих подогрева. Холодное никелирование имеет ряд преимуществ: способствует уменьшению энергетических затрат, предотвращает интенсивное испарение воды из ванны и потому исключает необходимость в постоянной корректировке электролита; исключает дополнительное время на разогрев ванны до рабочей температуры; исключает необходимость контроля постоянной температуры электролита.

Одним из перспективных способов решения задачи интенсификации процесса электроосаждения никеля при сохранении качества покрытий является замена в электролитах никелирования борной кислоты на более эффективные буферирующие вещества, такую роль могут выполнять слабые карбоновые кислоты.

В связи с этим является актуальным проведение исследований по разработке электролитов, не содержащих в своем составе ортоборную кислоту, для процессов низкотемпературного электрохимического осаждения никеля.

Поляризационные измерения проводились в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки потенциала 5 мВ/с. В качестве вспомогательного электрода использовали никелевую пластину. Поляризационные измерения проводили на потенциостате-гальваностате IPC-Pro M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод. Все представленные потенциалы пересчитаны в шкалу стандартного водородного электрода. Диапазон плотностей тока, при которых получают качественные покрытия, определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см<sup>3</sup>. Буферную емкость электролитов определяли методом потенциометрического титрования 2 М раствором NaOH.

В таблице 1 представлены составы исследуемых электролитов.

**Таблица 1 – Составы исследуемых электролитов**

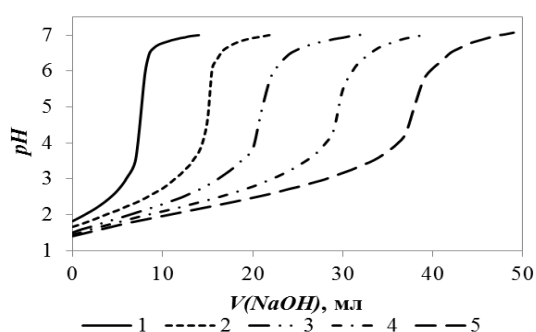
№ эл-та \ Г/л	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NiSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	220	220	220	220	220	110	110	110	110
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	40	40	40	40	40	20	20	20	20
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cit	11,3	22,6	33,9	45,2	56,5	33,9	45,2	56,5	67,8

На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического титрования электролитов №1–5 (таблица 1).

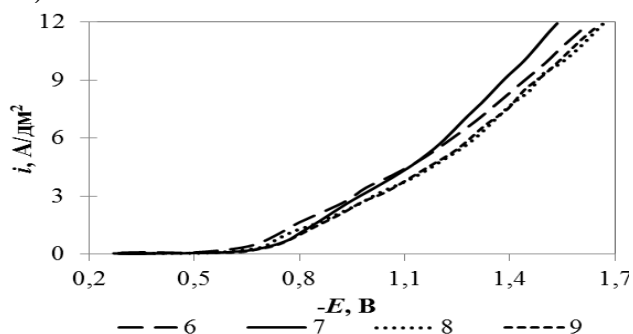
Увеличение концентрации двухзамещенного цитрата аммония в электролите приводит к значительному увеличению буферной емкости и расширению рабочего диапазона рН.

По результатам экспресс-анализа в ячейке Хулла видно, что при увеличении концентрации двухзамещенного цитрата аммония осаждаются более гладкие и блестящие покрытия, однако при больших значениях плотности тока покрытия становятся более напряженными.

Наилучшие результаты по буферной емкости и качеству никелевых осадков были получены из электролита №5. Однако из-за высокой концентрации солей в электролите происходила кристаллизация солей никеля. Поэтому с целью предотвращения кристаллизации концентрации сульфата и хлорида никеля в растворе были уменьшены в два раза (составы №6–9, таблица 1).

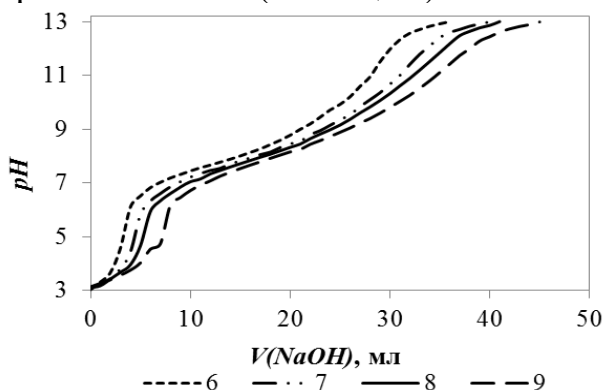


**Рисунок 1 – Зависимость значения рН электролита от объема титранта**



**Рисунок 3 – Катодные поляризационные кривые стального образца в исследуемых электролитах (таблица 1)**

Как видно из рисунка 3 при увеличении концентрации двухзамещенного цитрата аммония в электролите никелирования поляризационные кривые смещаются в более электроотрицательную сторону, так как в растворе образуются цитратные и аммонийные комплексы никеля, что требует больших затрат электроэнергии для их восстановления. На рисунке 4 представлены кривые потенциометрического титрования электролитов №6–9 (таблица 1).



**Рисунок 4 – Зависимость значения рН электролита от объема титранта**

Снижение концентрации сульфата и хлорида никеля приводит к значительному увеличению буферной емкости электролита и отсутствию гидроксообразования. Зависимости в электролитах №7,8 и 9 отличаются незначительно и имеют одинаковый диапазон рабочих значений pH (6,8—8,8).

Результаты анализа в ячейке Хулла показали, что гладкие мелкокристаллические и пластичные осадки получаются в электролитах №7,8 и 9 при плотностях тока 0,4–5,1 А/дм<sup>2</sup>. Однако так как поляризационные кривые и кривые потенциометрического титрования в этих электролитах отличаются незначительно, то целесообразнее использовать для электроосаждения никеля электролит №7.

Таким образом, по результатам исследований был оптимизирован состав низкотемпературного цитратно-аммонийного электролита никелирования с пониженным содержанием солей никеля. Установлены диапазон рабочих плотностей тока, позволяющий получать гладкие пластичные осадки никеля, который составил 0,4–5,1 А/дм<sup>2</sup>, и диапазон рабочих значений pH, который составил 6,8—8,8.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Хейфец В. Л. Электролиз никеля. М.: Металлургия, 1975. С. 104, 122.

УДК 544.654.2:546.74

Студ. О.А. Ходорик

Науч. рук.: мл. науч. сотр. Е.В. Михедова; зав. кафедрой А.А. Черник  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

#### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ МЕДИ ИЗ НИЗКО- КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

Медные покрытия нашли широкое распространение в технике: для придания поверхности определенного вида, а также ряда функциональных свойств – электропроводности, защиты от коррозии и от цементации, азотирования, борирования, других диффузионных процессах, обеспечении адгезии фрикционных композиций со стальной основой дисков сцепления автотракторной техники [1]. Для таких покрытий важными параметрами являются мелкокристаллическая структура полученного осадка, отсутствие пор и хорошая адгезия покрытия с поверхностью изделия.

При погружении железа в простые электролиты меднения в связи с большим различием окислительно-восстановительных потенциалов ( $E_{Cu^{2+}/Cu}^0 = +0,34$  В,  $E_{Fe^{2+}/Fe}^0 = -0,44$  В) наблюдается цементация меди на его поверхности [2]. Химически осажденный слой меди плохо

контактирует с основным металлом, имеет хрупкую и пористую структуру. С целью смещения потенциала меди в более электроотрицательную сторону и, как следствие, предотвращения цементации используются комплексные электролиты меднения. Образованные комплексы должны соответствовать двум основным требованиям: быть прочными и лабильными. В электролитах, основу которых составляют такие комплексы, стадии разрушения комплексного иона должны протекать быстро, чтобы не возникало химического перенапряжения [3].

Данным требованиям соответствуют цианидные комплексы меди. Однако работа с цианистыми электролитами сопряжена с рядом трудностей, прежде всего, потому что цианидные комплексы в кислой среде разлагаются с выделением ядовитого газообразного циановодорода [1].

Несмотря на обилие литературных сведений об электролитах меднения, проблема непосредственного меднения углеродистых сталей не решена. При этом представляются перспективными экологически безопасные цитратные электролиты, обладающие относительно высокой рассеивающей способностью, позволяющие получать качественные мелкокристаллические покрытия, хорошо сцепленные с основой. Цитрат-ионы связывают медь в прочные лабильные комплексы и позволяют таким образом исключить контактное осаждение меди на поверхности черных металлов [4].

Целью исследования являлась оптимизация состава низкоконцентрированного цитратного электролита для процесса электроосаждения меди на черные металлы.

Диапазон плотностей тока, при которых получают качественные покрытия, определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом 250 см<sup>3</sup>. Буферную емкость электролитов определяли методом потенциометрического титрования 2 М раствором NaOH. Токи контактного обмена определили гравиметрическим методом.

Составы исследуемых электролитов представлены в таблице 1.

**Таблица 1 – Составы исследуемых электролитов**

№ эл-та моль/л	1	2	3	4	5	6	7	8	9
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
H <sub>3</sub> Cit·H <sub>2</sub> O	0,125	0,25	0,375	0,5	0,25	0,25	0,25	0,25	0,3
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,88	0,88	0,88	0,88	0	0,25	0,5	0,75	0,88

На рисунке 1 представлены кривые потенциометрического титрования. Значительное влияние на ход кривых потенциометрического титрования оказывает увеличение концентрации лимонной кислоты в электролите до 0,25 моль/л. Это можно объяснить преиму-

ществующим образованием в растворе комплексных соединений  $\text{Cu}[(\text{OH})(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)]^{2-}$ , так как соотношение в растворе ионов меди и цитрат ионов ( $\text{Cu}^{2+} : \text{H}_3\text{Cit}$ ) равно 1 : 1. Согласно литературным данным при значениях pH 7,0—11,5 основной формой существования меди являются именно эти комплексные соединения.

Так как увеличение концентрации лимонной кислоты в электролите более 0,25 моль/л не оказывает существенное значение на ход кривых потенциометрического титрования и диапазон рабочих значений pH для дальнейших исследований был выбран состав электролита №2. Далее изучалось влияние концентрации сульфата аммония на кривые потенциометрического титрования (рисунок 2) в электролитах №2,5,6,7 и 8.

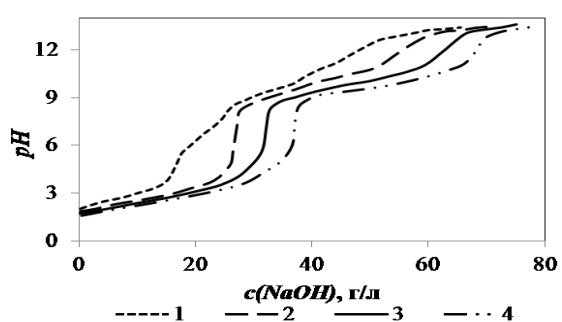


Рисунок 1 – Зависимость pH электролитов от концентрации NaOH (составы электролитов соответствуют таблице 1)

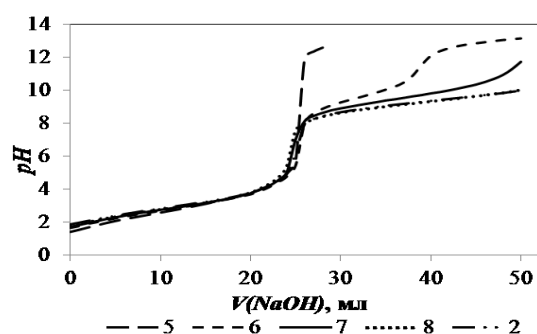


Рисунок 2 – Зависимость pH электролитов от объема титранта

Увеличение концентрации сульфата аммония в электролите оказывает влияние на кривые потенциометрического титрования при значениях pH больше 8,0. Это связано со смещением химического равновесия реакции диссоциации гидроксида аммония в сторону образования аммиака. Кривые в электролитах №8 и №2 полностью совпадают, что позволяет сделать вывод о том, что концентрацию аммиака в электролите нецелесообразно увеличивать более 0,75 моль/л. Из рисунка 2 были определены оптимальные значения pH электролитов.

Из вышеперечисленных электролитов с выбранными значениями pH провели осаждение в ячейке Хулла. Было установлено, что увеличение концентрации аммиака в электролите приводит к расширению диапазона рабочих плотностей тока и увеличению допустимой плотности тока. В электролитах №8 и №2 результаты практически не отличаются и диапазон плотностей тока, в котором можно получить гладкие блестящие осадки меди составил 0,7—1,4 А/дм<sup>2</sup>. Также при увеличении концентрации сульфата аммония существенно уменьшалась пассивация анода и напряжение на ячейке. Также было установлено, что в электролитах №6,7,8,9 полностью отсутствует контактный

обмен. Не смотря на то, что данные потенциометрического титрования и результаты экспресс-анализа в ячейке Хулла для электролитов №8 и №2 практически не отличались, в электролите №2 пассивация анода и напряжение на ячейке были гораздо меньше, чем в электролите №8. Поэтому для дальнейших исследований был выбран электролит №2, однако его недостатками являлись узкий диапазон рабочих плотностей тока и, хоть и незначительна, но пассивация анодов, которая приводила к увеличению напряжения на ячейке. Для устранения вышеперечисленных недостатков в растворе была увеличена концентрация лимонной кислоты до 0,3 г/л.

Электроосаждение проводилось в электролите №9 при pH= 8,6. Диапазон рабочих плотностей тока при увеличении концентрации лимонной кислоты до 0,3 моль/л значительно расширился и составил 0,7–1,9 А/дм<sup>2</sup>.

Таким образом, в результате оптимизации состава низкоконцентрированного электролита бесподслоного меднения удалось существенно расширить диапазон рабочих плотностей тока, увеличить предельную допустимую плотность тока до 1,9 А/дм<sup>2</sup>, устранить пассивацию анодов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 352 с.

2 Шапник М.С. Комплексы в гальванотехнике. / Соросовский образовательный журнал. – 1996, №9 – С. 64–71.

3 Герасименко, А.А. Повышение адгезии медных электрохимических покрытий на стальной основе. I. Бесцианидные щелочные электролиты / А.А. Герасименко, М.П. Криворучко, В.В. Коржавина // Защита металлов. – 2000. – Т. 36, № 3. – С. 321–324.

4 Electrodeposition of copper in citrate bath and its application in micro-electro-mechanical system / Wu Wei-Gang, Yang Fang-Zu, Luo Ming-Hui et al. // Actaphysica-chimica since. – 2010. – Vol. 26, № 10. – P. 2625–2632.

УДК 544.654.2.546.74

Студ. Э.М. Бацалёва; магистрант В.В. Яскельчик

Науч. рук. проф. И.М. Жарский (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ)

### **КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ МЕДИ ИЗ ЦИТРАТНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ С ДОБАВКОЙ УДА**

Создание композиционных электрохимических покрытий (КЭП) является одним из актуальных направлений функциональной гальва-

нотехники. Принцип получения КЭП основан на том, что вместе с металлами из электролитов-суспензий соосаждаются дисперсные частицы различных размеров и видов. Кинетика образования КЭП включает следующие стадии: доставку частиц к катоду, удерживание их у поверхности катода и наращивание частиц осаждающимся металлом. Варьируя условия электроосаждения, можно обеспечить такой микро-рельеф поверхности, когда на ней удерживаются частицы определенного размера [1].

Включаясь в покрытия, частицы существенно улучшают их эксплуатационные свойства (твердость, износостойкость, коррозионную устойчивость) и придают им новые качества (антифрикционные, магнитные, каталитические). Благодаря этому КЭП находят широкое применение в различных отраслях промышленности, а разработка новых видов композиционных покрытий и изучение их свойств являются важной научно-технической задачей [2].

Для исследования был выбран цитратный электролит меднения состава (г/л):  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  50-150;  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  50-350;  $\text{NaCl}$  2-50; лимонная кислота 30-70;  $\text{NaOH}$  (pH=7,5-8,5); УДА 0,2-2.

В качестве материала электродов для поляризационных измерений использовали: сталь марки сталь 3. В качестве вспомогательного электрода использовали медную пластину марки М0. Поляризационные измерения проводили на потенциостате IPC-Pro M в стандартной трехэлектродной ячейке ЯСЭ-2. Потенциостат-гальваностат работает совместно с персональным компьютером. IPC-Pro M подсоединен к электрохимической ячейке экранированным кабелем: W (Working) – рабочий электрод, R (Reference) – электрод сравнения, C (Counter) – вспомогательный электрод), ЭЯ – электрохимическая ячейка (Э.С. – электрод сравнения; Р.Э. – рабочий электрод; В.Э. – вспомогательный электрод).

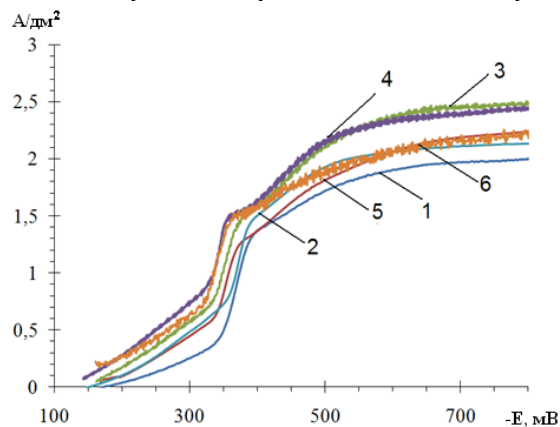
Диапазон плотностей тока, при которых получают качественные покрытия, определяли с помощью угловой ячейки Хулла объемом  $250 \text{ см}^3$ . Пористость покрытий определяли согласно ГОСТ 9.302-88 методом наложения фильтровальной бумаги. Коррозионные исследования по методу контактных токов проводились в 3%-ом растворе  $\text{NaCl}$ .

Для диспергирования образовавшихся конгломератов УДА в растворе электролита применяли ультразвуковое (УЗ) поле. Воздействие УЗ проходило в течении 30 мин. в гальванической ванне с донным расположением излучателя с частотой УЗ колебаний 22 кГц.

Угловая ячейка Хулла позволяет достаточно быстро определить диапазон значений плотностей тока, при которых возможно получить качественные покрытия. Установлено, что без УДА качественные по-

крытия получают при  $i = 1,0 \div 1,7 \text{ А/дм}^2$ . Введение УДА способствует расширению рабочего диапазон в области высоких плотностей тока ( $i = 1,0 \div 3,0 \text{ А/дм}^2$ ), что является важной технологической характеристикой при реализации процесса в производственных условиях.

Поляризационные кривые представлены на рисунке 1.



1 – без УДА; 2 – 0,2 г/л УДА; 3 – 0,5 г/л; 4 – 1,0 г/л; 5 – 1,5 г/л; 6 – 2,0 г/л

**Рисунок 1 – Катодные поляризационные кривые при различных концентрациях УДА**

Из рисунка 1 следует, что при увеличении концентрации УДА наблюдается смещение катодных поляризационных кривых в электроположительную область и как следствие облегчение разряда меди из комплексного электролита. Данное явление можно связать с адсорбцией УДА на поверхности катода, а также с уменьшением поверхностного натяжения при введении nanoалмазов. Возможно до потенциала  $-300 \text{ мВ}$  происходит химическое разрушение комплекса. Можно предположить, что дальнейшее увеличение потенциала в электроотрицательную область происходит благодаря протеканию разряда ионов меди у поверхности стального электрода. При потенциале катодные  $500 \text{ мВ}$  наблюдаются диффузионные ограничения, но благодаря повышению концентрации УДА до  $2 \text{ г/л}$  диффузионные ограничения снижаются и предельный ток увеличивается с  $1,8 \text{ А/дм}^2$  до  $2,4 \text{ А/дм}^2$ . Последнее подтверждено данными ячейки Хуллы. Вышеперечисленные закономерности характерны для диапазона концентраций УДА от  $0,2 \text{ г/л}$  до  $2 \text{ г/л}$ , кроме электролита с содержанием nanoалмаза  $1,5 \text{ г/л}$ . Для данной концентрации поляризационная кривая приближается к электролиту с концентрацией УДА  $0,2 \text{ г/л}$ , что можно связать со смещением равновесия в сторону адсорбции на поверхности УДА, в результате чего происходит расширение и уплотнение двойного электрического слоя и поэтому затрудняется диффузия комплексных ионов меди. При концентрации УДА  $2 \text{ г/л}$  данный эффект менее выражен и понижение предельной плотности тока может быть связано с



высоким количеством УДА в объеме раствора, что приводит к затруднению диффузии ионов в растворе.

Таким образом введение УДА не изменяет кинетики процесса, влияя главным образом на адсорбционные явления и поверхностно-активные свойства, расширяет диапазон рабочих плотностей тока. Наилучшие параметры осаждения достигнуты при концентрации УДА 1 г/л и поэтому можно предположить, что данная концентрация является оптимальной.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Буркат, Г. К. Ультрадисперсные алмазы в гальванотехнике / Г. К. Буркат, В. Ю. Долматов. – СПб.: Специальное конструкторско-технологическое бюро "Технолог" Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета).

2 Долматов, В. Ю. Детонационные наноалмазы. Получение, свойства, применение / В. Ю. Долматов. – СПб.: НПО «Профессионал», 2011, – 536 с.

УДК 674.055:621.934(043.3)

Студ. Д. Д. Горохов, А. С. Волчок, А.О. Макавчик

Научн. рук. ст. преп. В. В. Жилинский (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ)

### **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ НА РЕЖУЩУЮ КРОМКУ НОЖЕЙ ДЛЯ ДЕРЕВООБРАБОТКИ**

Сплавы железа и кобальта наиболее часто используются в промышленности в виде износостойких покрытий на поверхностях режущего инструмента различного назначения. Высокая скорость электрохимического осаждения этих сплавов из водных электролитов, возможность варьирования химического состава и физико-механических свойств, при изменении параметров электроосаждения, выгодно отличается электрохимический метод получения данных сплавов. Одним из направлений использования износостойких покрытий сплавами кобальта является их применение в деревообрабатывающей промышленности. Вместе с тем, доля Со в сплаве Ni-Co и Fe-Ni-Co существенно влияет на физико-механические свойства покрытия, а именно при содержании Со до 50% сплав имеет высокую твердость и термостойкость, что позволяет использовать это покрытие в изготовлении лезвий ножей, так как покрытие износостойкое. На массовую долю Со в сплаве существенно влияет состав электролита и токовый режим осаждения покрытия. Следовательно, выявление взаимосвязи между кинетической электрохимических реакций процесса электроосаждения сплавов

Ni-Co и Fe-Ni-Co и физико-механическими свойствами сплава позволит определить параметры получения износостойких покрытий [1].

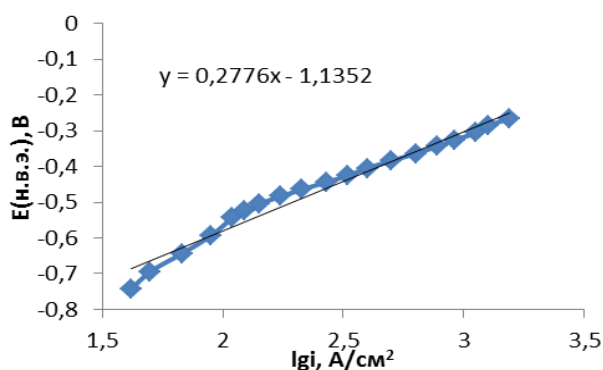
Среди наиболее эффективных способов модификации поверхности стальных и твердосплавных лезвий ножей дереворежущих инструментов является метод конденсации из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности (КИБ) соединений на базе нитридов тугоплавких металлов (Ti, Mo, Zr, Cr), существенно увеличивающий ресурс работы резцов [2].

Поэтому целью данной работы было формирование износостойких гальванических на основе сплавов Ni-Co, Fe-Ni-Co и ионно-плазменных ZrN-покрытий для упрочнения дереворежущего инструмента.

Износостойкие гальванические покрытия осаждали из сульфатных электролитов для нанесения сплавов Fe-Ni-Co и Ni-Co. Покрытия наносились на Ст3 и P16M5. Рабочая температура электролита поддерживалась в пределах от 39 до 41°C.

Вольтамперометрические измерения выполняли в трехэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8 при температуре 40°C относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения, а затем значения пересчитывали в шкалу стандартного водородного электрода.

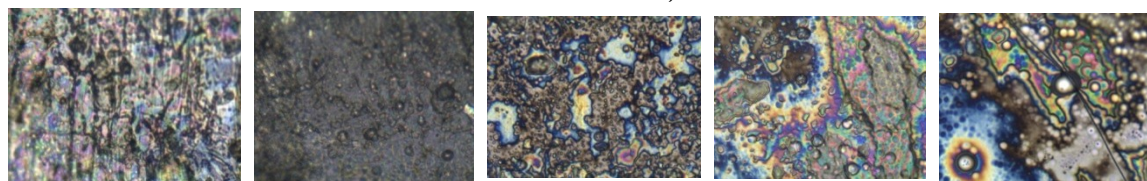
На рисунке 1 представлена поляризационная потенциостатическая кривая, для сульфатного электролита осаждения Fe-Ni-Co, полученная в гальваностатическом режиме.



**Рисунок 1 – Катодная поляризационная кривая в гальваностатическом режиме осаждения сплава**

По значению коэффициента  $b$ , который составляет 277 мВ, можно предположить, что лимитирующая стадия, при осаждении покрытия, является диффузия ионов к поверхности электрода.

На рисунке 2 представлены микрофотографии покрытий сплава Fe-Ni-Co в гальваностатическом режиме осаждения при увеличении 400х.



а) б) в) г) д)  
**Рисунок 2 – Микрофотографии покрытий сплава Fe-Ni-Co в гальваностатическом режиме осаждения при увеличении 400х, полученных при плотностях тока, А/дм<sup>2</sup>: 1 (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г), 5 (д)**

Микротвердость осажденных покрытий измерялась при помощи Микротвердомера AFFRI-MVDM8 с нагрузкой 50 г. Полученные значения микротвердости покрытий сведены в таблицу 1.

**Таблица 1 – Полученные параметры осаждения покрытия Fe-Ni-Co в гальваностатическом режиме осаждения**

$i$ , А/дм <sup>2</sup>	ВТ, %	Микротвердость, HV
1	36,9	295,9
2	52,6	89,0
3	55,6	230,4
4	56,7	247,7
5	81,2	550,7

С увеличением плотности тока, выход по току возрастает от 36,9% до 81,2%, что вероятно связано с включением железа в состав покрытия.

Максимальная микротвердость достигнута для покрытия, полученного при плотности тока равным 5 А/дм<sup>2</sup>. Значение микротвердости достигает 550,7 HV, что близко к микротвердости железных покрытий (600-900 HV).

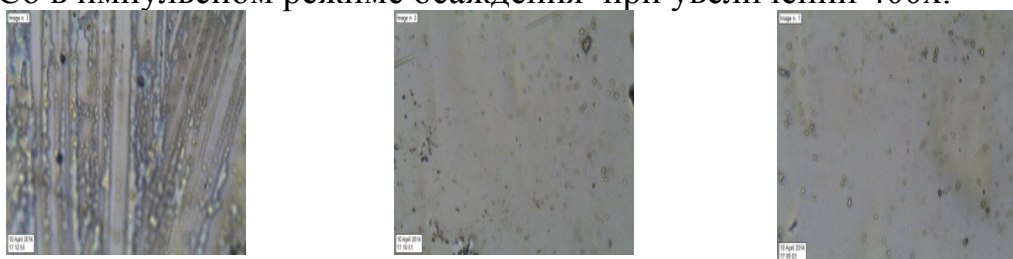
Фазовый состав полученных покрытий исследовался методом рентгеноструктурного анализа при помощи дифрактометра ДРОН-3.0. Вид дифрактограммы полученного Fe-Ni-Co покрытия указывает на наличие твердого раствора внедрения никеля в  $\gamma$ -Fe (гамма-железо) и незначительное присутствие  $\alpha$ -Co (альфа-кобальт) с гексагональной плотноупакованной решеткой.

Другой задачей исследования являлось получение твердых покрытий сплавом Ni-Co. При получении покрытий использовался стандартный сульфатный электролит [3], содержащий смачиватель бутиндиол и сахарин. Покрытия наносили в гальваностатическом и в импульсном токовом режиме при температуре электролита 40°C. Полученные экспериментальные данные представлены в таблице 2. Анализируя данные таблицы можно отметить, что с увеличением скважности импульса микротвердость возрастает, максимальное значение микротвердости достигается при  $i_{\text{имп}}=24$  А/дм<sup>2</sup> и скважности 0,34, что наиболее вероятно связано с большим включением Co в состав электролитического покрытия сплава Ni-Co.

**Таблица 2 – Полученные параметры осаждения покрытия Ni-Co в импульсном режиме осаждения**

№ образца	$i_{\text{имп,2}}$ А/дм <sup>2</sup>	$\tau_{\text{эл-за}}$ мин	Скважность	Толщина, мкм	ВТ, %	Микро- твердость, мкм
1	6	12	0,5	12,5	84,5	442,8
2	12	6	0,5	-	-	437,0
3	24	3	0,5	15,8	89,8	531,7
4	6	12	0,34	13,3	89,8	417,9
5	12	6	0,34	12,8	86,8	382,7
6	24	3	0,34	16,1	-	561,5
7	6	12	0,17	9,4	63,5	386,6
8	12	6	0,17	12,2	83	498,7
9	24	3	0,17	16	-	431,7

На рисунке 3 представлены микрофотографии покрытий сплава Ni-Co в импульсном режиме осаждения при увеличении 400х.



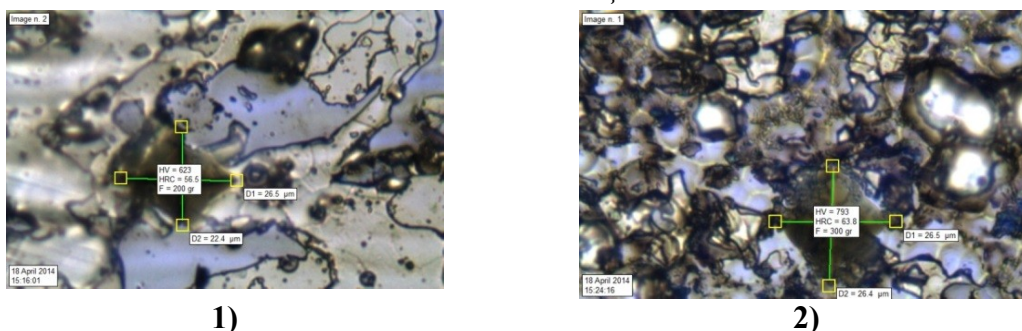
1)  $i=6$  А/дм<sup>2</sup> и  $\tau_{\text{п}}=2 \cdot 10^{-2}$ ; 2)  $i=12$  А/дм<sup>2</sup> и  $\tau_{\text{п}}=2 \cdot 10^{-2}$ ; 3)  $i=24$  А/дм<sup>2</sup> и  $\tau_{\text{п}}=2 \cdot 10^{-2}$

**Рисунок 3 – Микрофотографии покрытий сплава Ni-Co в импульсном режиме осаждения при скважности равной 0,34**

Микрофотографии покрытий, полученных при скважности 0,34 с различными плотностями тока, характеризуются однородным распределением металла по поверхности и блеском. Наиболее гладким является покрытие при  $i=24$  А/дм<sup>2</sup>.

С целью увеличения износостойкости покрытий наносились ионно-плазменные покрытия нитридом циркония. Ионно-плазменные ZrN -покрытия осаждались на поверхность ножей хвостовых фрез на установке ВУ-1Б «Булат» на кафедре деревообрабатывающих станков и инструмента в два этапа: 1) предварительная обработка ионами циркония в вакууме  $10^{-3}$  Па при опорном напряжении 1 кВ; 2) осаждение ионно-плазменных покрытий при силе тока 80 А и опорном напряжении 120 В в атмосфере азота при давлении газа  $10^{-1}$  Па. Толщина ZrN - покрытий не превышала 1 мкм.

Измеренные значения микротвердости двухслойного покрытия ZrN – сплав Ni-Co достигло 763 HV, что более чем в 1,5 раза единиц HV больше, чем исходное Ni-Co покрытие (рис. 4). Значительное увеличение микротвердости наиболее вероятно связано с взаимодействием азота с Ni-Co покрытием и формированием твердых нитридов этих металлов.



- 1) – поверхность ножа, полученная в гальваностатическом режиме осаждения при нанесении нитрид циркония (Микротвердость 623 HV);  
2) – поверхность ножа, полученная в импульсном режиме осаждения при нанесении нитрид циркония (Микротвердость 793 HV)

**Рисунок 4 – Микрофотографии покрытий ZrN - сплав Ni-Co в различных режимах электролиза, при увеличении 400x**

Таким образом, у полученных покрытий Fe-Ni-Co с увеличением плотности тока, выход по току возрастает от 36,9% до 81,2%, что наиболее вероятно указывает на включение железа в состав покрытия. Значение микротвердости достигает 550,7 HV при плотности тока равным 5 А/дм<sup>2</sup>, что близко к микротвердости железных покрытий. Рентгенофазовый анализ покрытий сплава Fe-Ni-Co показал, что покрытие состоит из твердого раствора внедрения никеля в  $\gamma$ -Fe и отдельной фазы  $\alpha$ -Co.

Полученные покрытия сплава Ni-Co обладает микротвердостью до 561,5 HV, а после нанесения на них слоя ZrN составляет до 763 HV. Данные покрытия могут быть использованы для упрочнения лезвий ножей хвостовой фрезы для резания ламинированных древесностружечных плит.

## ЛИТЕРАТУРА

- 1 Сухвало С.В. Структура и свойства магнитных пленок железо-никель-кобальтовых сплавов / С.В. Сухвало. – М. Наука, 1974. – 336 с.
- 2 Гришкевич А.А. Эффективность применения TiN-, ZrN-, Ti-Zr-N- и Ti-покрытий на твердосплавных резцах при обработке ламинированных древесностружечных плит концевыми фрезами / А.А. Гришкевич [и др.] // Труды БГТУ. – 2008. – Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. – Вып. XVI. – С. 52–54.
- 3 Ильюшенко Л.Ф. Электролитически осажденные магнитные пленки / Л.Ф. Ильюшенко. – М. Наука, 1972. – 264 с.

УДК 66.097.3

Студ. Д. С. Харитонов

Науч. рук.: зав. кафедрой И. И. Курило; ассист. Е.В. Крышилович  
(кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ ПЕРЕРАБОТКА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОТХОДОВ**

Ванадий и его соединения широко используются в промышленности для легирования стали, изготовления катализаторов, пигментов, цветных эмалей, глазурей и стекол. Потенциальными источниками вторичного ванадийсодержащего сырья в Республике Беларусь являются отработанные ванадиевые катализаторы сернокислотного производства (ОВК), продукты глубокой переработки нефти (кокс термомоноконтактного крекинга и гудрон), а также твердые продукты сгорания углеводородного сырья на тепловых электростанциях (ТЭС).

В настоящее время для выделения ванадийсодержащих соединений из промышленных отходов применяются гидрометаллургические методы [1], которые основаны на совокупности окислительно-восстановительных реакций. Это связано с различной растворимостью соединений ванадия (IV, V) и возможностью выделения  $V_2O_5$  в результате термогидролиза [1]. Использование для этих целей электрохимических способов позволяет уменьшить расход реагентов, избежать образования экологически опасных побочных газообразных продуктов, организовать замкнутый рецикл «извлечение соединений ванадия — регенерация рабочих растворов».

Целью данной работы является изучение возможности использования электрохимических методов для извлечения ванадийсодержащих компонентов при комплексной переработке ванадийсодержащих промышленных отходов.

Анализ элементного состава ванадийсодержащих промышленных отходов, образующихся на предприятиях Республики Беларусь, показал, что содержание ванадия в них (в пересчете на  $V_2O_5$ ) в среднем составляет: 7–10% в ОВК, и 1,5–15% в шлаках ТЭС, при этом в высокотемпературной зоне котлоагрегатов при сжигании мазута образуются зольные остатки с содержанием ванадия до 20%.

В качестве объекта исследований использовались зольные остатки ТЭС и отработанные ванадиевые катализаторы типа сульфованадат на силикагеле, применяемые при производстве серной кислоты на ОАО «Гродно Азот», содержание ванадия в которых в пересчете на  $V_2O_5$  составляет 4,6 и 7,5% соответственно.

Для электрохимического выделения ванадийсодержащих компонентов из ванадийсодержащих промышленных отходов в качестве фонового электролита использовали 1 М растворы соляной и серной кислот. Электролиз проводили при плотностях тока 1 и 5 А/дм<sup>2</sup> в

двухкамерном электролизере с донным расположением катода (при переработке ОБК) и анода (при переработке зольных остатков шламов ТЭС). Анодное и катодное пространство электролизера были разделены хлориновой диафрагмой. В качестве анода использовали графит, катодом выступала сталь марки Ст3. Ванадийсодержащие отходы помещали в электролизер при соотношении твердой и жидкой фаз 1 : 10: ОБК – в катодное пространство электролизера, шламы ТЭС – в анодное. Электролиз проводили при перемешивании суспензии ванадийсодержащих отходов в течение 0,5–1 ч.

Установлено, что при катодной поляризации находящегося в растворе серной кислоты ОБК при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  на начальном этапе в объеме католита наблюдается возрастание концентрации ванадия (V). Это можно объяснить существенной интенсификацией гидродинамического режима в процессе катодного выделения водорода, а также диффузией ванадат-анионов из прикатодной области. При дальнейшей катодной поляризации наблюдается уменьшение концентрации V (V) в катодной области электролизера, что, возможно, связано с протеканием процессов катодного восстановления соединений V (V) до V (III) и V (IV). Увеличение плотности тока до  $5 \text{ А/дм}^2$  приводит к росту скоростью восстановления V (V) и, как следствие, резкому уменьшению концентрации пятивалентного ванадия в растворе выщелачивания.

Анализ элементного состава твердых остатков ОБК после катодного выщелачивания ванадийсодержащих компонентов проводили методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащенный системой химического микрорентгеноспектрального анализа EDX JED-2201. В ходе исследований установлено, что наибольшая степень выщелачивания достигается при катодной поляризации в сернокислых электролитах при плотности тока  $1\text{--}5 \text{ А/дм}^2$ . Катодная поляризация ОБК в течение 1 часа позволяет увеличить скорость процесса выделения ванадийсодержащих компонентов в 9 раз по сравнению с химическим выщелачиванием. При этом степень извлечения ванадийсодержащих соединений составляет около 95%, общая потеря массы ОБК — более 60% от массы исходной навески. В процессе электрохимической обработки растворов выщелачивания ОБК в прикатодной области формируется осадок, содержащий, согласно данным анализа элементного состава, около 40% ванадия.

При переработке ОБК в анодном пространстве электролизера при плотности тока  $1 \text{ А/дм}^2$  в течение первых 40 минут электролиза концентрация  $\text{V}_2\text{O}_5$  практически не изменялась, что можно объяснить диффузионными затруднениями, низким содержанием соединений ванадия в растворе и сопоставимостью скоростей катодного восстановле-

ния и анодного окисления при этой плотности тока. При дальнейшей анодной поляризации начинают протекать процессы анодного окисления соединений V (III–IV) до V (V), а также химическое окисление этих соединений в анодной области выделяющимся при электролизе кислородом. Это приводит к резкому увеличению содержания пентавалентного ванадия в объеме анолита. При анодной плотности тока 5 А/дм<sup>2</sup> максимальное содержание соединений ванадия(V) в растворе достигается после одного часа анодной поляризации. Дальнейшее увеличение времени электролиза приводит к интенсификации процессов гидролиза и образованию в прианодной области осадка, содержащего, согласно данным анализа элементного состава, около 85 масс.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. В процессе термогидролиза электролитов, окисленных методом электролиза, из растворов выщелачивания извлекается до 95 мас.% V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Установлено, что процесс окислительного выщелачивания ванадийсодержащих шламов ТЭС в солянокислых растворах наиболее оптимально проводить при анодной плотности тока 4 А/дм<sup>2</sup>, что позволяет увеличить степень выделения ванадия до 60%, что на 10–15% больше по сравнению с химическим выщелачиванием в солянокислых окислительных средах. Содержание ванадия в продукте, выделенном из растворов выщелачивания в процессе последующего термогидролиза, в пересчете на V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> составляет около 70% (мас.).

Таким образом, использование электрохимических методов в процессе переработки ванадийсодержащих промышленных отходов позволяет увеличить степень извлечения ванадийсодержащих компонентов и получать соединения ванадия с высоким содержанием V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из рабочих электролитов непосредственно в процессе электролиза. Кроме того, электрохимическая обработка позволяет получать окисленные предгидролизные растворы, обеспечивающие высокую степень выделения V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> из растворов выщелачивания в процессе последующего термогидролиза.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Жуковский, Т.Ф. Ванадиевые ресурсы Украины и технические решения по их переработке / Т. Ф. Жуковский // Химия, технология и применение ванадия: Сборник научных трудов. – М., 2000. – С. 34–35.



УДК 66.097.3

Студ. Ю. А. Егорова

Науч. рук.: зав. кафедрой И. И. Курило; ассист. Е.В. Крышилович  
(кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

## **ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ**

Утилизация и переработка ванадийсодержащих промышленных отходов преследует решение двух основных задач. Во-первых, получение соединений ванадия, пригодных для дальнейшего использования в различных областях промышленности, и расширение сырьевой базы на этот ценный компонент. Во-вторых, снижение негативного воздействия на окружающую среду.

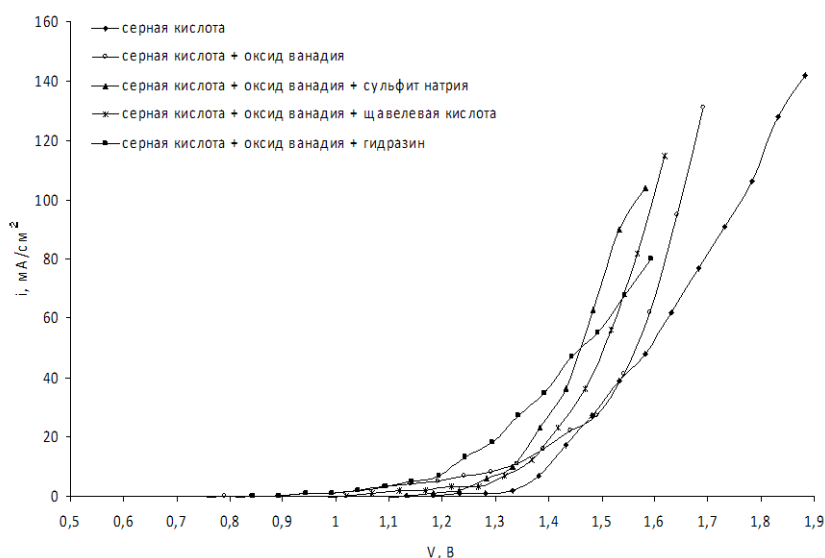
В мировой практике для выделения соединений ванадия из промышленных отходов используются, главным образом, гидрометаллургические и пирометаллургические методы [1]. Основным недостатком пирометаллургических методов является использование высоких температур, что приводит к перерасходу энергоресурсов, а также образованию опасных газообразных продуктов. Более перспективны гидрометаллургические способы, сущность которых состоит в обработке ванадийсодержащих отходов водными растворами кислот, щелочей, солей с последующей обработкой растворов выщелачивания различными химическими и физико-химическими методами с целью выделения ванадийсодержащих компонентов. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, организовать практически безотходный рецикл «выщелачивание – регенерация рабочих растворов». Так как ванадий характеризуется большим разнообразием валентных форм, которые существенно отличаются по своей растворимости в воде и устойчивости в водных растворах электролитов, для более полного выделения ванадийсодержащих компонентов из промышленных отходов целесообразно использовать гидрометаллургические методы, включающие окислительно-восстановительные процессы, в том числе и электрохимические. Применение электрохимических методов для этих целей позволит исключить дополнительный расход реагентов по сравнению с химическими методами, предотвратить образование экологически опасных побочных продуктов, а также извлекать ванадийсодержащие компоненты непосредственно в процессе их выщелачивания из промышленных отходов.

Целью работы является исследование электрохимических свойств систем на основе соединений ванадия в различных степенях окисления в кислых растворах, содержащих восстановители.

В качестве фонового электролита использовали 0,05 М раствор серной кислоты, содержащий 0,2 г/л  $V_2O_5$  (рН = 2,8), в который

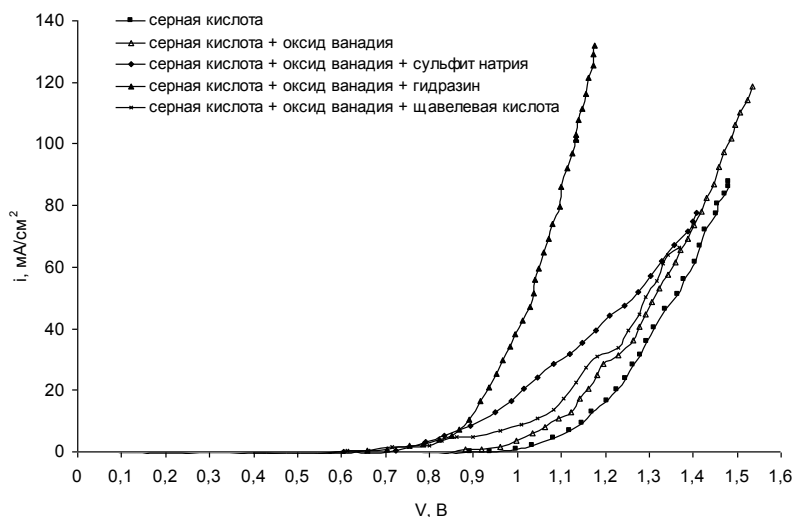
вводили восстановители:  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , в количестве 0,2 г/л. Поляризационные измерения проводили в стандартной трех-электродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым противоэлектродом с помощью потенциостата с помощью гальваностата–потенциостата IPC-ProM. Потенциалы измеряли относительно насыщенного хлорсеребряного электрода сравнения ЭВЛ-1МЗ. В качестве рабочих использовали платиновый и графитовый электроды, площадью 1,0  $\text{cm}^2$ . Циклические вольтамперные (ЦВА) кривые снимали при скорости развертки 50 мВ/с. Температуру поддерживали с помощью термостата марки U2<sup>C</sup> с точностью  $\pm 0,1^\circ\text{C}$ . Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода.

Хроновольтамперометрические исследования показали (рисунки 1, 2), что в растворах серной кислоты процесс анодного окисления воды на графитовом электроде наблюдается при потенциалах положительнее 1,3 В, а на платине – положительнее 1,0 В.



**Рисунок 1 – Потенциостатические анодные поляризационные кривые для графитового электрода (противоэлектрод – платина) в 0,05 М растворе серной кислоты + 0,2 г/л оксида ванадия + 0,2 г/л различных добавок**

При растворении  $\text{V}_2\text{O}_5$  в растворе серной кислоты образуются окрашенные в оранжевый цвет ванадиевые кислоты, которые представляют собой гидратированный в различной степени  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ). Согласно литературным данным [1], при низких значениях рН более вероятно присутствие в растворе иона  $\text{VO}_2^+$  и десятиядерного соединения  $[\text{H}_n\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{(6-n)-}$ , содержание которого возрастает по мере увеличения рН.



**Рисунок 2 – Потенциостатические анодные поляризационные кривые для платинового электрода (противоэлектрод – платина) в 0,05 М растворе серной кислоты + 0,2 г/л оксида ванадия + 0,2 г/л различных добавок**

При анодной поляризации графитового электрода в этих электролитах процесс выделения кислорода протекает при более отрицательных значениях потенциала. При этом наблюдается увеличение угла наклона поляризационной кривой по сравнению с раствором серной кислоты. Возможно, это объясняется адсорбцией соединений ванадия на поверхности графита, что приводит к уменьшению перенапряжения выделения кислорода. Как и при использовании графитового электрода, для платины при введении в раствор  $V_2O_5$  наблюдается смещение анодного потенциала в катодную область на 0,07 В. Однако угол наклона анодной поляризационной кривой для платины остается неизменным. При введении в ванадийсодержащий сернокислый раствор восстановителей наблюдается изменение окраски раствора и смещение бестокового потенциала в катодную область. При этом процессы анодного окисления компонентов раствора начинаются при потенциалах положительнее 1,0 В для графита и 0,7 В для платины.

В ходе исследований установлено, что при введении в фоновый электролит ионов  $SO_3^{2-}$  окраска раствора изменяется до темно-зеленой, что является свидетельством преимущественного образования соединений V(III).

Поляризационные исследования растворов, содержащих  $SO_3^{2-}$  ионы на графитовом и платиновом анодах показали, что в области потенциалов 1,25–1,35 В наблюдается перегиб, соответствующие процессам окисления соединений ванадия (IV) и  $SO_3^{2-}$ .

В присутствии щавелевой кислоты раствор V(V) окрашивается в ярко-голубой цвет, что свидетельствует об образовании соединений V(IV). При этом в растворе образуются устойчивые оксалаток комплексы  $VO(C_2O_4) \cdot 2H_2O$  и  $VO(C_2O_4) \cdot 4H_2O$  [4].

На поляризационных кривых этих растворов наблюдаются перегибы в области потенциалов 1,2–1,3 В, что соответствует окислению  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  до  $\text{CO}_2$ , окислению оксалатных комплексов V(IV) до V(V). Это подтверждается изменением окраски раствора от голубой до желтой при длительной анодной поляризации при указанных потенциалах.

При введении солей гидразония в фоновый электролит наблюдается процесс активного окисления ионов  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ , сопровождающийся выделением  $\text{N}_2$ .

Изменение окраски фонового электролита до фиолетовой позволяют утверждать, что высокая восстановительная способность гидразина приводит к образованию в растворах соединений V(II).

Перегибы на анодной поляризационной кривой в свежеприготовленных растворах, содержащих соли гидразония, наблюдаются при потенциалах 1–1,3 В и 1,5 В, и соответствуют процессам окисления соединений  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ , а также протеканию процесса окисления гидразина.

Для определения термодинамической устойчивости ванадийсодержащих компонентов в кислых растворах выщелачивания на основании данных соответствующих полуреакций были рассчитаны значения констант равновесия реакций ДПП и РПП для равновесных систем на основе соединений ванадия в кислых деаэрированных электролитах (таблица).

Установлено, что в системах  $\text{V}^{2+}-\text{V}^{3+}-\text{VO}^{2+}$  и  $\text{V}^{2+}-\text{V}^{3+}-\text{VO}_2^+$  равновесие смещено в сторону образования  $\text{V}^{3+}$ . При смешивании растворов  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{VO}_2^+$  в качестве промежуточного продукта образуется полиядерный ион  $\text{VOV}^{4+}$ , окрашивающий раствор в коричневый цвет, который постепенно переходит в  $\text{V}^{3+}$ , имеющий голубую окраску. Об устойчивости трехвалентного состояния ванадия свидетельствуют достаточно высокие значения  $K_{\text{РПП}}$ .

**Таблица – Константы равновесия реакций ДПП и РПП ионизированных форм ванадия в кислых электролитах при 25°C**

Электрохимическая система	$K_{\text{ДПП}}$	$K_{\text{РПП}}$
$\text{V}^{2+} \leftrightarrow \text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{VO}_2^+ + \text{e}^-$	$4,76 \cdot 10^{-32}$	$2,1 \cdot 10^{31}$
$\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{VO}^{2+} \leftrightarrow \text{VO}_2^+$	$9,59 \cdot 10^{-2}$	10,42
$\text{V}^{3+} \leftrightarrow \text{VO}^{2+} \leftrightarrow \text{HVO}_3$	$2,76 \cdot 10^{-13}$	$3,6 \cdot 10^{12}$
$\text{VO}^+ \leftrightarrow \text{VO}^{2+} \leftrightarrow \text{VO}_4^{3-}$	$9,62 \cdot 10^{-24}$	$1,04 \cdot 10^{23}$

На воздухе растворы V(III) легко окисляются, что приводит к смещению равновесия в равновесной системе  $\text{V}^{2+}-\text{V}^{3+}-\text{VO}^{2+}$  в сторону образования соединений V(IV). Поэтому при анодной поляризации графитового и платинового электродов в растворах, длительно хранившихся на воздухе, анодные пики, соответствующие процессам окисления  $\text{V}^{2+}$  и  $\text{V}^{3+}$ , постепенно сглаживаются. Таким образом, проведенные поляризационные исследования графитового и платинового

анодов в кислых растворах, содержащих соединения ванадия, показали, что наибольшее отличие кинетических характеристик анодного процесса наблюдается при введении в электролиты выщелачивания солей гидразония. Из анализа полученных анодных поляризационных кривых установлено, что наиболее оптимальным диапазоном рабочих потенциалов и плотностей тока для проведения электрохимического окисления соединений ванадия является потенциал от 1,1–1,3 В. Расчет значений констант равновесия процессов диспропорционирования (ДПП) и репропорционирования (РПП) различных ионизированных форм ванадия в кислых показал, что наиболее устойчивой формой являются ионы  $VO^{2+}$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Терликбаева, А.Ж. Разработка научных основ и технологии утилизации ванадиевых катализаторов: автореф. дис. ... д-ра тех. наук: 05.17.01 – Технология неорганических веществ / А.Ж. Терликбаева. – Алматы, 2007. – 35 с.

2 Козин Л.Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов. – Киев: Навук. думка, 1989. – 464 с.

3 Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учеб. для хим.-технол. спец. вузов / Л.И. Антропов. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.

4 Музгин, В.Н. Аналитическая химия ванадия / В.Н. Музгин, Л.Б. Хамзина. – М.: Наука, 1981. – 180 с.

УДК 621.357

Студ. А. А. Ярошук

Науч. рук. доц. зав. кафедрой И.И. Курило  
(кафедра общей и неорганической химии, БГТУ)

#### **СИНТЕЗ И СОЙСТВА ПИГМЕНТОВ НА ОСНОВЕ СМЕШАННЫХ ОРТОВАНАДАТОВ ВИСМУТА И ЖЕЛЕЗА(III)**

В связи с современными экологическими требованиями приоритетным направлением в лакокрасочной промышленности является производство нетоксичных антикоррозионных пигментов, способных заменить свинецсодержащие и хроматные пигменты. В нашей стране в качестве желтых пигментов используют пигменты на основе оксидов, хроматов, сульфатов и молибдатов свинца.

Альтернативой этим пигментам может служить гораздо менее токсичный ортованадат висмута.

Ортованадаты находят самое широкое применение в различных областях промышленности. Их используют как протраву при крашении тканей, для фиксации анилина на шёлке, в качестве катализаторов (например, ванадат железа – компонент катализатора окисления спи-

ров в альдегиды), они входят в состав стёкол и глазурей [1]. За счёт своей низкой растворимости в воде и в щелочных растворах ортованадат висмута относится к нетоксичным жёлтым пигментам [2]. Данный пигмент является более дорогим продуктом, чем соединения свинца, однако ортованадат висмута имеет значительно более высокую красящую силу и намного более чистый оттенок [2].

Для снижения себестоимости и получения более широкой цветовой гаммы пигментов целесообразно в составе ортованадата висмута проводить полную или частичную замену висмута или ванадия на более дешёвые компоненты.

Целью представленной работы было изучение возможности использования сольвотермического метода [3] для синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа, пригодных для использования в качестве красящих пигментов, а также изучение ингибирующих свойств полученных образцов.

Морфологию и элементный состав синтезированных продуктов изучали методом EDX на сканирующем электронном микроскопе JSM-5610 LV, оснащённом системой химического микроанализа EDX JED-2201 с точностью до 0,5%.

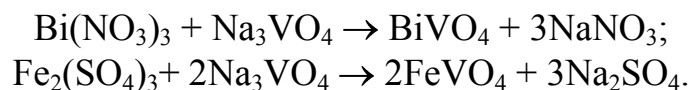
Рентгенографическое исследование фазового состава (РФА) продуктов синтеза выполняли на дифрактометре D8 Advance Bruker AXS (Германия) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. Полученные рентгенограммы обрабатывались с помощью программы EVA, входящей в комплект программного обеспечения дифрактометра DiffractPlus. Фазовый состав определяли с использованием международной базы рентгенографических данных Powder Diffraction file.

Синтез смешанных ванадатов железа и висмута осуществляли сольвотермическим методом с использованием в качестве прекурсоров водных растворов метаванадата натрия, сульфата железа (III) и нитрата висмута.

Для синтеза использовали реактивы  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$  и  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  марки "х. ч.". Нитрат висмута и сульфат железа предварительно растворяли в 1н. растворе азотной кислоты, а затем раствор нитрата висмута приливали к раствору сульфата железа при мольном соотношении компонентов  $n(\text{Bi}) : n(\text{Fe})$  равном 1:0 (образец 1), 3:1 (образец 2), 1:1 (образец 3), 1:3 (образец 4), 0:1 (образец 5).

Метаванадат натрия предварительно растворяли в щелочи при мольном соотношении 1:3, при этом образуется ортованадат натрия.

Для синтеза ортованадатов висмута и железа при постоянном перемешивании к раствору ортованадата натрия добавляли растворы солей висмута и железа. При этом протекают процессы образования ортованадатов по реакциям:



Растворенное состояние исходных веществ обеспечивало равномерное распределение вещества по всему объему раствора, высокую степень его диспергирования и высокую скорость диффузии реагентов, а, следовательно, и возможность протекания реакции с большей скоростью уже при комнатной температуре.

При добавлении незначительных количеств раствора висмута и железа к раствору ортованадата натрия образуется коллоидный раствор от светло-коричневого до темно-коричневого цвета в зависимости от мольного соотношения  $\text{Bi}$  к  $\text{Fe}$ . Первоначально образовавшиеся зародышевые кристаллы малы, так как частицы дисперсной фазы достаточно долго находятся во взвешенном состоянии. При добавлении новых порций осадителя продолжается выделение большого числа мельчайших зародышевых частиц. Выделение вещества из пересыщенного раствора идет преимущественно на поверхности этих зародышевых кристаллов. В результате образуется сравнительно крупнокристаллический осадок.

Для перевода декаванадат-ионов в менее конденсированную форму  $\text{VO}_4^{3-}$  повышали величину pH полученных растворов до 3,5 30%-ным раствором гидроксида натрия. В результате наблюдалось преобразование кристаллического осадка в рыхлую аморфную массу. Введение в полученную суспензию 1н. раствора гидроксида натрия и повышение величины pH до 6 приводит к образованию дополнительной аморфной фазы, которая адсорбируется в виде рыхлого слоя на образовавшемся ранее плотном аморфном осадке. Для понижения степени полидисперсности осадка полученную суспензию кипятили в течение 3 часов.

Установлено, что при увеличении содержания железа окраска образцов изменялась от желтого  $\text{BiVO}_4$  до темно-коричневого  $\text{FeVO}_4$ .

Методом EDX установлено, что мольное соотношение  $\text{Bi} : \text{V}$  в составе синтезированного продукта (образец 1) составляет 0,9, что, возможно, свидетельствует о наличии в нем незначительных количеств примесей  $\text{V}_2\text{O}_5$ , мета- и поливанадатов висмута. При увеличении концентрации сульфата железа в растворе происходит накопление в основном продукте (образцы 2–5) примесных соединений железа.

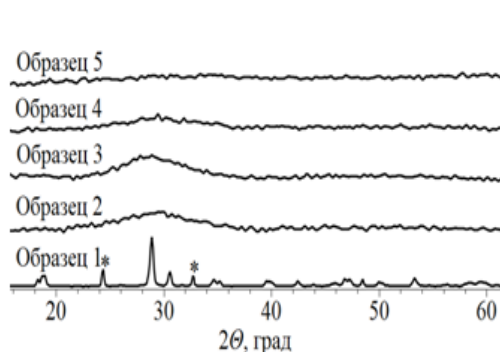
По данным рентгенофазового анализа (рис. 1), в пределах погрешности РФА, образец 1 является кристаллическим, о чем свидетельствует появление на рентгенограммах рефлексов основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite с тетрагональной сингонией [5]. Образец 1 имеет примесную фазу ортованадата висмута модификации Dreyerite, количест-

во которого незначительно. Образцы 2–5 являются рентгеноаморфными.

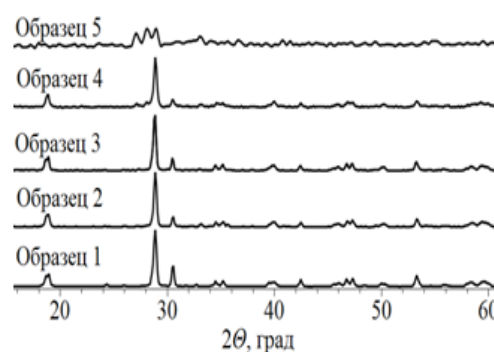
Последующая термообработка сопровождалась протеканием кристаллизационных процессов в порошках (рис. 2), о чем свидетельствует появление рефлексов (для образцов 2–4) основной фазы синтезированного ортованадата висмута [01-075-2481] модификации Clinobisvanite тетрагональной сингонией. После обжига данная примесь ортованадата висмута модификации Dreyerite в образце 1 исчезает и увеличивается содержание основной фазы. Образец 5 после обжига остается рентгеноаморфным, размытые рефлекс соответствуют либо ортованадату железа либо  $\text{Fe}_2\text{V}_4\text{O}_{13}$  моноклинной сингонии.

Согласно данным сканирующей электронной микроскопии элементный состав образцов, полученных до и после термообработки, отличается незначительно.

Анализ электронно-микроскопических исследований показал (рис. 3), что частицы синтезированного  $\text{BiVO}_4$  (образец 1) имеют размеры от 0,1 до 7,0 мкм, а преобладающий (56,91%) размер частиц – от 0,1 до 2,0 мкм. Образцы 2–5 до обжига представляли собой агрегаты неправильной формы с размерами: образец 2 – до 200 мкм; образец 3 – до 50 мкм; образец 4 – до 150 мкм; образец 5 – до 200 мкм.



**Рисунок 1 – Рентгенограммы исходных образцов**

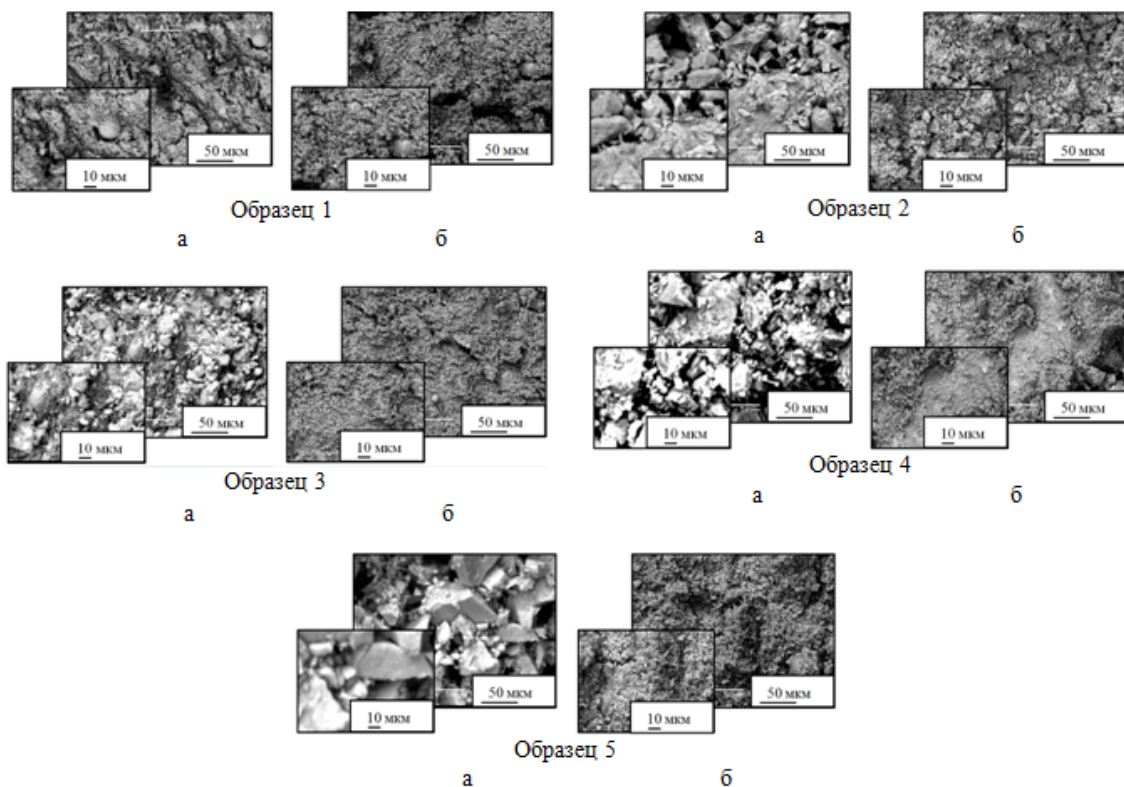


**Рисунок 2 – Рентгенограммы образцов после термообработки**

После термообработки образец 2 представлял собой агрегаты до 20 мкм; 3 и 4 – мелкозернистые порошки с размером частиц до 2 мкм; 5 – мелкозернистый порошок с размером частиц до 5 мкм.

В результате преобладающий размер частиц образцов 1–5 составляет до 10 мкм. Как правило, использование в лакокрасочной промышленности пигментов с такими малыми размерами частиц позволяет существенно улучшить показатели готовой продукции, такие как интенсивность, блеск, укрывистость. Маслосъемность полученных образцов сравнима с маслосъемностью высокоосновных хроматов цинка (30 г/100 г пигмента), что определяет относительно невысокую стоимость лакокрасочного материала на их основе.





**Рисунок 3 – Электронно-микроскопическое изображение образцов, полученных сольвотермическим способом: исходных (а) и после термообработки (б)**

Истинная плотность синтезированных образцов, установленная пикнометрическим методом, составляет  $6,0\text{--}7,5\text{ г/см}^3$ , что сравнимо с оранжевым хроматом свинца  $\text{PbCrO}_4 \cdot \text{PbO}$ .

Таким образом проведенные исследования позволили предложить методику сольвотермического синтеза смешанных ортованадатов висмута и железа с использованием в качестве прекурсоров водных растворов солей. В результате получены порошки от желтого до темно-коричневого цвета с размерно-морфологическими характеристиками, физико-химическими свойствами, которые отвечают требованиям, предъявляемым к пигментам, применяемым в лакокрасочной промышленности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Химическая энциклопедия: в 5 т. Т. 1 / под ред. А. М. Прохорова [и др.]. – М.: Советская энцикл., 1988. – 671 с.

2 Smith, H. M. High Performance Pigments / H. M. Smith. – Wiley-VCH Verlag-GmbH, 2002. – 391 с.

3 Жарский, И.М. Сольвотермический синтез ортованадата висмута и исследование его свойств как пигмента для лакокрасочной промышленности / И.М. Жарский, И.И. Курило, О.В. Осирко // Труды БГТУ. 2013. №3. С. 16–18.

УДК 621.357

Студ. А.И. Ардашникова

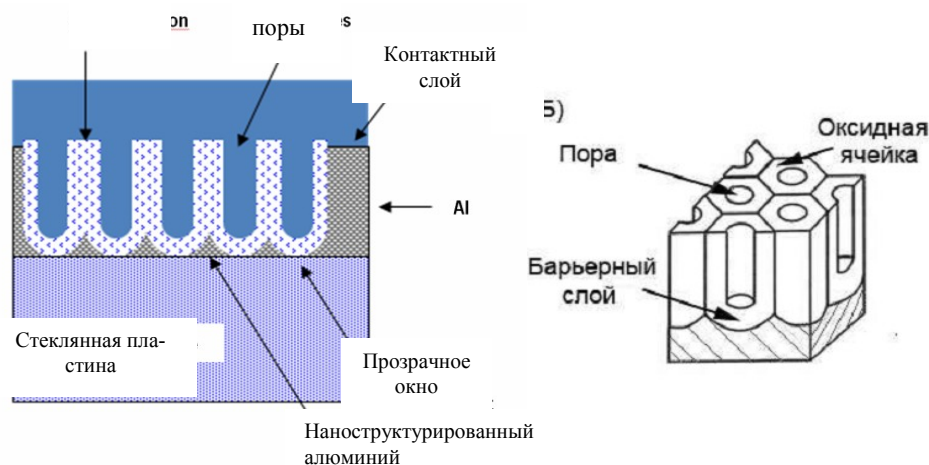
Науч. рук.: доц. Н.В. Богомазова; ст. преп. В.В. Жилинский  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов техники, БГТУ)

## **ИССЛЕДОВАНИЕ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ МЕТОДОВ ФОРМИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩИХ СТРУКТУР В ПРОИЗВОДСТВЕ ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ УСТРОЙСТВ**

Прибор на основе жидкого кристалла впервые появился в 70-х годах XX столетия, но только в последние годы качество изображения, формируемого этими устройствами, достигло уровня, позволяющего конкурировать с экранами на основе ЭЛТ (электронно-лучевой трубки, кинескопа). В начале 2013 г. количество отгруженных жидкокристаллических (ЖК) телевизоров составило 44,8 миллиона устройств, что на 4% больше в сравнении с аналогичным периодом предыдущего года. В последнее время большое внимание на мировом рынке приковано к одному из основных компонентов таких приборов, а именно материалу, который не только проводит электричество, но и прозрачен в видимом диапазоне спектра электромагнитного излучения. Это оксид индия, частично замещенный оловом с целью увеличения электропроводности (ITO). Это связано с тем, что шахты индия могут полностью истощиться к 2020 году, что сделает невозможным производство экранов с ITO. Ведется поиск альтернативных материалов, которые смогли бы заменить оксид индия-олова [4], без ухудшения основных показателей по оптическому пропусканию и электропроводности.

В настоящее время одним из альтернативных электропроводящих материалов для ЖК-устройств рассматривается упорядоченная сетчатая наноразмерная структура на основе алюминия. Такая структура может быть сформирована с использованием технологии самоорганизованного роста пористого анодного  $Al_2O_3$  (рисунок 1). В этом случае в качестве проводящей структуры можно использовать упорядоченную наноразмерную структуру на основе недоокисленного алюминия на стеклянной подложке (рисунок 1). При этом достаточная поверхностная электропроводность металлической структуры, благодаря хорошим проводящим свойствам алюминия. Уровень оптического пропускания такой наноструктуры связан с характером упорядочивания алюминиевых элементов [1]. Наши исследования являлись продолжением работ [2, 3] по изучению особенностей формирования упорядоченной сетчатой структуры алюминия при его электрохимическом окислении в электролитах на основе щавелевой кислоты. Образцами являлись стеклянные подложки с напыленным слоем алюминия 50 нм или 1 мкм. Для всех образцов были проведены эксперимен-

ты по формированию наносетчатого слоя алюминия при температуре 18–20 °С.

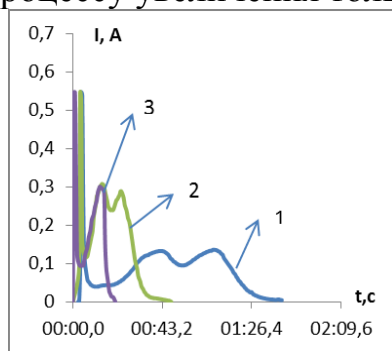


**Рисунок 1 - Структура пористого оксида алюминия**

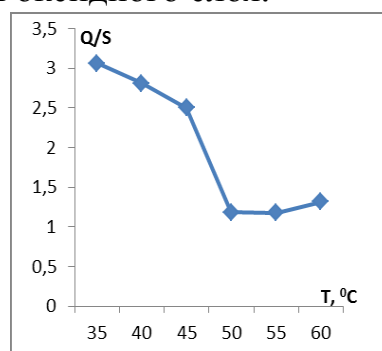
Концентрация щавелевой кислоты в электролите анодирования варьировалась в диапазоне от 0,3 до 1,7 М. Для образцов с толщиной пленки 1 мкм наносетчатые слои алюминия были получены при изменении температуры в интервале от 20 до 60 °С при концентрации щавелевой кислоты 0,3 М. Для всех полученных образцов с полем анодирования 3,8x1,5 см измеряли поверхностное сопротивление двухзондовым методом. Для ряда образцов наносетчатого алюминия на стекле измеряли спектр оптического пропускания в диапазоне длин волн 350-600 нм на спектрофотометре СФ-26.

Для образцов с толщиной алюминиевой пленки 50 нм время сквозного анодирования при температурах 18 – 20 °С составило не более 2 минут. При этом не удалось установить монотонной зависимости влияния концентрации электролита на параметры образующихся при анодировании структур. Для анодированных образцов наблюдалось высокое электросопротивление от 600 до 2000 Ом. Образец, анодированный в 0,6 М электролите, обладал приемлемым сопротивлением 40 Ом. Такие результаты указывают на то, что начальная толщина алюминиевой пленки 50 нм являлась недостаточной для реализации управляемого синтеза электропроводящих алюминиевых наноструктур. При протекании процесса формирования анодного оксида алюминия на пластинах с толщиной Al 1 мкм производилась цифровая регистрация хроноамперограмм с помощью мультиметра АРРА 107. На хроноамперограммах (рисунок 2) во всех случаях при подаче анодного потенциала на образец наблюдалось резкое увеличение силы тока до значений порядка 0,5 А, далее фиксировался спад тока, обусловленный ограничениями электропереноса в результате образования диэлектрического оксида алюминия на поверхности электрода. Стацио-

нарное значение токов устанавливалось на уровне 0,01 А, что соответствует процессу увеличения толщины оксидного слоя.

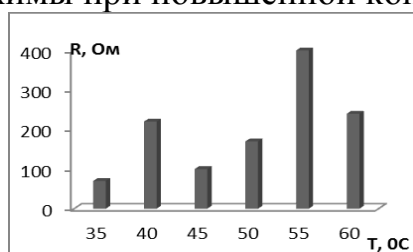


1 - 35<sup>0</sup>С, 2 - 45<sup>0</sup>С, 3 - 50<sup>0</sup>С  
**Рисунок 2 – Хроноамперограмма анодирования при разных температурах**

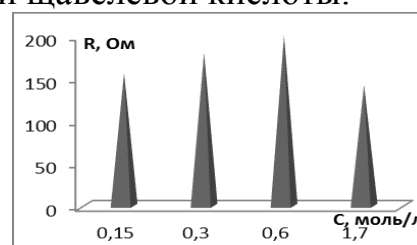


**Рисунок 3 – Зависимость удельного количества электричества потраченного на анодирование алюминия слоя от температуры электролита 0,3 М щавелевой кислоты**

По нашему мнению наличие второго максимума на хроноамперограммах анодирования пленочных алюминиевых образцов может быть связано с интенсификацией процессов разрастания пор в анодном оксиде в условиях достаточно интенсивного локального разогрева истонченного алюминиевого проводника на поверхности стеклянной подложки. На рисунке 3 представлена зависимость, отражающая влияние температуры электролита на количество электричества, пропущенное через образец, которое было рассчитано по площади, заключенной под соответствующими амперограммами. Количество электричества, затраченного на электрохимическое окисление алюминия, уменьшается с увеличением температуры электролита, что наиболее вероятно связано с увеличением скорости химического растворения алюминия в порах оксида. Влияние температуры и концентрации электролита анодирования на величину поверхностного электросопротивления сетчатых алюминиевых структур имело немонотонный характер (рисунок 4). В целом, можно констатировать, что для получения низкоомных образцов более благоприятны низкотемпературные режимы при повышенной концентрации щавелевой кислоты.



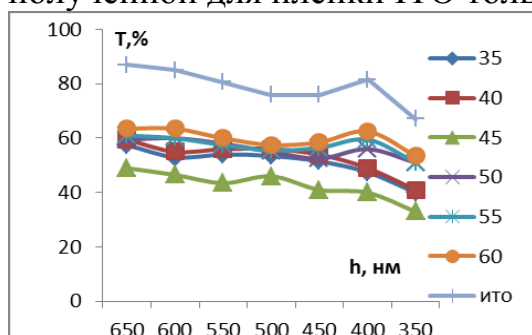
**а**



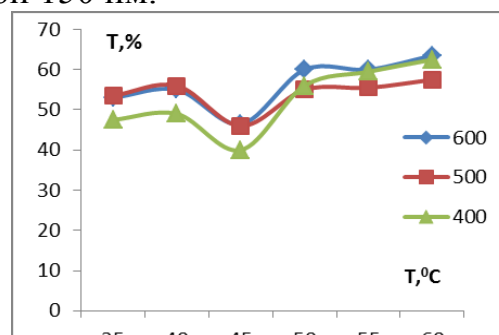
**б**

**Рисунок 4 – Поверхностное электросопротивление алюминиевых структур, полученных при варьировании температуры (а) или концентрации (б) электролита анодирования**

Анализ полученных спектров оптического пропускания (рисунки 5,6) исследования образцов показывает, что характер спектров анодированных алюминиевых пленок не отличается от зависимости, полученной для пленки ИТО толщиной 150 нм.



**Рисунок 5 – Спектр оптического пропускания анодированных алюминиевых пленок**



**Рисунок 6 – Спектр оптического пропускания анодированных алюминиевых пленок в зависимости от температуры**

Во всех случаях при увеличении длины волны излучения наблюдался незначительный рост оптического пропускания. При этом абсолютное значение пропускания в анодированных алюминиевых пленках имело значение в среднем на 20-30% ниже, чем для образца с пленкой ИТО. Установленная граница минимально допустимой величины пропускания на уровне 60% была преодолена при температуре 50 °С.

Таким образом, оптимальным результатом по полученным величинам электросопротивления и прозрачности в условиях изменения температуры можно назвать следующий режим: Т - 50°С; концентрация щавелевой кислоты - 0,3 М; R = 170 Ом, Т = 60% при длине волны 600 нм, время анодирования - 44 минуты. Лучшим результатом в случае изменения концентрации электролита можно назвать образец, полученный в 1,7 М растворе (COOH)<sub>2</sub> при комнатной температуре, для которого электросопротивление составило 142 Ом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Сокол, В. / Электрохимическая алюмооксидная технология производства многокристальных модулей / В.Сокол // Научно-технический журнал «Технологии» – 2010. – №4. – С.18-20.

2 Лукашук, Т.С. / Формирование наноструктурированных анодных оксидов алюминия в щавелевой кислоте/ Т.С. Лукашук, В.И. Ларин, С.В. Пшеничная // Вестник Харьковского национального университета –2010.–№932 – С.112-118.

3 Smirnov, A. Self-organized nanostructured anodic oxides for display applications / A. Smirnov [et al] // Semiconductor Physics, Quantum Electronica and Optoelectronics – 2010. – V.13, №3 – P.305-308

УДК 532.135:531.212

Студ. К. А. Скуратова

Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич (кафедра химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ)

## **ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ $TiO_2 - Al_2O_3$**

Интерес к получению композиционных материалов в системе  $TiO_2-Al_2O_3$  обусловлен тем, что в таком сочетании этот материал обладает рядом достоинств, характерных для оксида алюминия – повышение температур использования катализаторов, расширение диапазона световых волн (для фотокатализа), так и для оксида титана – увеличение удельной поверхности и сорбционного объема, высокой пористости. Это дает большой ряд преимуществ и позволяет использовать композиционный материал данного состава в различных областях: катализе, фотокатализе, в качестве носителя избирательного сорбента.

Важным аспектом при получении данного композита становится разработка универсального способа получения. Одним из наиболее перспективных технологических приемов получения высокодисперсных порошков является золь-гель технология. Главная особенность этого метода – возможность получения ультрадисперсных однородных порошков сложного состава, понижение температуры синтеза, управление морфологией и фазовым составом материала. Перемешивание компонентов происходит на молекулярном уровне.

Актуальным остается определение оптимального соотношения оксидов в композиционном материале, а так же разработка универсального метода получения материала, который бы обладал достаточной воспроизводимостью результатов и имел достоинства перед другими методами и их модификациями.

В связи с этим целью данного исследования являлась разработка метода получения композиционных материалов в системе  $TiO_2-Al_2O_3$  с развитой удельной поверхностью и исследование их физико-химических свойств.

В работе был апробированы две основные методики получения композиционного материала: из титан- и алюминийсодержащих золь и соосаждения. Для получения титансодержащего золя в смесь тетрахлорида титана и изопропилового спирта вводили водный раствор карбоната аммония до  $pH \approx 5$ . Образцы фильтровали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Далее их пептизировали в водном растворе азотной кислоты при молярном отношении  $N/Ti \approx 0,6$ . В качестве алюминийсодержащего компонента использовали этилат алюминия. Вещество смешивали с дистиллированной водой, нагретой до  $80^\circ C$ , и выдерживали в кипящем состоянии

в течение часа. Добавляли азотную кислоту для петизации и получения золя бемита  $AlO(OH)$  и выдержали при кипении в течение 7 часов. Полученные золи смешивали в заданных пропорциях, для сохранения развитой поверхности добавлены структурообразующие компоненты (СОК). Образцы сушили при температуре  $120^{\circ}C$  и прокаливали в электропечи в течение 3 часов при температуре  $600^{\circ}C$ . При данной температуре обеспечивается практически полное удаление остатков органических продуктов реакций, СОК и растворителей.

Вторую методику - совместное осаждение компонентов композиционного материала, применяли в двух вариантах. В качестве титансодержащего компонента также использовали тетрагидроксид титана, смешанный с изопропиловым спиртом. При перемешивании добавляли водный раствор нитрата алюминия и 20 % раствор карбоната аммония до  $pH \approx 5-7$ . По второму варианту методики смесь тетрагидроксида титана, изопропилового спирта и азотнокислого алюминия приливали к 12% раствору  $NH_4OH$ . Полученные по обоим вариантам методики образцы фильтровали и промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на ионы хлора. Заключительные стадии сушки и прокалки были аналогичны первой методике. Как видно из табл.1 все полученные образцы обладают достаточно развитой удельной поверхностью, которая варьирует от 78 до  $239 \text{ м}^2/\text{г}$ , что соответствует уровню дисперсности композиционных материалов, используемым в различных областях катализа. Наибольшей удельной поверхностью обладают образцы, полученные путем совместного осаждения компонентов. Величины поверхностей материалов, полученных двумя различными вариантами метода, являются сопоставимыми. Лучшие результаты показал композит с соотношением  $Ti:Al=75:25$  мол. %, прокаленный при  $600^{\circ}C$  в течение 3 часов, полученный путем совместного осаждения карбонатом аммония.

С целью оценки термических свойств композитов, был проведен термогравиметрический анализ, результаты которого приведены на рисунке 1. Анализ дериватограммы для образца, полученного методом смешения двух золь (рис. 1а), показал наличие при температуре  $272^{\circ}C$  экзотермического эффекта, который вероятнее всего связан с удалением остаточного количества органических продуктов реакции. Эффекты, соответствующие процессу кристаллизации  $TiO_2$ , на дериватограмме не отмечены. Однако по результатам рентгенофазового анализа выявлено, что при температуре  $600^{\circ}C$  происходит начало кристаллизации  $TiO_2$  в форме анатаза с размером кристаллитов, оцененных по формуле Шеррера,  $\approx 5$  нм. На кривой DTG для образца, полученного методом совместно осаждения с использованием карбоната аммония в качестве осадителя (рис. 1б), наблюдаются эндотермические эффекты: при  $108^{\circ}C$ ,  $178^{\circ}C$  и  $256^{\circ}C$ , что связано с удалением фи-

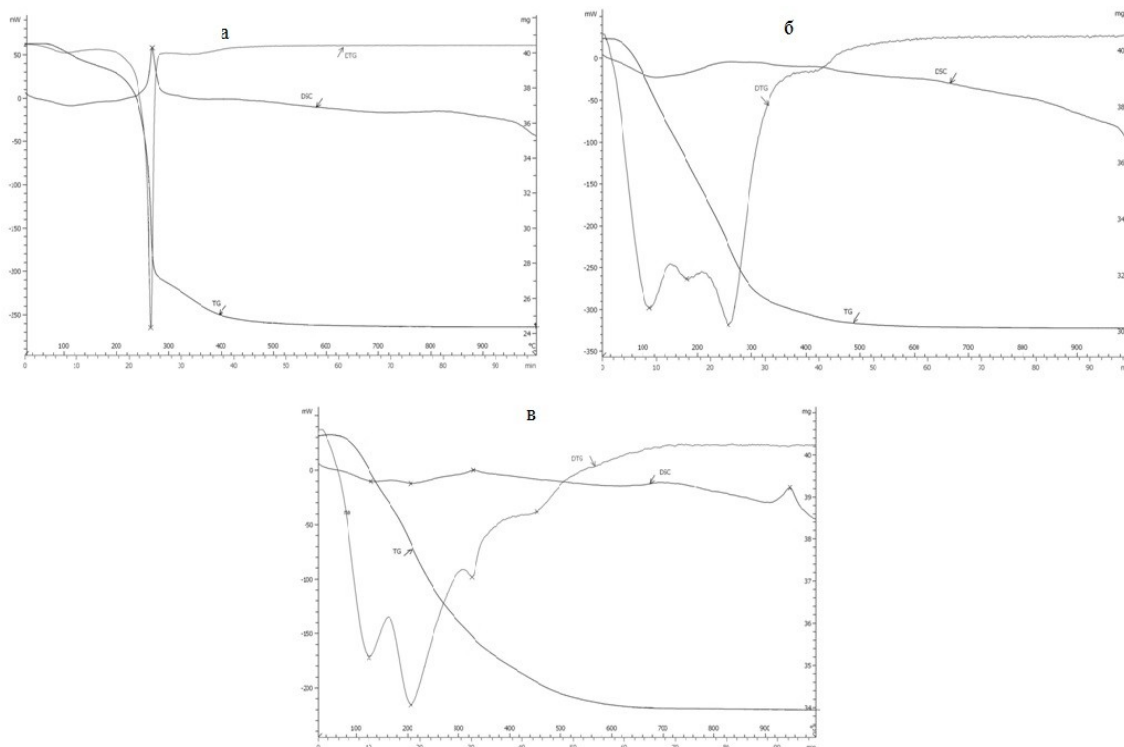
зически связанной и межслоевой воды в образце за счет присутствия  $Al_2O_3$ .

**Таблица 1 – Условия получения и характеристика образцов в системе  $TiO_2-Al_2O_3$**

№ образца	Соотношение компонентов Ti:Al, мол. %	СОК	Условия термообработки	Удельная поверхность, $m^2/g$
<i>Смешение золь</i>				
1	75:25	-	600°C	172
2	75:25	ЦТАБ	600°C	162
3	75:25	ПЭГ	600°C	107
4	75:25	ДДА	600°C	220
5	75:25	Плуроникс	600°C	172
6	75:25	ГМТА	600°C	159
7	75:25	КМЦ	600°C	78
8	50:50	-	600°C	162
9	25:75	-	600°C	182
<i>Совместное осаждение</i>				
Метод №2а (( $NH_4$ ) $_2CO_3$ )				
10	75:25	-	400°C,	236
11	75:25	-	600°C,	239
12	75:25	-	800°C,	127
Метод №2б ( $NH_4OH$ )				
13	75:25	-	600°C,	171
14	50:50	-	600°C	236

Аналогичные эффекты наблюдаются для образца, полученного методом осаждения с использованием в качестве осадителя аммиака (рис. 1в), при температурах 122°C, 205°C, 326°C. Небольшой экзотермический эффект на рисунке 1б при температуре около 440°C обусловлен началом кристаллизации  $TiO_2$ , что подтверждено результатами рентгенофазового анализа образца. Поскольку для индивидуально-го диоксида титана процесс кристаллизации начинается при температурах 300–350°C, температурный интервал начала кристаллизации диоксида титана в образце сдвинут в сторону увеличения температур за счет присутствия достаточно большого количества  $Al_2O_3$ . При температуре 990°C наблюдается дополнительный экзотермический эффект на кривой кристаллизации, что объясняется полиморфным превращением анатаза в рутил. На кривой DSC (рис. 1в) видно, что температурный интервал кристаллизации  $TiO_2$  в образце сдвинут в сторону еще более высоких температур и начинается при температуре около 700°C, что связано с наличием 50 мол. %  $Al_2O_3$  в образце. Заметный экзотермический пик при температуре 940°C обусловлен перекристаллизацией  $TiO_2$  из анатазной модификации в рутильную.





а – композит  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=75:25$  мол. % (смешение золь), б – композит  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=75:25$  мол. % (совместное осаждение,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ), в – композит  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=50:50$  мол. % (совместное осаждение,  $\text{NH}_4\text{OH}$ )

**Рисунок 1 – Дериватограммы композиционных материалов**

По результатам проведенных исследований предпочтение отдается методу совместного осаждения с использованием карбоната аммония в качестве осадителя. В исследованном интервале соотношений компонентов композиционного материала наибольшей величиной удельной поверхности обладает образец  $\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3=75:25$  мол. %.

УДК 532.135:531.212

Студ. С.В. Климович

Науч. рук.: доц. А.Е. Почтенный; проф. А.Н. Мурашкевич  
(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

### **ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЕНОК ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ**

$\text{TiO}_2$  в виде пленок находит все более широкое применение в электронике.  $\text{TiO}_2$  так же, как и ряд других оксидов переходных металлов, рассматривается в качестве материала для изготовления МОП-транзисторов [1]. При адсорбции на поверхности  $\text{TiO}_2$  атомов различных газов изменяется его проводимость, что позволяет создавать газовые сенсоры [2].

Пленки  $\text{TiO}_2$ , применяемые в электронике, получают в основном вакуумными методами, однако в последнее время все больший инте-

рес вызывают более простые и дешевые методы получения пленок  $TiO_2$ . Благодаря своей простоте, низкой стоимости и отсутствию необходимости в сложном оборудовании, сегодня золь-гель технология – незаменимый и перспективный метод получения пленок различного состава. Однако электрофизические свойства пленок  $TiO_2$ , полученных данным методом, изучены недостаточно.

Именно по этой причине целью данного исследования выбрано изучение электрофизических свойств пленок диоксида титана, полученных золь-гель методом.

В рамках данного исследования решались следующие задачи:

- получение пленочных образцов  $TiO_2$  золь-гель методом;
- изучение влияния на электрофизические свойства пленок атмосферного кислорода, материала подложки, температуры термообработки, расположения электродов и способа их нанесения.

Нанесение пленок  $TiO_2$  из пленкообразующей композиции осуществлялось иммерсионным методом. Образцы были получены на подложках из слюды (образцы с маркировкой «С»), а также на подложках из поликора – керамического материала на основе  $Al_2O_3$  (образцы с маркировкой «П»). При изготовлении образцов использовалось два вида электродов. Электроды из контактной пасты СрП-х-37, представляющей собой смесь металлического порошка ( $Ag$ ,  $Ni$ ) и скипидара, наносились непосредственно на поверхность пленки  $TiO_2$  после ее сушки. После нанесения данных электродов, образец подвергался термообработке при температуре  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , в течение 40 минут для удаления скипидара. На поликоровые подложки, перед нанесением пленок, методом термического испарения были нанесены электроды из никеля из которых методом фотолитографии была получена встречно-штыревая система. Таким образом, данные электроды находились под пленкой  $TiO_2$  (образцы 8ПН и 9ПН). Материалы подложек, режимы последующей термообработки и значения удельной поверхностной проводимости образцов при атмосферном давлении и в вакууме приведены в таблице 1. Измерение электрических характеристик образцов проводилось во фторопластовой измерительной ячейке, снабженной двумя прижимными электродами и подогреваемой подложкой. Ячейка помещалась в вакуумную камеру, которая откачивалась вакуумной системой до  $10^{-3}$  Па.

Для проверки омичности контактов, а также для определения величины токов, проходящих через образец, проводилось измерение вольт-амперных характеристик (ВАХ). Измерение ВАХ образцов проводилось при атмосферном давлении и в вакууме для выявления влияния абсорбированных молекул кислорода на электропроводность пленок  $TiO_2$ .

**Таблица 1 - Материалы подложек, режимы термообработки и значения удельной поверхностной проводимости образцов при атмосферном давлении и в вакууме**

Обр.	Материал подложки	Сушка электродов	Дополн. термообр.	Проводимость при атм. давл., См	Проводимость в вакууме, См
1С	слюда	150 °С, 1 ч.	-	$9,59 \cdot 10^{-9}$	$1,31 \cdot 10^{-14}$
2С	слюда		-	$1,34 \cdot 10^{-10}$	$2,37 \cdot 10^{-14}$
3С	слюда		300 °С, 1 ч.	$3,33 \cdot 10^{-12}$	$2,01 \cdot 10^{-14}$
4С	слюда		-	$1,20 \cdot 10^{-09}$	$6,38 \cdot 10^{-15}$
5С	слюда		-	$3,76 \cdot 10^{-09}$	$1,82 \cdot 10^{-15}$
6С	слюда		300 °С, 1 ч., 600 °С, 1 ч	$2,83 \cdot 10^{-15}$	$1,55 \cdot 10^{-14}$
8ПН	поликор	-	-	$8,38 \cdot 10^{-01}$	$8,38 \cdot 10^{-01}$
9ПН	поликор		-	$1,83 \cdot 10^{-05}$	$1,90 \cdot 10^{-05}$
8ПВ	поликор	200 °С, 1 ч.	-	$1,83 \cdot 10^{-05}$	$1,90 \cdot 10^{-05}$
9ПВ	поликор		-	$2,59 \cdot 10^{-05}$	$2,27 \cdot 10^{-05}$

При измерениях температурной зависимости проводимости использовался метод циклической термодесорбции, заключающийся в охлаждении образца в вакууме после его нагревания до определенной температуры, что позволяет измерить температурную зависимость проводимости при неизменной концентрации кислорода в образце.

На образцах с напыленными электродами (рисунок 1) были получены стабильные и воспроизводимые значения токов, а сами ВАХ имели абсолютно линейный характер. Напротив, ВАХ, полученные на образцах с электродами из контактной пасты (рисунок 2) имели отклонения от линейности, а значения тока обладали меньшей стабильностью. Стационарные значения тока устанавливались в течение 1,5 – 2 минут, о чем свидетельствуют полученные на образцах временные зависимости тока протекающего через образцы.

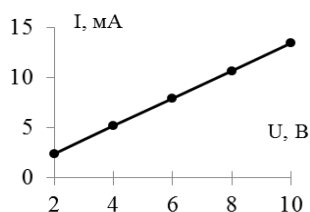


Рисунок 1 – ВАХ образца 9ПН

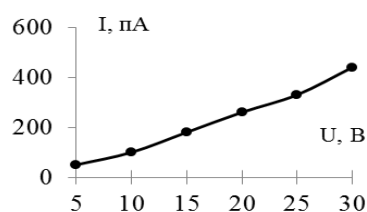


Рисунок 2 – ВАХ образца 2С

Из полученных температурных зависимостей проводимости образцов, изготовленных на поликоровых подложках, видно, что они имеют полупроводниковый характер, так как в координатах  $\ln \sigma - 1/T$  они монотонно убывают. Интересным является тот факт, что проводимость образцов 8ПН и 9ПН, при нагревании, изменяется в пределах 20% в то время как изменение проводимости образцов 8ПВ и 9ПВ достигает 300%.

Сравнивая проводимости образцов, измеренные при атмосферном давлении и в вакууме (таблица 1), можно сделать вывод о значи-

тельном влиянии адсорбированного атмосферного кислорода на проводимость образцов. Также очевидно, что проводимость образцов, прошедших дополнительную термообработку (3С, 6С) при атмосферном давлении приблизительно на два порядка меньше, чем в остальных образцах, а проводимость образцов, изготовленных на поликоробовых подложках намного выше, чем у образцов, изготовленных на слюде, что может объясняться захватом электронов слюдой.

Получить температурные зависимости проводимости образцов, изготовленных на подложках из слюды, не удалось, так как при подаче напряжения на резистивный нагреватель, на котором располагался образец, наблюдалось сильное изменение величины протекающих через образец токов. Основываясь на данном наблюдении, был проведен опыт для проверки предположения о захвате электронов слюдой. Образец был помещен на металлическую пластину, на которую подавался отрицательный потенциал для «вытеснения» захваченных слюдой электронов обратно в пленку  $TiO_2$  (рисунок 3). Таким образом образец представлял собой МДП-структуру, в которой роль металла играла нижняя металлическая пластинка, роль диэлектрика играла слюда, а роль полупроводника – пленка  $TiO_2$ . На электроды образца подавалось постоянное напряжение 10 В и измерялась переходная ВАХ МДП-структуры (рисунок 4). Полученные результаты подтвердили предположение о том, что на проводимость пленок  $TiO_2$ , сформированных на подложках из слюды, можно влиять при помощи приложенного к ним поперечного электрического поля.

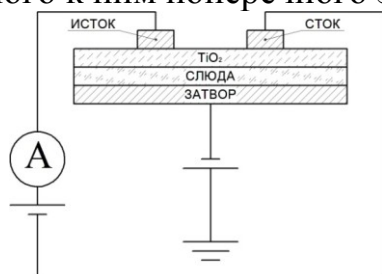


Рисунок 4 – Схема измерения переходной характеристики МДП-структуры, сформированной на основе слюды и  $TiO_2$

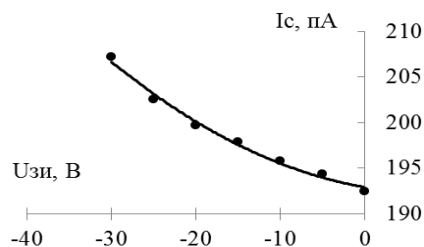


Рисунок 5 – Переходная характеристика МДП-структуры, сформированной на основе слюды и  $TiO_2$

### Выводы

- При выборе метода нанесения электродов на пленки  $TiO_2$ , следует отдавать предпочтение вакуумным методам.
- При использовании пленок  $TiO_2$  в приборах, которые должны непосредственно воспринимать влияние окружающей среды, электроды предпочтительно располагать на поверхности пленки.
- Получена новая МДП-структура на основе слюды и  $TiO_2$ , в которой слюда играет роль активного подзатворного диэлектрика.

Показано, что в указанной структуре ток в пленках  $\text{TiO}_2$  может изменяться в зависимости от поперечного электрического поля. На основе обнаруженного эффекта изготовлен прототип полевого транзистора с активным подзатворным диэлектриком и получена его переходная вольт-амперная характеристика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Гриценко, В.А. Синтез, свойства и применение диэлектриков с высокой диэлектрической проницаемостью в кремниевых приборах. / В. А. Гриценко, [и др.]. – Новосибирск.: Изд-во СОРАН, 2011. – 158 с.

2 Studies on a resistive gas sensor based on sol-gel grown nanocrystalline p- $\text{TiO}_2$  thin film for fast hydrogen detection/ А. Hazra [et. al] // Sensors and Actuators. – 2013. – V. 183. – P. 87 – 95.

УДК 548.55

Студ. Д.А. Михайлюк

Науч. рук.: доц. Н.В. Богомазова (кафедра химии, технологии и электрохимических производств и материалов электронной техники, БГТУ); канд. физ-мат. наук С.Н. Барило (лаборатория физики сверхпроводящих материалов, НПЦ НАН Беларуси по материаловедению)

#### **ОСОБЕННОСТИ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ БЕРИЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА В РАСПЛАВЕ**

Бериллы – это минералы гексагональной сингонии, из подкласса кольцевых силикатов, представляющих собой трехмерную сеть из  $\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Бериллы имеют приближенную химическую формулу  $\text{Be}_2\text{Al}_3\text{Si}_6\text{O}_{18}$ . Наибольший интерес вызывает хромсодержащая разновидность берилла – изумруд. Его кристаллы используются как в ювелирном деле, так и в оптоэлектронике в качестве лазерных матриц. Исследования кристаллов изумруда показало, что он имеет ряд преимуществ, в сравнении с alexandритом, рубином и другими твердотельными матрицами. Широкий спектр поглощения, простирающийся на всю видимую область вплоть до 700 нм, позволяет использовать в качестве источника накачки обычные лампы или диоды [1]. Возможность перестройки в широком диапазоне длин волн (80 нм), высокое сечение лазерного перехода  $1,4 \cdot 10^{20} \text{ см}^2$  и время затухания люминесценции 65 мкс, удовлетворительные механические, теплофизические и радиационные характеристики в сочетании с высокой эффективностью до 64 % делают изумруд перспективным материалом для лазерных матриц [2]. Высказываются предположения о возможности использования в качестве активаторов в берилле ионов  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}$ .

Ограниченное применение кристаллов берилла в качестве лазерных матриц обусловлено сложностью выращивания кристаллов хорошего оптического качества и достаточных размеров. Главное препятствие – невозможность использования классических расплав-

ных методов выращивания монокристаллов, связанное с инконгруэнтностью плавления кристаллов берилла. Использование растворов в расплаве так же затруднено инконгруэнтностью растворения. В частности, обнаружено, что растворение берилла сопровождается выделением легкой высокотемпературной фазы  $\text{SiO}_2$  (тридимита), которая может приводить к неконтролируемому росту монокристаллов из-за спонтанной кристаллизации на ее поверхности. Наиболее эффективный способ выращивания берилла из растворов - гидротермальный метод. Однако гидротермальные бериллы отличаются от раствор-расплавных худшим оптическим качеством из-за неизменного присутствия воды в каналах кристаллической структуры, столбчатой структурой роста, а также большим количеством неконтролируемых примесей. Поэтому для оптического применения бериллов более благоприятно использовать раствор-расплавный метод. Для этого метода на основании ряда исследований в качестве растворителя наилучшими были признаны составы  $(1-x) \text{PbO} - x \text{V}_2\text{O}_5$ , где  $0.3 \leq x \leq 0.7$ .

В данной работе использовался растворитель состава 40%  $\text{PbO} - 60\% \text{V}_2\text{O}_5$ . Данный состав отличается наибольшей растворимостью берилла (до  $\sim 6\%$  при  $T = 1200^\circ\text{C}$ ) и обладает высокой термостабильностью. Для выращивания кристаллов красного берилла, содержащего ионы  $\text{Co}^{2+}$ , использовался растворитель, в состав которого дополнительно вводили оксид кобальта 0,8 (40%  $\text{PbO} - 60\% \text{V}_2\text{O}_5$ ) – 0,2  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , который служил не только хромофором, но и дополнительной растворяющей компонентой. Выращивание проводили в цилиндрических тиглях размером 80x80 мм. В качестве источника основных компонентов кристалла использовали кристаллический природный или синтетический берилл плохого качества. Количество загружаемого берилла составляло 6 % мас.. Тигли заполняли исходной шихтой на 2/3 своего объема.

Используемые в эксперименте затравки были 2-х типов: боковые грани призмы (0001) и пинакоида (1010). Затравки крепили к кристаллодержателю при помощи проволоки (см. рисунок 1,а). В идеальном варианте затравки должны крепиться параллельно друг другу и перпендикулярно поверхности раствора в расплаве, что создает наиболее благоприятные условия роста.



а)



б)

Рисунок 1 – Внешний вид затравок (а) и кристаллов (б) красного берилла

Для выращивания монокристаллов изумруда и красного берилла использовался метод управляемого роста в динамическом режиме. Постоянную степень пересыщения раствора-расплава задавали постепенным снижением температуры по эмпирически подобранному закону (со скоростью, варьирующейся в пределах 0,2–3 °С/сутки). Скорость перемешивания раствора в расплаве была оптимизирована для всех экспериментов и составляла ~ 30 об/мин. Температурный диапазон выращивания кристаллов не превышал области первоначальной кристаллизации изумруда 1170–950 °С. Растворение и гомогенизацию раствора в расплаве проводили при температуре на ~ 50°С выше температуры насыщения расплава в течение 3-5 суток. Рост кристаллов продолжался не более 1 месяца. По окончании эксперимента был измерен массовый выход кристаллов, рассчитана усредненная объемная скорость роста, визуально оценено оптическое качество кристаллов.

Из сравнения результатов экспериментов по выращиванию изумруда и красного берилла (таблица 1) видно, что, несмотря на близкие температурные диапазоны выращивания и общий массовый выход изумруда, кристаллы в первом эксперименте характеризовались большими скоростями роста, чем во втором, что вызвано большей скоростью охлаждения (1,6-2,4 °С/сут) раствора-расплава. Но эти кристаллы имели большее количество видимых дефектов и области прямых захватов флюса.

**Таблица 1 - Результаты экспериментов по выращиванию монокристаллов изумруда (1,2) и красного берилла (3,4).**

Параметры эксперимента	Номер эксперимента			
	1	2	3	4
Температура насыщения раствора-расплава, °С	1127	1160	1083	1051
Диапазон пересыщения, °С	71	50	40	35
Скорость охлаждения, °С/сут	1,6-2,4	0,5-2	0,75-2,5	0,75-2
Длительность процесса, сут	31	50	28,5	28,5
Число затравок, шт	3	5	4	2
Ориентация затравок	<i>т и с</i>	<i>т и а</i>	<i>ти с</i>	<i>т</i>
Общий массовый выход, г	13,12	13,92	7,34	4,82
Скорость роста кристаллов, мм/сут	<i>т</i> – 0,18 <i>с</i> – 0,19	<i>т</i> – 0,1 <i>а</i> – 0,12	<i>т</i> – 0,12 <i>с</i> – 0,16	<i>т</i> – 0,2

На основании нашего эксперимента можно сделать вывод о том, что для получения кристаллов изумруда лучшего оптического качества, необходимо сдвигаться в область больших температур роста 1180 – 1050°С и сканировать эту область при возможно меньших скоростях охлаждения. На начальной стадии роста кристаллы росли более совершенно при скорости охлаждения 0,5°С/сут, поэтому можно предположить, что на качество кристаллов имеет большое влияние не

только качество затравки, но и начальные условия роста кристалла. При медленном пересыщении на начальной стадии роста кристаллов, можно достигнуть практически идеальной застройки растущих граней, почти не содержащих дефектов и захватов. В проведенных экспериментах по выращиванию изумруда кристаллы на затравках *m* типа были лучшего качества, чем на *a* и *c* типа.

Анализируя данные экспериментов по выращиванию монокристаллов красного берилла можно отметить, что средняя скорость роста кристаллов была выше в эксперименте с двумя затравками, чем с четырьмя при практически равных скоростях охлаждения. Но так же важным фактором более высокого массового выхода является то, что температура насыщения в четвертом эксперименте была ниже, чем в третьем, за счет чего было создано большее пересыщение. Скорости охлаждения раствора и длительность процесса в этих двух экспериментах сопоставимы. Это позволяет сделать вывод о том, что для достижения повышенного массового выхода кристалла необходимо увеличивать пересыщение системы пропорционально увеличению площади поверхностей затравок.

На рисунке 1,б представлены кристаллы красного берилла, полученные в четвертом эксперименте. В них наблюдается значительное количество захватов флюса, что вызвано плохим прогревом кристаллодержателя перед началом роста, а также наличием микродефектов в исходной затравке. Качество кристаллов, полученных в обоих экспериментах по выращиванию красного берилла, на данном этапе следует признать недостаточно хорошим для использования в качестве матриц твердотельных лазеров.

Сравнивая эксперименты по выращиванию кристаллов изумруда и кристаллов красного берилла, можно отметить, что скорости роста на затравках одной ориентации сопоставимы. При увеличении количества затравок происходит уменьшение скорости роста затравок всех ориентаций. Доминирующее влияние на скорость роста кристаллов красного берилла оказывает скорость охлаждения раствора-расплава, что наглядно отражено во втором и третьем эксперименте. Для кристаллов красного берилла необходим меньший диапазон пересыщения, что объясняется меньшей температурой насыщения. Температура насыщения раствора для красного берилла в среднем ниже на 50°C и это, возможно, вызвано присутствием дополнительного растворяющего компонента, а именно  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Таким образом, можно заключить, что невысокий коэффициент распределения кобальта в берилле практически не сказывается на скорости роста кристаллов хорошей окраски красного берилла.

Можно отметить, что в условиях кристаллизации из раствора в расплаве по предложенной методике можно получать кристаллы



изумруда, пригодные для применения в оптоэлектронике. При этом необходимо использовать затравки высокого качества и скорость охлаждения в начальный период роста не более  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$  Для получения кристаллов красного берилла необходимо существенно модернизировать “изумрудную методику” выращивания кристаллов. В частности целесообразно использовать в качестве затравок более качественные образцы, а так же апробировать менее жесткие условия пересыщения раствора. Вместе с тем, качество кристаллов обеих разновидностей отвечает требованиям ювелирной промышленности. С целью их дальнейшего совершенствования планируется исследовать влияние сопутствующих примесей на окраску кристалла для выявления наиболее благородных тонов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Buchert, J. Laser action in emerald. / J. Buchert, A. Katz, R.R. Alfano. // Journal of quantum electronics. – 1983. – V. QE-19. - № 10. – P. 1477-1478.

2 Lai, S.T. Highly efficient emerald laser. / S.T. Lai. // Journal Optical Society of America. – 1987. – V. 4, № 8. – P. 1286-1290.

УДК 542.128.13

Студ. А.С. Мазько

Науч. рук.: проф. А.Н. Мурашкевич; ассист. О.А. Алисиенок  
(кафедра химии, технологии и электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

#### **ФОТОКАТАЛИЗАТОРЫ В СИСТЕМЕ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$**

В настоящее время остро стоит проблема разработки методов эффективной очистки водных стоков текстильных предприятий (ОАО «Свитанок» г. Жодино, ОАО «Бобруйсктрикотаж» и др.) от окрашенных веществ, образующихся в технологическом процессе. По существующей технологии утилизация стоков не предусмотрена, перед сбросом стоки различной концентрации смешивают и подвергают многократному разбавлению.

Фотокаталитический метод относится к деструктивным способам очистки, но не требует специального приготовления окислителей. Окисление происходит за счет взаимодействия растворенного в воде кислорода воздуха с свободными носителями, в результате чего образуются свободные радикалы, которые в свою очередь окисляют краситель. В отличие от ныне используемых деструктивных методов очистки воды с применением сильных и нежелательных для выброса в окружающую среду окислителей типа хлора и озона, фотокаталитический метод является более безопасным.

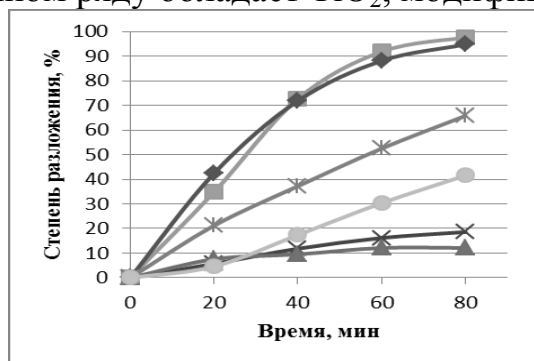
Целью настоящей работы являлось исследование процесса фоторазложения Родамина *FL-ВМ* в присутствии композитов на основе

диоксида титана с развитой удельной поверхностью, выступающих в роли фотокатализатора.

Эксперименты по фотокаталитическому разложению проводили в установке, состоящей из источника УФ излучения с отражателем и устройства для перемешивания раствора. Концентрацию красителя определяли по величине оптической плотности раствора, измеренной на спектрофотометре КФК – 2 при  $\lambda = 566$  нм.

Первоначально в качестве фотокаталитического материала исследовали диоксид титана с добавками оксидов трехвалентных металлов и фосфора, полученного из золя диоксида титана, предварительно осажденного из раствора тетраоксида титана в изопропиловом спирте. Использование таких композитов предполагает возможность реализации гетеровалентного замещения ионов титана трехвалентными ионами металлов с образованием свободных носителей заряда.

Как видно на рисунке 1, наибольшей каталитической активностью в исследованном ряду обладает  $\text{TiO}_2$ , модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



1- 7%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2- 1%Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 - 10%Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-1%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  
5 – 3%Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(600°C); 6 – «без лигатуры»

**Рисунок 1 – Зависимость степени разложения роданина от времени обработки УФ излучением для образцов диоксида титана с различными добавками (температура обработки 700°C)**

Более подробные исследования модифицированных ионами алюминия фотокатализаторов показывают, что данные материалы проявляют наиболее высокую фотокаталитическую активность при температуре прокаливания – 700 – 800°C и концентрации Al в пределах 4–7 мол.%. Это связано с сохранением достаточно высокой удельной поверхности при формировании кристаллической фазы анатаза.

В целях повышения фотокаталитической активности в настоящее время активно используют материалы, содержащие несколько компонентов. Это позволяет комбинировать их полезные свойства.

Для исследования фотокаталитической активности на данном этапе наиболее перспективным является композит «ядро SiO<sub>2</sub> – оболочка TiO<sub>2</sub>», полученный из диоксида кремния, осажденного из раствора жидкого стекла, и золя диоксида титана, полученного путем пептиза-

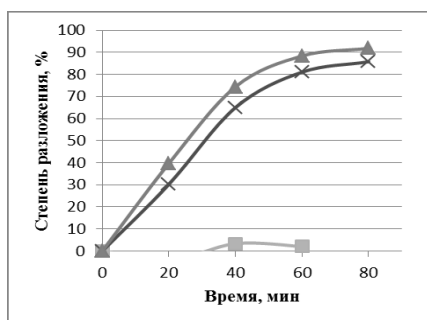
ции твердого осадка, содержащего 10% твердой фазы. Преимущество данного композита заключается в том, что образцы получаются с более развитой поверхностью, оксид кремния способствует кристаллизации более мелких кристаллитов диоксида титана.

Фотокаталитическая активность образцов композита «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » повышается при увеличении температуры обработки от 600 до 800°C, что обусловлено сохранением высокой дисперсности оболочки  $\text{TiO}_2$  при увеличении количества диоксида титана, имеющей структуру анатаза.

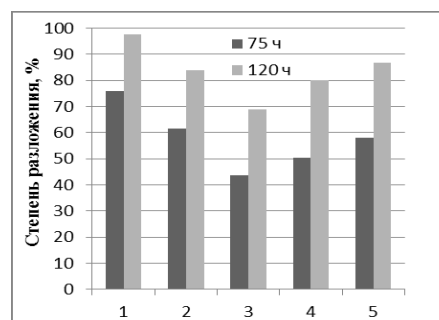
Введение ионов трехвалентных металлов позволяет изменить фотокаталитическую активность композита, при этом, как видно на рисунке 2, наибольшей каталитической активностью в исследованном ряду обладает композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », модифицированный  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Так как существует тенденция перехода от УФ к видимому диапазону излучения, используемому для активации фотокатализатора, изучена возможность фотокаталитического разложения красителя под действием солнечного света. С этой целью были приготовлены растворы красителя родамина *FL-ВМ*, содержащие фотокатализаторы, приведенные в таблице 1.

**Таблица 1 – Условия синтеза и свойства образцов для исследования фотокаталитической активности в условиях естественного освещения**

№ п/п	Природа образца	Природа лигатуры	Концентрация лигатуры, мол. %	Температура обработки, °С	Константа скорости разложения	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г
1	ядро $\text{SiO}_2$ – оболочка $\text{TiO}_2$	-	-	800	0,0005	218,19
2	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	5	800	0,0003	223,08
3	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	3	700	0,0002	26,07
4	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (ПЭГ)	7	700	0,0002	-
5	$\text{TiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (ДДА)	7	700	0,0003	-



**Рисунок 2 – Зависимость степени разложения родиамина *FL-ВМ* от времени обработки УФ излучением для образцов «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ » с различными добавками (температура обработки 800°C): – 10% $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 2- 3% $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ; 3- 7% $\text{Al}_2\text{O}_3$**



**Рисунок 3 – Зависимость степени разложения родиамина от времени воздействия света видимого диапазона. Номера образцов соответствуют таблице 1**

Полученные данные, представленные на рисунке 3, показывают, что все исследованные материалы проявляют фотокаталитическую активность под действием излучения видимой области спектра. При этом наиболее высокую скорость реакции разложения Родамина в водном растворе проявил композит «ядро  $\text{SiO}_2$  – оболочка  $\text{TiO}_2$ », прокаленный при  $800^\circ\text{C}$ , у которого степень разложения составила 97%.

Фотокатализаторы на основе  $\text{TiO}_2$  проявляют активность в процессе разложения Родамина *FL-ВМ* как под действием УФ – излучения, так и в условиях естественного освещения. Полученные данные показывают, что введение в диоксид титана ионов алюминия, использование диоксида кремния в качестве «ядра», обработка при повышенных температурах позволяют значительно увеличить фотокаталитическую активность диоксида титана.

УДК 532.135:531.212

Студ. В.В. Грибович, студ. А. Ч. Малаховский

Науч. рук. проф. А. Н. Мурашкевич

(кафедра химии, технологии электрохимических производств  
и материалов электронной техники, БГТУ)

### **НАПОЛИТЕЛЬ ЭЛЕКТРОРЕОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ НА ОСНОВЕ НАНОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ТИТАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ**

В настоящее время большое внимание уделяется созданию так называемых «умных материалов», механическими и физико-химическими свойствами которых можно управлять с помощью внешних воздействий (например, световым потоком, электрическим или магнитным полем). Одним из перспективных направлений является разработка электрореологических жидкостей (ЭРЖ), обладающих электрореологическим эффектом (ЭРЭ). ЭРЖ – это суспензии поляризуемых частиц в масле, которые способны к резким, быстрым и обратимым изменениям вязкости под действием внешнего электрического поля. В отсутствие электрического поля они ведут себя как обыкновенные суспензии с присущими им текучестью и вязкостью. При наложении электрического поля их вязкость резко увеличивается вплоть до достижения твердого состояния. Благодаря такой способности, ЭРЖ находят свое применение при создании различных технических устройств (клапанов, демпферов, электрических приводов и т.п.).

Важной задачей является создание ЭРЖ, характеризующихся значительными напряжениями сдвига при наложении электрических полей, при небольших затратах электрической мощности. Прогресс в этой области связан с решением материаловедческих проблем по созданию материалов дисперсных фаз высокоэффективных ЭРЖ.

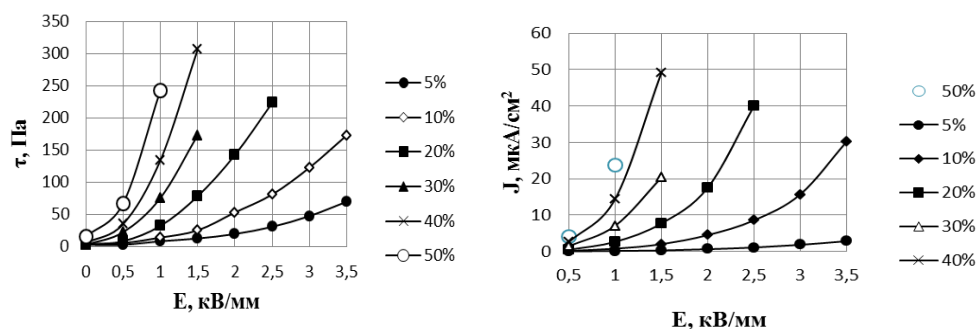
Часто в качестве веществ, которые проявляют электрореологическую активность, выступает вода, физически адсорбированная или химически связанная в виде поверхностных гидроксильных групп. Однако использование ЭРЖ на основе наполнителей, содержащих воду, ограничено вследствие не высокой стабильности при повышенных температурах таких материалов (электрореологический отклик изменяется с повышением температуры), и высоких плотностей тока. В последнее время все больше внимания уделяется созданию безводных наполнителей ЭРЖ.

В БГТУ на кафедре химии, технологии электрохимических производств и материалов электронной техники в настоящее время ведутся разработки по получению и исследованию свойств диоксида титана с целью использования его в качестве наполнителя ЭРЖ.

Для достижения максимальной эффективности эксплуатационных свойств актуальной задачей является разработка воспроизводимых методов получения диоксида титана в виде нанодисперсного кристаллического порошка, имеющего структуру преимущественно анатаза с развитой удельной поверхностью.

Ранее получение ЭРЖ на основе диоксида титана осуществлялось золь-гель методом, который включал стадии получения золя диоксида титана из свежесажженного гидратированного  $TiO_2$  пептизацией в присутствии азотной кислоты, введение структурообразующего (СОК) и модифицирующего компонентов, сушку и отжиг высушенного продукта при температурах, обеспечивающих полное удаление СОК. Измерение образцов на наличие ЭРО проводили в Институте тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова. Тестирование полученных образцов проводили при различных концентрациях дисперсной фазы.

Как видно на рис. 1 при увеличении концентрации наполнителя наряду с заметным увеличением напряжения сдвига  $\tau$  наблюдается и рост плотности тока  $J$ , что ограничивает диапазон допустимых нагрузок по напряженности прилагаемого электрического поля. С целью усовершенствования способа получения наполнителя и улучшения его электрореологической эффективности проверена возможность получения данного продукта путем соосаждения компонентов.



**Рисунок 1 - Зависимость напряжения сдвига ( $\tau$ ) и плотности тока ( $J$ ) от напряженности электрического поля ( $E$ ) электрореологических жидкостей с различной концентрацией дисперсной фазы**

Суть метода состоит в следующем: при интенсивном перемешивании в изопропиловый спирт (ИПС) добавляли  $\text{TiCl}_4$ , затем вводили рассчитанное количество растворенного в воде  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Полученный раствор охлаждали и по каплям добавляли в 12% раствор  $\text{NH}_4\text{OH}$ , суспензию перемешивали в течение 1 часа, измеряли pH, фильтровали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид-ионы. После промывки продукт смешивали с раствором СОК в УЗ-ванне, сушили до постоянной массы при  $150^\circ\text{C}$ , прокаливали при  $600^\circ\text{C}$  в течение 3 ч и измельчали вручную.

Как видно из таблицы 1, методом соосаждения, также как и золь-гель методом возможно получение наполнителя с развитой удельной поверхностью. Среди использованных структурообразователей наиболее эффективно проявил себя плуроникс.

**Таблица 1 – Условия получения, удельная поверхность и ЭРО  $\text{TiO}_2$ , модифицированного оксидом алюминия,  $E = 3$  кВ/мм**

№ образцов	СОК	Массовое соотношение СОК: $\text{TiO}_2$	$S$ , $\text{m}^2/\text{г}$	ЭРО	
				$\tau$ , Па	$J$ , $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
1	Полиэтиленгликоль	0,5:1	101	43	0,9
2	Плуроникс	0,5:1	106	68	2,3
3	Додециламин	0,5:1	93	73	4,0
4	Полиэтиленгликоль	0,5:1	85	62	2,6
5*	Полиэтиленгликоль	0,5:1	91	120	36,7
6**	Полиэтиленгликоль	0,5:1	92	84	12,0

Примечание: \*- изменен порядок введения модифицирующего компонента; \*\* - продукт получен золь-гель методом

Согласно данным тестирования образцов (рисунок 2), при значительном увеличении напряжения сдвига при приложении электрического поля наблюдаются не очень высокие значения плотностей тока. Изменение порядка введения модифицирующего компонента (рисунок 3) позволило повысить электрореологическую активность наполнителя. Однако остается актуальной задача оптимизации состава с целью уменьшения плотности токов ЭРЖ, что, веро-

ятно, может быть достигнуто путем уточнения соотношения  $TiO_2$ /модифицирующий компонент.

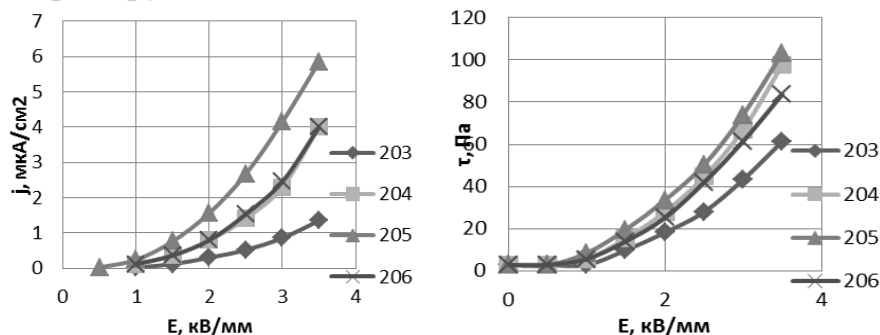


Рисунок 2 - Зависимость напряжения сдвига ( $\tau$ ) электрореологических жидкостей с концентрацией дисперсной фазы ( $TiO_2$ ) 5 % массовых от напряженности электрического поля  $E$  при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17,2 \text{ c}^{-1}$

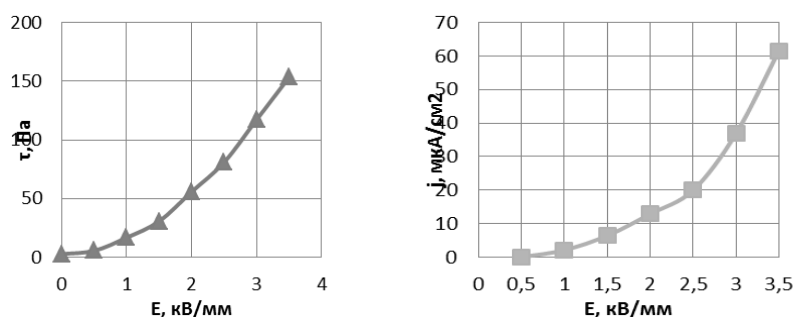


Рисунок 3 - Зависимость напряжения сдвига ( $\tau$ ) и плотности тока ( $j$ ) электрореологической жидкости с концентрацией дисперсной фазы ( $TiO_2$ ) 5 % массовых от напряженности электрического поля  $E$  при скорости сдвига  $\dot{\gamma} = 17,2 \text{ c}^{-1}$

### Выводы

- 1) Разработан простой метод получения наполнителя на основе нанодисперсного диоксида титана, модифицированного оксидом алюминия.
- 2) Показано, что эффективность электрореологического отклика зависит от дисперсности наполнителя, количества и способа введения модифицирующего компонента.

УДК 621.37

Студ. А.Н. Шумский, С.А. Овцов

Науч. рук. доц. Д. С. Карпович

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### РОБАСТНОСТЬ ОБЪЕКТОВ С ЗАПАЗДЫВАНИЕМ

Современная автоматизация технологических процессов и производств предполагает не только внедрение новой техники и технологий, но и реализацию эффективных алгоритмов управления. Одной из общепринятых проблем построения систем управления является запаздывание, которым обладают многие объекты: системы центрального отопления зданий, различные процессы в технологических цепочках

производства, системы связи и космические системы, химические процессы и др.. Системы с запаздыванием требуют специальных методик построения регуляторов, т.к. в данном случае качество процесса может существенно ухудшиться или же вовсе процесс будет неустойчив. В этой связи задача корректного учета запаздывания оценка его влияния на качество работы, а так же построение систем управления такими объектами является актуальной, востребованной в настоящее время и еще не до конца решенной. Устойчивость робастных систем определяются по теореме Харитонова.

**Теорема Харитонова.** Для того чтобы система с характеристическим полиномом:

$$Q(\lambda) = a_0 \lambda^n + a_1 \lambda + \dots a_n$$

была робастно устойчива

$$A = \{a : \underline{a}_i \leq a_i \leq \bar{a}_i, i = 0, 1, \dots, n\}$$

необходимо и достаточно, чтобы все полиномы Харитонова были устойчивыми. Если в исследуемой системе присутствует запаздывание, то теорема Харитонова не применима.

В настоящей работе ставится задача анализ робастной системы с запаздыванием. Пусть имеется система со следующими параметрами:  $K_p = 0,46$ ;  $K_i = 0,013$ ; Запаздывание – 20 ; Постоянная времени объекта – 50; Коэффициент усиления 1 (рисунок 1).

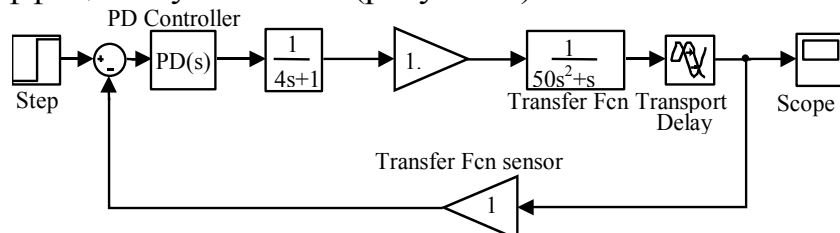


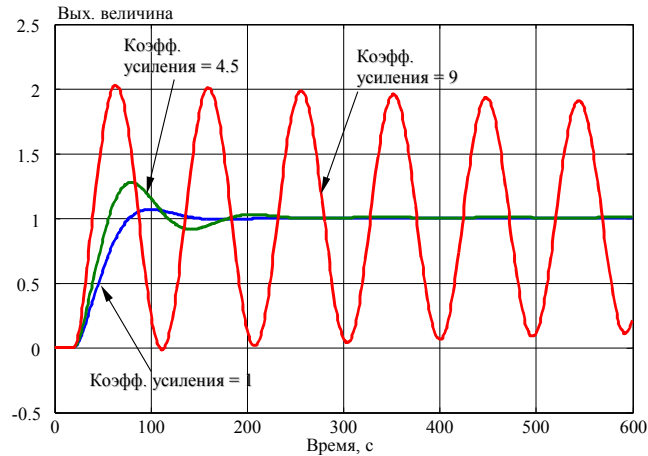
Рисунок 1 – Модель объекта в Simulink Matlab

Будем увеличивать по очереди коэффициент усиления, постоянную времени объекта и время запаздывания, до нахождения границы устойчивости объекта. При увеличении коэффициента усиления в десять раз система находится на границе устойчивости.

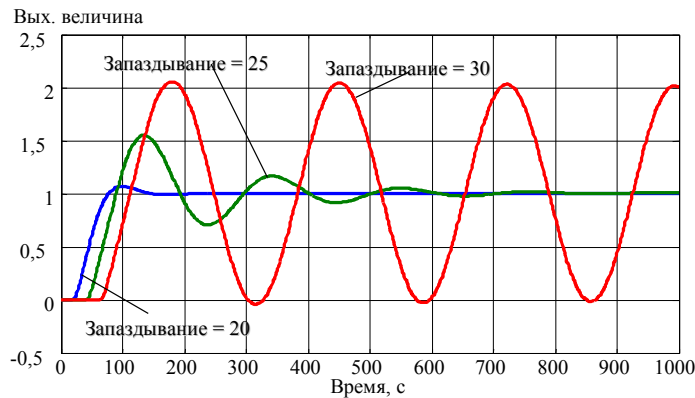
При увеличении постоянной времени объекта более чем в 50 млн. раз система находится на границе устойчивости, при данных настройках регулятора. При увеличении времени запаздывания объекта в два раза система находится на границе устойчивости, при данных настройках регулятора. Проведенные исследования подтверждают слабое влияние изменения коэффициента усиления и постоянной времени объекта на устойчивость системы.

Изменение величины транспортного запаздывания в 2-3 раза приводит к неустойчивому поведению системы в целом.





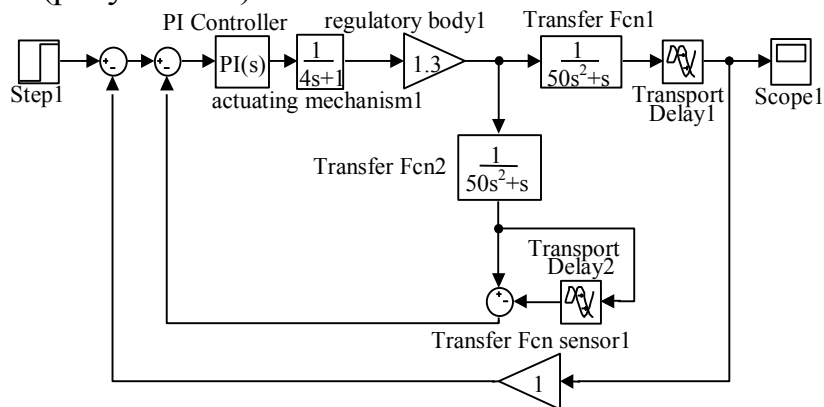
**Рисунок 2 – Переходные процессы в системе при вариации коэффициента усиления**



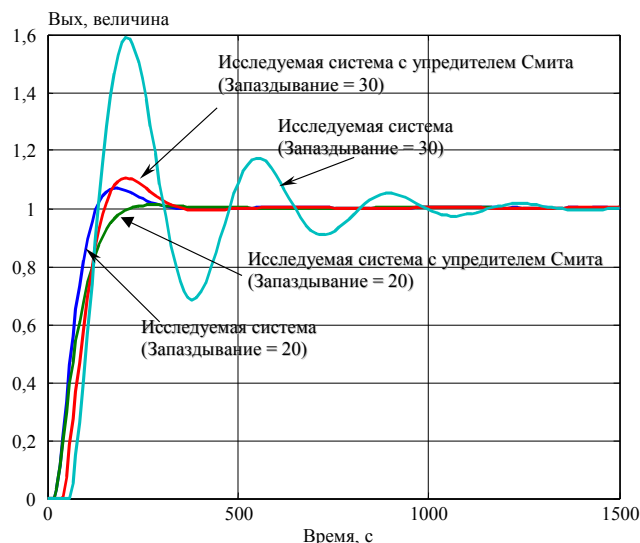
**Рисунок 3 – Переходные процессы при вариации коэффициента усиления**

Для управления отдельным классом объектов имеющих значительные величины запаздывания, используют специализированные системы управления. Известны регуляторы, использующие знание динамики объекта управления и блок задержки на время транспортного запаздывания, например упредитель Смита, использующий прямую модель объекта без запаздывания и блок задержки.

Структура упредителя Смита. Данная структура была реализована в Matlab (рисунок 4-5).



**Рисунок 4 – Модель моделирования объекта с упредителем Смита в Matlab**



**Рисунок 5 – Переходный процесс с упредителем Смита**

С помощью упревателя Смита удастся получить лучшее качество регулирования, чем при использовании типовых промышленных ПИД-регуляторов. Однако такое качество регулирования часто оказывается недостаточным. Несколько выше точность регулирования можно получить, используя регулятор Ресвика. Регулятор Ресвика использует обратную динамическую модель инерционной части объекта управления и блок задержки на время чистого запаздывания. Система автоматического управления с использованием регулятора Ресвика включает последовательно соединенные первый сумматор, блок обратной модели объекта, второй сумматор и объект управления, а также блок задержки, вход которого соединен с входом объекта управления. Однако точность регулирования в такой системе и устойчивость могут сильно снизиться, если объект управления имеет большой порядок инерционности, а измеритель - существенную динамическую погрешность.

УДК 681.5

Студ. Д. Е. Сидорчик, С. В. Геращенко

Науч. рук. доц. Д. С. Карпович

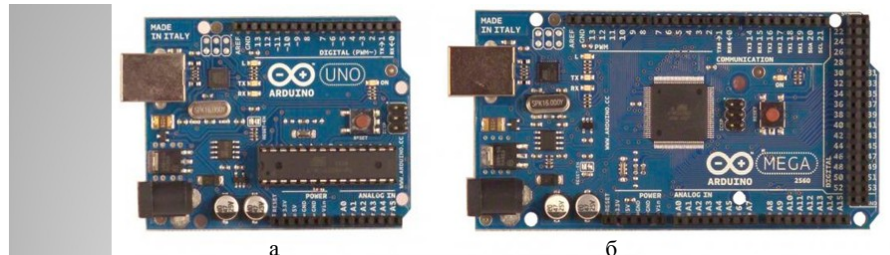
(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МИКРОКОНТРОЛЛЕРОВ ARDUINO ДЛЯ СОЗДАНИЯ СИСТЕМЫ УПРАВЛЕНИЯ МОБИЛЬНЫМИ РОБОТАМИ**

Микроконтроллеры нашли широкое применение в сфере создания различного рода роботов и манипуляторов. Среди доступных контроллеров мною был выбран микроконтроллер ATmega в связи с невысокой стоимостью и доступностью.

ARDUINO – аппаратная вычислительная платформа для разработки электронных устройств. Arduino позволяет связать виртуальный мир с физическим посредством различных датчиков и исполнительных

механизмов. Программирование ведется на языке Си подобном языке, в основе которого лежит C++. Исследование производилось на двух платформах: Arduino Uno (рисунок 1, а) и Arduino Mega (рисунок 1, б). Была разработана часть проекта систему управления, которая выводит в числовом и в графическом виде данные полученные из датчика Акселерометра и гироскопа, он является единым датчиком.



	а	б
Микроконтроллер	ATmega328	Микроконтроллер ATmega2560
Рабочее напряжение	5 В	Рабочее напряжение 5В
Входное напряжение (рекомендуемое)	7-12 В	Входное напряжение (рекомендуемое) 7-12В
Входное напряжение (предельное)	6-20 В	Входное напряжение (предельное) 6-20В
Цифровые Входы/Выходы	14 (6 из которых выходы ШИМ)	Цифровые Входы/Выходы 54 (14 из которых выходы ШИМ)
Аналоговые входы	6	Аналоговые входы 16
Постоянный ток через вход/выход	40 мА	Постоянный ток через вход/выход 40 мА
Постоянный ток для вывода 3.3 В	50 мА	Постоянный ток для вывода 3.3 В 50 мА
Флеш-память	32 Кб (ATmega328) из которых 0.5 Кб используются для загрузчика	Флеш-память 256 Кб (из которых 8 Кб используются для загрузчика)
ОЗУ	2 Кб (ATmega328)	ОЗУ 8 Кб
EEPROM	1 Кб (ATmega328)	Энергонезависимая память 4 Кб
Тактовая частота	16 МГц	Тактовая частота 16 МГц

Рисунок 1 – Технические характеристики двух платформ Arduino

Среда обработки данных является Simulink (рисунок 2), графическая среда моделирования Matlab. Были сняты данные из акселерометра (рисунок 3) и из гироскопа (рисунок 4). Данные представлены в графическом виде. Акселерометр показывает отклонения от каждой оси. Чтобы их использовать для системы управления, их необходимо отфильтровать методом сглаживания. Но это будет проводится уже на практической реализации какого-либо устройства. Гироскоп показывает угловое ускорение, о чем судят резкие экстремумы графиков.

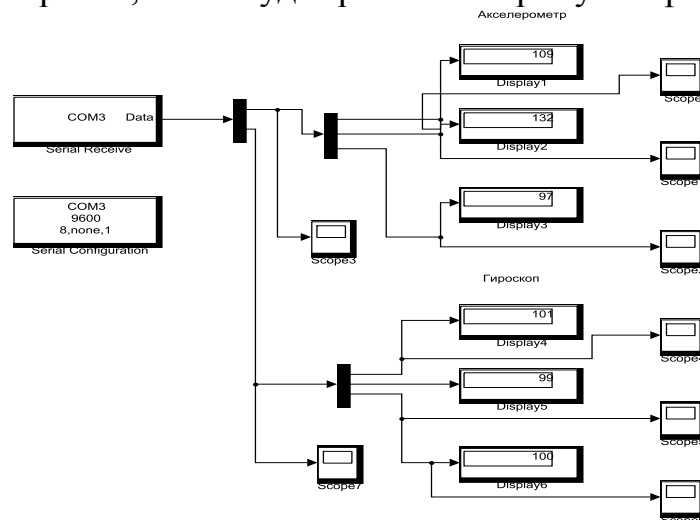
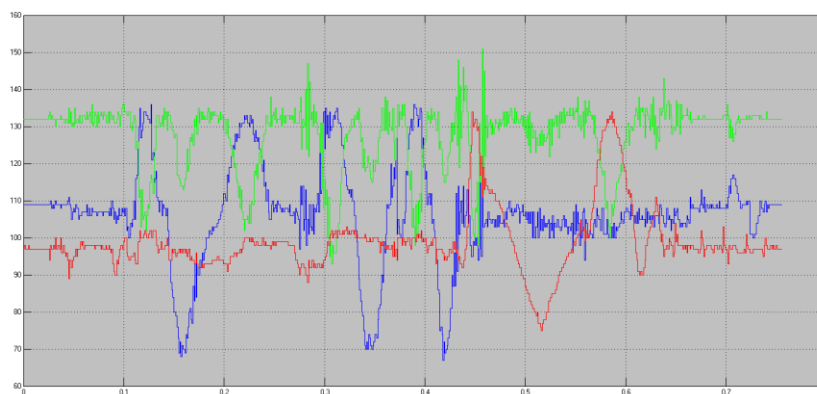


Рисунок 2 – Связь среды Simulink с Arduino и вывод получаемых данных из датчика акселерометра через COM порт

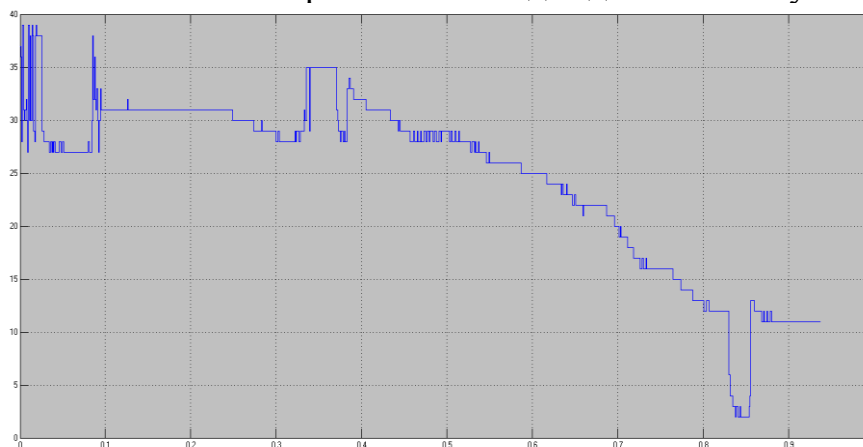


**Рисунок 3 – Показания акселерометра**



**Рисунок 4 – Показания гироскопа**

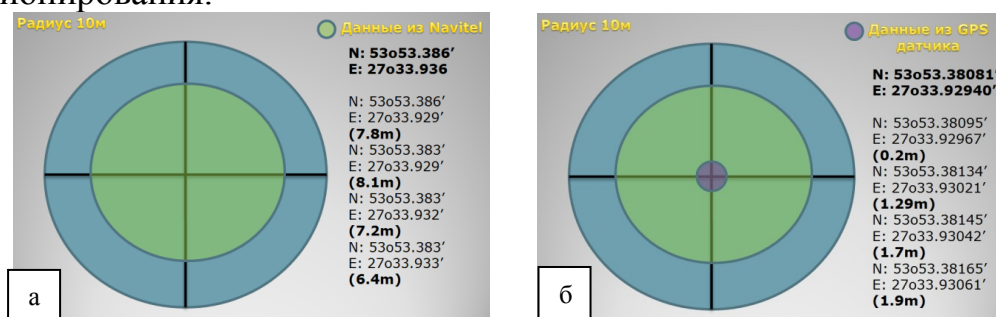
Так же был исследован ультразвуковой датчик расстояния, который показывает расстояние до объекта. На второй половине графика отчетливо видно как расстояние уменьшалось. Но я столкнулся с проблемой, когда данные приходили не корректно, что было вызвано опросом датчика, когда импульс не успевал проходить путь до конца, и датчик порой давал нулевое значение. Эта проблема решилась путем установки небольшого времени запаздывания опроса сигнала в виде 30 мл секунд. На этом графике (рисунок 4) запаздывание 25 мл секунд, о чем судится небольшая погрешность в виде единичных ступенек.



**Рисунок 5 – Показания ультразвукового датчика расстояния**

Для определения координат местонахождения был проведен ряд экспериментов 2-х устройств с глобальной системой позиционирования.

На рисунке 6 представлены данные глобальной системы позиционирования GPS, которая встраивается в промышленной серии мобильных телефонов, а также навигационное программное обеспечение NAVITEL. Здесь графически изображен диапазон отклонения данных 5 измерений относительно первого измерения. На рисунке видно, что погрешность может достигать до 8 метров. Графически он изображен зеленым кружком. Расчет расстояния от одной координаты относительно другой был произведен с помощью одного из online калькулятора позиционирования.



а) Navitel, б) GPS arduino

**Рисунок 6 – Данные из глобальной системы позиционирования**

На рисунке 6б представлены данные уже с приобретенного GPS датчика, который был подключен к платформе Arduino. Этот датчик выдает более точные координаты, точнее 5 знаков долей минут, нежели промышленного датчика 3 знака долей минут. Его погрешность составляет до 2 метров, что существенно улучшает позиционирование. Графически он изображен сиреневым кружком. А зависимость двух датчиков из мобильного телефона и отдельного датчика тоже можно увидеть на рисунке 6б.

В целом платформа Arduino показала хорошие результаты в работе с разнотипным оборудованием.

УДК 621.37

Магистр Р.А. Шуленков, студ. Р.А. Гиндуллин

Науч. рук. доц. Д. С. Карпович

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ АЛГОРИТМА**

### **МАМДАНИ НА ATSAM 3N4C**

В современных системах управления (САУ) широко внедряются fuzzy (нечеткие) регуляторы. Fuzzy регулятор реализуется на основе одного из следующих алгоритмов: Мамдани, Такаги - Сугено, Цукамото и Ларсена [1]. Наибольшее распространение получил алгоритм

Мамдани. В алгоритме нечеткого вывода Мамдани основными этапами являются: формирование базы правил (рисунок 1), фаззификация входных переменных, агрегирование подусловий в нечеткий правилах, активизация подзаключений и аккумуляция (композиция) заключений нечетких правил и дефаззификация (рисунок 2). Для начала сформируем набор функций принадлежности для САУ (системы автоматического управления). Эксперт формирует входные и выходные функции принадлежности входного и выходного множества.

Первый этап в разработке Fuzzy – контроллера на основе алгоритма Мамдани является формирование базовых функций принадлежности: «Л» - функция, трапецидальная и другие функции (Рисунки1 – 3). Для предварительного тестирования будем использовать Qt платформу, в последующем код программы будет положен на ARM (ATSAM3N4C) отладочную плату Atmel SAM3N – ЕК с использованием операционной системы реального времени FreeRTOS. Данный микроконтроллер программируется с помощью Atmel Studio 6.1 с использованием JTAG программатора segger g-link.

```
static float trinf(float x, float a, float b, float c){
    if(x <= a) return 0.0;
    if((x >= a) && (x <= b)) return ((x-a)/(b-a));
    if((x >= b) && (x <= c)) return ((c-x)/(c-b));
    if(x >= c) return 0.0;}
static float trapmf(float x, float a, float b, float c, float d){
    if(x <= a) return 0.0;
    if((x >= a) && (x <= b)) return ((x-a)/(b-a));
    if((x >= b) && (x <= c)) return 1.0;
    if((x >= c) && (x <= d)) return ((d-x)/(d-c));
    if(x >= d) return 0.0;}
//static float zmf1(float x, float a, float b){
//...}
//static float znf2(float x, float a, float b){
//...//}
```

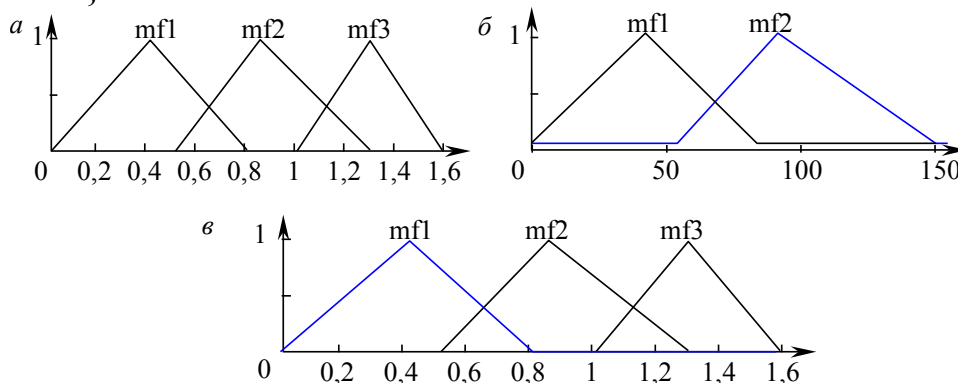


Рисунок 1 – Формирование функций принадлежности множества входных значений А (а), В (b), С (c)

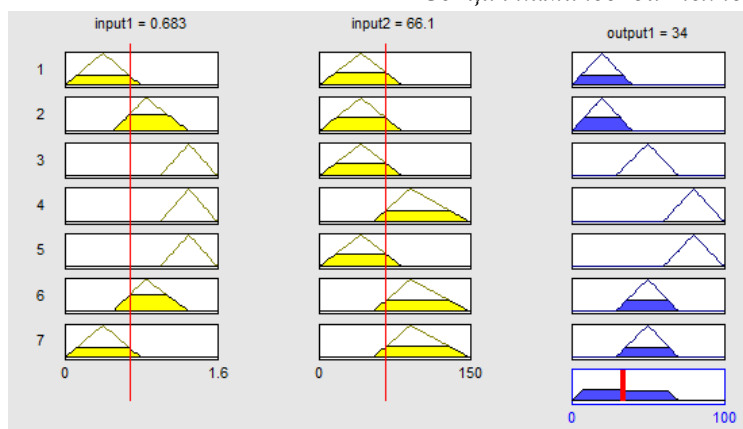


Рисунок 2 – Дефаззификация выходного управляющего воздействия

Вторым этапом является разработка функции фаззификация входных переменных по построенным функциям принадлежности («Л» - функциям). Фаззификация это сопоставление значений входных переменных значениям из нечеткого множества значений функции.

```
static void mapFirst(float value){ float map[3];
    mapGlobalFirst[0] = map[0] = trinf(value, 5.0, 6.0, 10.0);
    mapGlobalFirst[1] = map[1] = trinf(value, 7.0, 11.0, 15.0);
    mapGlobalFirst[2] = map[2] = trinf(value, 12.0, 17.0, 18.0);
    //qDebug() << map[0] << '\t' << map[1] << '\t' << map[2] << '\n';
    return;}
static void mapSecond(float value){
    float map[2];
    mapGlobalSecond[0] = map[0] = trinf(value, 50.0, 60.0, 100.0);
    mapGlobalSecond[1] = map[1] = trinf(value, 70.0, 110.0, 150.0);
    //qDebug() << map[0] << '\t' << map[1] << '\n';
    return;}
```

Для хранения данных по фаззификации используется один локальный массив `map[]` и два глобальных массива `mapGlobalFirst[]` и `mapGlobalSecond[]`, для работы с отсальными функциями программы (задачи).

Третьим этапом являются формирование правил на основе нечетких множеств, правила формируются «Экспертом», «Эксперт» - субъект, обладающий хорошими знаниями и уверенными навыками в данной области проведения эксперимента. Сформированные правила сопоставляют значения и выбираются значения в зависимости от условий: максимальное из значений или минимальное из значений функции принадлежности.

```
static float mapAnd(float valueFirst, float valueSecond){
    return valueFirst > valueSecond ? valueSecond : valueFirst;}
static float mapOr(float valueFirst, float valueSecond){
    return valueFirst < valueSecond ? valueSecond : valueFirst;}
```

```

static void MamdaniRule(void){   mapRuleFirst[0] = mapRule[0] =
mapAnd(mapGlobalFirst[0], mapGlobalSecond[0]);
    //qDebug() << mapRuleFirst[0] << '\n';
    mapRuleSecond[0] = mapRule[1] = mapAnd(mapGlobalFirst[0],
mapGlobalSecond[1]);
    //qDebug() << mapRuleSecond[0] << '\n';
    //mapRuleSecond[1] = mapRule[2] = mapAnd(mapGlobalFirst[1],
mapGlobalSecond[0]);
    //mapRuleSecond[2] = mapRule[3] = mapAnd(mapGlobalFirst[2],
mapGlobalSecond[0]);
    mapRuleThird[0] = mapRule[4] = mapAnd(mapGlobalFirst[2],
mapGlobalSecond[1]);
    //qDebug() << mapRuleThird[0] << '\n';   return;}

```

На четвертом этапе происходит суммирование итоговых значений из набора условий для каждого из множеств функций принадлежности. Аккумуляция значений происходит в зависимости от данных полученных на третьем этапе выполнения задачи.

Пятый, итоговый, на этом этапе формируется управляющие значение воздействия на объект. Формирование, дефаззификация, осуществляется методом «Центром гравитации» (рисунок 3).

$$u = \frac{\sum \mu_{C1} \cdot \sum D_1 + \sum \mu_{C2} \cdot \sum D_2 + \dots + \sum \mu_{CN} \cdot \sum D_N}{\sum \mu_{C1} + \sum \mu_{C2} + \dots + \sum \mu_{CN}} \quad (1)$$

$u$  – управляющее воздействие;  $\mu$  – значение функции принадлежности;  $D$  – диапазон изменения нечеткого множества.

```

static float Defazzifikacia(void){   MamdaniRule();
float sum = 0.0; float temp = 0.0;
long j = 0; float i = 0;
for(i = 0.0, j = 0; i < 40.0; i += 0.1, j++){
    sum += i*mapRuleFirst[0];   }
temp += (float)j * mapRuleFirst[0];
for(i = 30.0, j = 0; i < 70.0; i += 0.1, j++){
    sum += i*mapRuleSecond[0];   }
temp += (float)j * mapRuleSecond[0];
for(i = 60.0, j = 0; i < 100.0; i += 0.1, j++){
    sum += i*mapRuleThird[0];   }
temp += (float)j * mapRuleThird[0];
//qDebug() << sum << '\n';
//qDebug() << temp << '\n';
if(temp < 0.01) return 0.0;
else return sum/temp;}

```

Теперь необходимо инициализировать работу внутреннего ADC, ADC 12 разрядный и необходимо создать задачу для работы в



FreeRTOS. Для каждой задачи создается программный стек, где хранятся результаты работы задачи, присваивается приоритетности задачи, формируется название для диспетчера задач. Так же необходимо сформировать задачу, которая реализуют PWM управление для выходного (ых) PIN-а (ов).

Инициализация «железа» и конфигурация необходимых библиотек производится в ASF Wizard, первоначально задается размер стека, в заголовочных файлах задаются кванты работы задач в операционной системе реального времени. Затем создаются функции инициализации GPIO (для PWM) и инициализация ADC 12 bit.

После всей инициализации и формирования задач работы операционной системы для микроконтроллера запускается планировщик задач который обрабатывает задачу согласно преоритенности задачи и кванту времени на данную задачу.

Полученным Fuzzy – контроллер разработан на платформе ARM Atmel SAM3N4C с применением операционной системы реального времени FreeRTOS. Внедрение данного контроллера позволит повысить качество регулирования многих технологических процессов в АСУТП и повысить качество регулирования в аналогичных областях. Так же внедрение своей разработки позволит попасть под программу импорт — замещения.

UDC 681.5

Doctorant Aurelijus Pitrenas  
Scientific director D. Udris

(Department of automation, Vilnius gedimias technical university, Lithuania)

### **MODELLING OF INVERTER FED SIX-PHASE MOTOR**

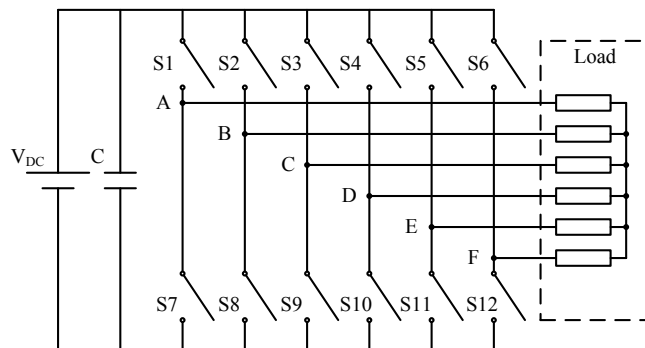
The interest in multi-phase drives begun to rise in 1960. The main reasons for that is their advantage over regular three-phase drives: fault tolerant operation, higher torque compared to three-phase motor with smaller phase current. [1] The last advantage is very important in high power systems since there are no high current and high switching frequency devices yet. When using multi-phase drives the total power of drive is shared over a higher number of inverter legs, thus allowing to use lower power switching devices, to gain same output power compared to three-phase drives. Particularly to gain a same power from six-phase drive the current of one switch is halved compared to three-phase drive. [2]

There are some different control schemes for three-phase motors developed over last few decades. First of them is scalar control. Scalar control cannot achieve best performance during transients, which is the major drawback of this method, but it simple and robust control method. Second control

method is vector control. This control method overcomes the drawback of scalar control. [3] However it is more complicated and requires more computations from the embedded system used in voltage source inverter. Usually a Digital Signal Processors, a Field Programmable Gate Arrays or even an Application Specific Integrated Circuits are used. [4] This raises the complexity and price of the inverter.

Both control method have their advantages and disadvantages. Scalar control method is simple, reliable and cheap, but has poor response to transients. Field oriental or vector control have better responses to transients, but is more complex and this leads to higher price. Both techniques are applicable over the nominal speed at the expense of torque. [5] This paper will focus on developing a simple six-phase voltage generation algorithm for six leg inverter.

When dealing with multi-phase drives one drawback always exist. The industrial power network has only three phases, but the multi-phase drives could have five, six or more phases, thus raises the need of voltage source inverter (figure 1). Most common voltage source inverters have two levels and operate in synchronous mode. This means that each leg is formed with two semiconductor switches, most often with Insulated Gate Bipolar Transistors or MOSFET's and they are switched synchronously. When upper switch is turned on the lower switch is turned off and vice versa.

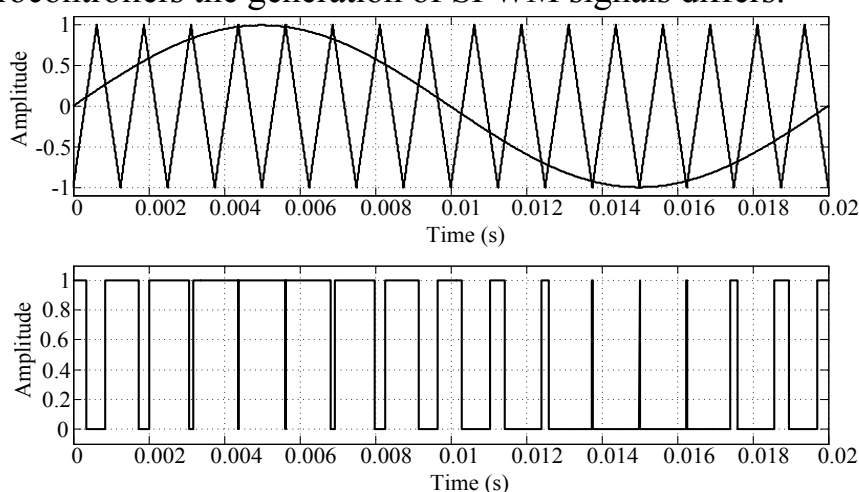


**Figure 1 – Simplified six-leg inverter.**

When using synchronous voltage source inverter the requirement of needed signals from microcontroller drops by two times. Upper switch can be driven from microcontroller and the signal for lower one can be inverted in hardware level of the inverter.

The control signals for inverter legs could be formed using Sinus Pulse Width Modulation technique or so called carries based method (figure 2). Generation of SPWM signal is fairly simple. The carrier signal (triangle) is compared to sinusoidal signal, and when the carrier signal level is higher or equal to sinusoidal signal output is set to high level, when carrier signal is less than sinusoidal signal the output is set to low. However, when dealing

with microcontrollers the generation of SPWM signals differs.



**Fig. 2. Generation of SPWM signal.**

Modern MCU have built-in PWM generation circuits which simplifies the task. There is no need to compare analogue values of different signals, SPWM signals can be generated digitally. This lower the requirement of computational power of MCU, because there is no need to calculate the sinus function in real time. All is needed is to store some digital values to MCU and write them to according registers in according moments of time.

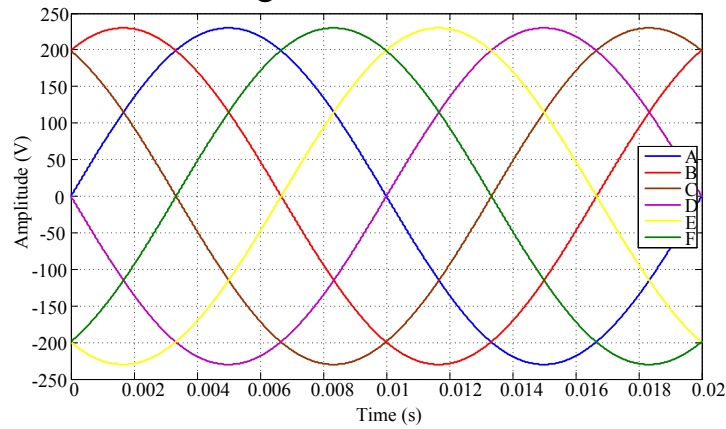
To generate a SPWM signal using low cost modern MCU is simple and straight forward. A total of 360 values could be stored in MCU memory which corresponds to one of 360 degrees of sinus function. But the total number of needed values could be lowered dramatically only due to symmetry of sinus function itself. The values between angles 0-180 and 180-360 could be inverted, and even the lowest cost MCU could handle this in fairly fast. Furthermore the same principle is valid for values between 0-90 and 90-180 degrees, thus lowering the total number of stored values of sinus function, in MCU memory, to 91 To calculate all the needed values this *Matlab* script could be used:

```
angle_deg = (0:90);
angle_rad = angle_deg*(pi/180);
sin_rad = sin(angle_rad);
sin_pwm = sin_rad*255;
spwm = round(sin_pwm);
```

The array *spwm* is then transferred to program memory of MCU together with the main program. It should be noted that *spwm* array should not be stored in RAM of MCU; because the lower end MCU's have very limited space of RAM.

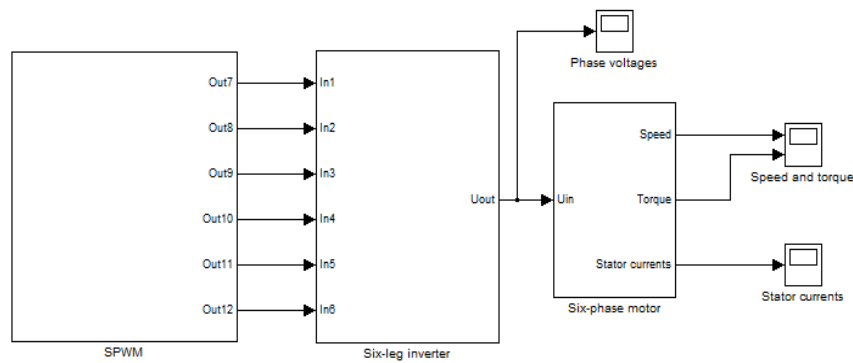
One more simplification could be carried out regarding the generation of six-phase voltages due to the 30 degree angular shift between them (figure 3). This leads to the fact that, every phase A is inverted and equal to

phase D and phase B is equal to inverted phase E and so on. This means, that MCU could generate only three SPWM signal and other three could be inverted in hardware level of voltage source inverter.

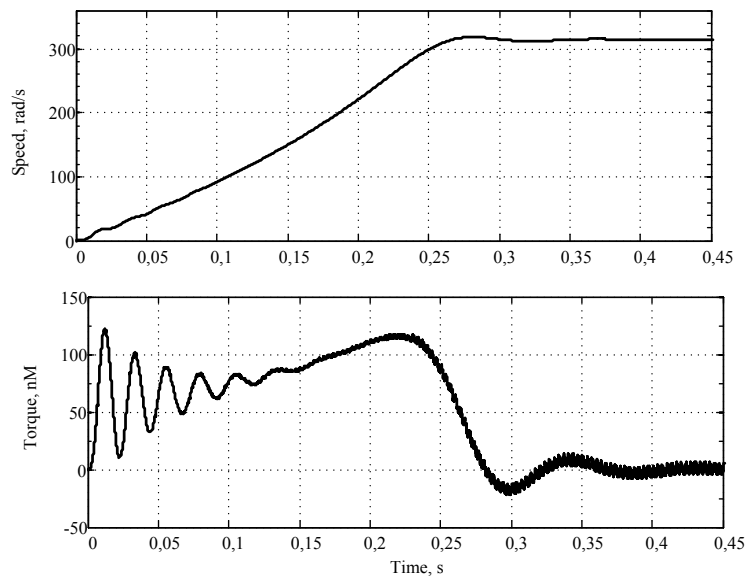


**Fig. 3. Six-phase voltages.**

Described algorithm was implemented in *Matlab Simulink* software. The model of six-phase drive is shown in figure 4.

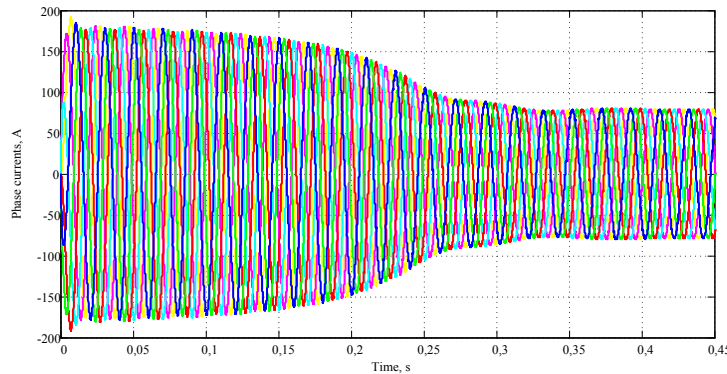


**Figure 4 – The model of six-phase voltage source inverter fed induction motor.**



**Figure 5 – Transients of motor speed and torque when motor supplied with 50 Hz phase voltages.**

SPWM carrier frequency is set to 3 kHz, generated six-phase voltage frequency is set to 50 Hz and the DC bus voltage is set to 565 V. The transients of motors speed and torque are shown in figure 5, and the phase current in figure 6.



**Figure 6 – Transients of motor phase currents when motor supplied with 50 Hz phase voltages.**

In conclusion as seen from modeling results developed technique could be used to generate a six-phase voltage using six-leg inverter and a low cost MCU. The generated six-phase voltages are almost pure sinusoidal, expect the noise in the carrier frequency diapason, but this could not be avoided. The stator currents of the motor are almost sinusoidal as well meaning that the motor should run smoothly without additional torque ripple and not to generate excessive heat. Also it should be noted that this method will be studied more deeply to develop a scalar based control.

#### LITERATURE

1 Kundrotas B. Application and perspectives of multiphase induction motors. Science – future of Lithuania. No 4. 2012. ISSN: 2029-2341. 2012. 67-70p.

2 Levi E., Bojoi R., Profumo F., Toliyat H. A., Williamson S. Multi-phase induction motor drives – a technology status review. IET Electr. Power Appl., Vol. 1, No. 4, July 2007. 489-516p.

3 Versele C., Deblecker O., Lobry J. Implementation of Induction Motor Drive Control Schemes in MATLAB/Simulink/dSPACE Environment for Educational Purpose, MATLAB for Engineers - Applications in Control, Electrical Engineering, IT and Robotics, Dr. Karel Perutka (Ed.), ISBN: 978-953-307-914-1, 2011. 366-386p.

4 Renukadevi G., Rajambal K.. FPGA Implementation of SVPWM Technique for Seven-Phase VSI. International Journal of Electronics and Electrical Engineering, Vol. 1, No. 4, Dec. 2013.

5 Kohlrusz G., Fodor D. Comparison of Scalar and Vector Control Strategies of Induction Motors. Hungarian Journal of Industrial Chemistry, Vol. 39, No. 2, 2011. 265-270p.

УДК 621.314

Студ. А. М. Лапс

Науч. рук.: доц. Н. П. Коровкина (кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ);  
доц. Н. Н. Пустовалова (кафедра информационных систем и технологий, БГТУ)

### **ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ СУШИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ «МАКИЛ»**

Высокие темпы прироста потребления электроэнергии по сравнению с другими видами энергоносителей являются мощным стимулом развития экономики страны, основанном на внедрении передовых энерго- и ресурсосберегающих технологий, повышении уровня автоматизации и регулирования производственных процессов.

Производство качественных деревянных конструкций невозможно без высокопроизводительной и эффективной сушки. Значительная энергоёмкость существующей технологии сушки пиломатериалов обуславливает актуальность обращения к более рациональным технологиям, основанным на использовании теплоты от сжигания отходов деревообработки: коры, опилок, стружки, обрезков.

Преимущества древесных отходов по сравнению с другими видами топлива состоит в том, что использование отходов в качестве топлива позволяет получать самую дешёвую тепловую энергию и наиболее эффективным путем решить проблема утилизации отходов.

При сушке пиломатериалов применяются аэродинамические камеры, в которых установлены ТЭНы и вентиляторы для принудительной циркуляции воздуха в камере. Существующая технология сушки древесины предусматривает постоянное использование пяти аэродинамических камер общим объемом 350 м<sup>3</sup>.

Фирмой ООО "Макил" (РБ) разработаны технологические схемы сушильных комплексов (СК) на базе теплоагрегатов УВН 100-500 кВт с воздушным теплоносителем.

Отличительной особенностью комплексов является способ подогрева сушильного агента, циркулирующего в камерах воздуха. В отличие от общепринятых схем, нагрев воздуха производится в теплообменнике воздухонагревательных установок УВН непосредственно при сжигании древесных отходов. Этот процесс можно отнести к классу конвективной бескалориферной сушки с теплоагрегатом.

Преимуществом такой сушки является:

- значительное сокращение теплотерь при теплопередаче и из-за рассеивания ввиду отсутствия промежуточного теплоносителя;
- более эффективный нагрев теплоносителя (воздуха) за счет большей разности температуры между теплоносителем и горючими газами в теплообменнике УВН;

– значительно меньшие эксплуатационные расходы процесса сушки, так как не нужна обработка воды и периодическое испытание котельно-трубопроводной системы.

Ограждающие конструкции выполнены из строительных материалов и из сборных утепленных металлических панелей. В состав комплекса входят камерный блок (камеры) и энергетический блок (топочная). Камерные блоки комплекса имеют объем единовременной загрузки от 10 до 150 м<sup>3</sup>. Возможно использование и цельнометаллических камер серийного производства. Камера оборудована системой автоматизации различного уровня управления.

Нагретый воздух в энергетическом блоке СК обеспечивает автономную работу сушильного комплекса и экологическую чистоту всего производства, так как уровень ПДК вредных веществ в продуктах сгорания не превышает норму. Теплоагрегаты УВН позволяют сжигать при естественной влажности кусковые (до 1 м) и мягкие (опилки) отходы, а также другое биотопливо растительного происхождения.

Воздухонагревательные установки обеспечивают бездефектную конвективную сушку пиломатериалов из древесины хвойных и твердых лиственных пород по II категории качества без использования системы увлажнения сушильного агента с прерывистой циркуляцией воздуха. Воздушный поток внутри камеры обеспечивается осевыми вентиляторами. Выбор метода контроля процесса сушки зависит от требуемого качества, объема пиломатериалов.

Лесосушильный комплекс представляет собой блок из двух сушильных камер 250 м<sup>3</sup> условного материала и помещения топочной, в которой установлены две воздухонагревательные установки УВН-250А. Они расположены в топочном помещении площадью 5,5x14,9 м, примыкающем к тыльной стороне камер. Габаритные размеры камеры 6700x7500x5800 мм. Дверной проем камеры – 6500x4100 мм. Закрывается герметичными металлическими сдвижными воротами. Они снабжены приводным механизмом. Загрузка камеры фронтальная (или боковая) с помощью автопогрузчика (или на рельсовой тележке). Каждый из теплоагрегатов имеет собственную систему рециркуляции воздуха производительностью 15 тыс. м<sup>3</sup>/час, пластинчатый теплообменник воздух-воздух и систему сброса влаги с ручным управлением. Камера снабжена вертикально-поперечной системой внутренней рециркуляции воздуха производительностью 250 тыс. м<sup>3</sup>/час на базе осевых вентиляторов. Система рециркуляции воздуха может быть автоматически реверсируемая.

Обслуживание воздухонагревательных установок УВН-250А осуществляется одним оператором в смену, который одновременно следит за режимами сушки; контроль и управление режимом сушки

осуществляет управляющая система АСК-6.

Годовой расход электроэнергии на сушку древесины аэродинамическими камерами составляет, кВт·ч/год:

$$W_p = P_i \cdot k_n \cdot k_t \cdot T_{\text{раб}} \cdot 10^{-3},$$

где  $P_i$  – номинальная мощность  $i$ -ого электродвигателя, кВт;  $k_n$  – коэффициент загрузки электродвигателя по мощности;  $k_t$  – коэффициент загрузки электродвигателя по времени;  $T_{\text{раб}}$  – годовой фонд рабочего времени сушильной установки, час.

$$W_p = 20 \cdot 15 \cdot 0,8 \cdot 0,75 \cdot 8760 \cdot 10^{-3} = 1\,576,8 \text{ тыс. кВт·ч.}$$

Энергоемкость процесса сушки при внедрении сушильных комплексов ООО «Макил» составляет 50 кВт час/м<sup>3</sup>. Потребляемые энергоресурсы сушильных комплексов: при  $U = 380$  В,  $P = 30$  кВт и отходов древесины до 1 т/сутки или 320 т в год. Годовой оборот комплекса составляет 4000 м<sup>3</sup>/год.

Годовой расход электроэнергии составит:

$$W_p = 4 \cdot 30 \cdot 0,8 \cdot 0,70 \cdot 8760 \cdot 10^{-3} = 588,7 \text{ тыс. кВт·ч}$$

Экономия электроэнергии при замене сушильных установок составит

$$W_3 = 1576,8 - 588,7 = 988,1 \text{ тыс. кВт·ч/год.}$$

Стоимость сэкономленной электроэнергии:

$$\mathcal{E} = \Delta W \cdot C, \text{ руб.,}$$

где  $C$  – стоимость кВт·ч электроэнергии, руб./кВт·ч. (170 т.руб/ кВтч).

Стоимость сэкономленной электроэнергии:

$$\mathcal{E} = \Delta W \cdot C = 988,0 \cdot 170000 = 167977 \text{ т. руб.}$$

При ориентировочном определении капитальных вложений ( $K$ ) стоимость проектных работ – 4%, монтажных – 3%, пуско-наладочных – 5% от стоимости оборудования ( $C_{\text{обор.}}$ , т. руб.).

$$K = 1,12 C_{\text{обор.}}, \text{ т. руб}$$

При стоимости сушильных установок 357085,7 т. руб. капитальные вложения:

$$K = 1,12 \cdot 357085,7 = 399936 \text{ т. руб.}$$

Срок окупаемости:

$$S_o = K/\mathcal{E}, \text{ мес.} \Rightarrow S_o = 399936 / 167977 = 2,3 \text{ года.}$$

Выполненные расчеты свидетельствуют о высокой экономической эффективности новых сушильных комплексов с применением отечественных (особенно стационарных местных) биотопливных теплогенераторов производства ООО "Макил" (РБ).



УДК 681.5

Студ. О.Л. Иващенко, студ. В.А. Алешаускас

Науч. рук. доц. Д.Н. Свирский

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## АНАЛИЗ ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАСХОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКИХ 3D-ПРИНТЕРОВ

История установок для печати объемных образцов насчитывает уже почти три десятилетия, но долгое время они оставались экзотическими устройствами с запредельной ценой и очень ограниченной сферой применения. Однако в последние годы интерес к ним стал возрастать не только у энтузиастов или узких специалистов: компании, занимающиеся производством и проектированием самой различной продукции, активно используют 3D-принтеры, а правительства наиболее развитых стран делают или планируют в ближайшее время сделать инвестиции в создание центров развития технологий 3D-печати, способных сократить издержки производства сложной технической продукции [1].

На рисунке 1 отражена динамика развития оборудования аддитивных технологий в целом (сплошная линия) и 3D-принтеров в частности (пунктир) [2].

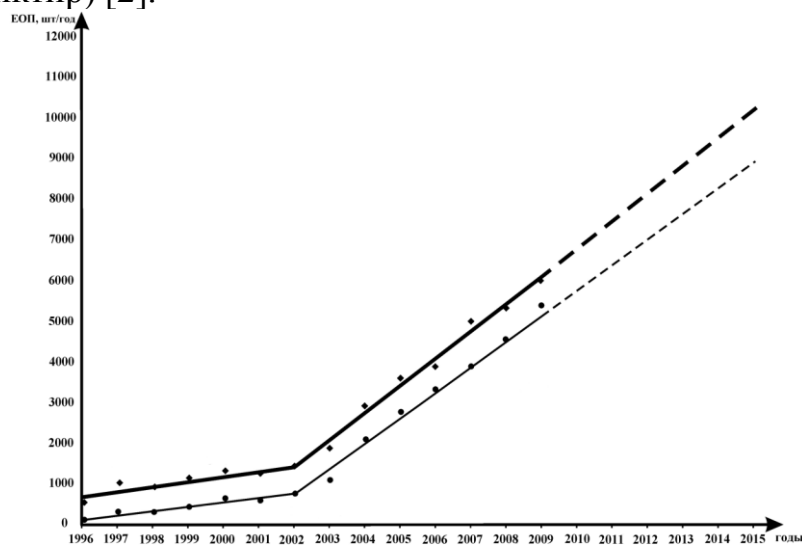


Рисунок 1 – Рост ежегодного объема продаж (ЕОП)  
(общего и 3D-принтеров)

После 2002 г. наблюдается резкий скачок в производстве и продаже подобного оборудования, связанный, по нашему мнению, с возрастанием технологических возможностей использования в 3D-принтерах множества традиционных конструкционных материалов. Это привело к расширению сферы применения оборудования трехмерной печати. К ставшему уже привычным к началу 21-го века использо-

вание аддитивных технологий в дизайне, архитектурном и художественном моделировании прибавились автомобиле-, судо- и машиностроение, медицина, аэрокосмическая, ювелирная, а в самое последнее время пищевая промышленность и строительство.

Для «материализации» результатов трехмерной компьютерной графики в конструкторском, дизайнерском и архитектурном проектировании с помощью технологий трехмерной печати используются воск, АВС-пластик, гипс.

Воск – натуральный термопластичный материал, давно используемый для создания прототипов ювелирных изделий, небольших скульптурных композиций и прочих малоразмерных деталей, создаваемых методом литья. Изделия имеют очень качественную, близкую к идеальной, поверхность. Температура плавления хорошего модельного воска находится в пределах 100–120°C, температура застывания — 60 – 80°C. Используется технология напыления капель нагретого материала.

АВС-пластик (акрилонитрилбутадиенстирол) не имеет запаха, не токсичен, ударопрочен и эластичен. Температура плавления АВС-пластика составляет от 240 °С до 280 °С. Предельный показатель прочности пластика на разрыв составляет 2 400 МПа (при температуре +23°C), а ударная прочность, которой характеризуется АВС-пластик, достигает 130 кДж/м<sup>2</sup> (при температуре +23°C) и 100 кДж/м<sup>2</sup> (при температуре +30°C). Температура размягчения пластика равна +100°C.

В современной 3D печати широко применяются гипсовые материалы для изготовления объектов, предназначенных для презентаций. Так как гипсовые детали отличаются высокой термостойкостью, их используют также в качестве моделей для литья. Используется технология послойного распределения клея по гипсовому порошку [3].

Для изготовления модельной и литейной оснастки кроме перечисленных материалов дополнительно применяют нейлон и лед. Печать нейлоном имеет много общего с печатью АВС-пластиком. Исключениями являются более высокая температура печати (около 320 °С), необходимость откачки воздуха из экструдера из-за токсичности компонентов нейлона. Очень прочный и одновременно гибкий материал. Печать льдом протекает при температуре –22°C, в качестве расходных материалов используются вода и метиловый эфир с температурой 20°C.

При производстве деталей промышленных изделий чаще всего используются чистые металлы и сплавы в жидком и порошкообразном состоянии в зависимости от выбранной технологии печати: технологии селективно-лазерное спекание, прямое металлическое лазерное спекание, электронно-лучевая плавка. В последнее время активно применяются пластики, например, полифенилсульфон, напоминающий обычное стекло, но превосходящий его по прочности.

В медицине для создания пористых эндопротезов используются металлические порошки в технологии селективного лазерного спекания. Кроме того, нашел свое применение полилактид – это самый биологически совместимый и экологически чистый материал.

Для 3D печати несущих элементов конструкции домов в строительстве с недавнего времени используется специальный быстротвердеющий реакционно-порошковый бетон, армированный стальной или полимерной микрофиброй формула которого на 95% совпадает с формулой обычного бетона. Разработанная технология печати называется Contour Crafting. Расположенное на перекладине и движущееся на каретке гигантское сопло слой за слоем выдавливает бетон по заложенному программой контуру здания [4].

По той же технологии принтер наносит каждый следующий слой шоколада поверх предыдущего в производстве эксклюзивных кондитерских изделий. Благодаря способности шоколада быстро твердеть при охлаждении, процесс печати протекает довольно быстро [3].

Таким образом, рост популярности технологий и оборудования трехмерной печати обусловлен приспособлением известных конструкционных и созданием специальных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 iXBT. 3D-печать: прошлое, настоящее и немного о будущем. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ixbt.com/printer/-3d/3d\\_common.shtml](http://www.ixbt.com/printer/-3d/3d_common.shtml). – Дата доступа: 15.04.2014.

2 Свирский, Д. Н. Развитие мирового рынка автоматического оборудования аддитивных технологий / Д. Н. Свирский, О. И. Александров, В. А. Алешаускас, О. Л. Иващенко // Технология – оборудование-инструмент-качество: тезисы докл. междунар. науч.-техн. конф., Минск, 9–10 апреля 2014 г. – Минск: Бизнесофсет, 2014. – С. 99–100.

3 ORGPRINT. Материалы для 3D-печати [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.orgprint.com/ru/wiki/materialy-dlja-3d-pechati>. – Дата доступа: 15.04.2014.

4 CONTOUR CRAFTING [Электронный ресурс] – Режим доступа: <http://www.contourcrafting.org/> – Дата доступа: 15.04.2014.

УДК 621.311

Студ. Е.К. Кислицкая, Маерович В.В.

Науч. рук. доц. О.И. Александров

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **АЛГОРИТМ ДЛЯ РАСЧЕТА РЕЖИМА ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕТИ С ВЫБОРОМ ОПТИМАЛЬНЫХ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТРАНСФОРМАЦИИ**

Для расчета и оперативной коррекции режима электрической сети предлагается методика оптимизации коэффициентов трансформации

трансформаторов, имеющих устройство регулирования под нагрузкой (РПН). При неучете в первом приближении различия приведенных узловых напряжений по величине и фазе и, принимая их равными среднему эксплуатационному напряжению сети  $\underline{U}_{cp}$ , в соответствии с принципом наложения запишем выражение для потоков в ветвях комплексной мощности

$$\underline{S} = \underline{C}\underline{s} + \underline{Y}_{c.v.}\underline{E}U_{cp}, \quad (1)$$

где  $\underline{S}$  – вектор-столбец мощностей в ветвях;  $\underline{s}$  – вектор-столбец узловых мощностей;  $\underline{C}$  – матрица коэффициентов распределения токов;  $\underline{Y}_{c.v.}$  – матрица собственных и взаимных проводимостей ветвей;  $\underline{E}$  – столбцовая матрица ЭДС в ветвях.

После проверки ветвей по пропускной способности можно выделить множество линий  $v \in V$  с нарушенными режимными ограничениями. Соответственно формируется вектор

$$\Delta \underline{S} = \text{colon}[\Delta \underline{S}_1, \Delta \underline{S}_2, \dots, \Delta \underline{S}_v, \dots, \Delta \underline{S}_V], \quad (2)$$

компоненты которого равны

$$\Delta \underline{S}_v = \begin{cases} \bar{S}_v - \underline{S}_v^{\max}, & \text{если } \underline{S}_v^{\max} < \bar{S}_v \\ 0, & \text{если } \underline{S}_v^{\max} \geq \bar{S}_v \end{cases}$$

где  $\underline{S}_v^{\max}$  – максимально допустимый поток мощности в ветви  $v$ ;  $\bar{S}_v$  – поток мощности в  $v$ -й линии в рассматриваемом режиме;  $\bar{V}$  – множество линий с нарушенными режимными ограничениями.

В выражении (1) режимные параметры  $\underline{S}$ ,  $\underline{s}$ ,  $\underline{E}$  в области решения заменим приращениями  $\Delta \underline{S}$ ,  $\Delta \underline{s}$ ,  $\Delta \underline{E}$ . Тогда

$$\Delta \underline{S} = \underline{C} \Delta \underline{s} + \underline{Y}_{c.v.} \Delta \underline{E} U_{cp}. \quad (3)$$

В формуле (2) известными являются компоненты вектора  $\Delta \underline{S}$ , а неизвестными – векторы  $\Delta \underline{s}$ , соответствующие узлам с источниками регулирования активной и реактивной мощностей, и  $\Delta \underline{k}$ , соответствующие ветвям, имеющим трансформаторы с РПН. Считая, что коррекция режима выполняется без изменения узловых мощностей, формулу (2) преобразуем к виду

$$\Delta \underline{S} = \underline{Y}_{c.v.} \Delta \underline{E} U_{cp}. \quad (4)$$

Теперь  $\underline{Y}_{c.v.}$  можно рассматривать как матрицу чувствительности перетоков в ветвях при изменении коэффициентов трансформации регулируемых трансформаторов. Подставляя в (4) выражение для ЭДС, получим

$$\Delta \underline{S} = \underline{Y}_{c.v.} (\mathbf{e}^{(m)} - \Delta \underline{k}) U_{cp}^2, \quad (5)$$

где  $\Delta \underline{k}$  – вектор-столбец отклонений относительных коэффициентов трансформации по отношению к исходному режиму;  $\mathbf{e}^{(m)}$  – вектор-столбец, состоящий из  $m$  единиц.

Будем считать критерием оптимальности минимальные по сравнению с исходным режимом изменения коэффициентов трансформации. Тогда вектор  $\Delta \underline{k}$ , найденный из (5), будет соответствовать этому критерию. Для ускорения расчетов целесообразно сформировать уплотненные матрицу и вектор в формуле (5). Потому исключим: из вектора  $\Delta \underline{S}$  нулевые элементы, соответствующие ветвям с ненарушенными режимными ограничениями; из вектора  $\Delta \underline{k}$  – элементы, соответствующие ветвям, не имеющим трансформаторов с РПН; из матрицы  $\underline{Y}_{c.v.}$  – соответствующие строки и столбцы. Выражение (5) получит вид

$$\Delta = \dot{\underline{Y}}_{c.v.} \underline{U}^{(m)} - \Delta \dot{U}_{cp}^2,$$

где  $\Delta$ ,  $\Delta$  – уплотненные векторы  $\Delta \underline{S}$ ,  $\Delta \underline{k}$ ;  $\dot{\underline{Y}}_{c.v.}$  – уплотненная матрица  $\underline{Y}_{c.v.}$ .

Для определения вектора  $\Delta$  предлагается следующий алгоритм.

1 Проводится расчет потокораспределения в схеме (исходный режим).

2 Проверяется допустимость исходного режима по пропускной способности. Формируется вектор нарушений режимных ограничений  $\Delta \underline{S}$ . Вектор  $\Delta \underline{S}$  и матрица  $\underline{Y}_{c.v.}$  уплотняются. Если вектор  $\Delta$  нулевой, то переход к п. 17.

3 Среди элементов вектора  $\Delta$  отыскивается наибольший

$$\max(\Delta_v), v \in V.$$

4 В строке матрицы  $\dot{\underline{Y}}_{c.v.}$ , соответствующей найденному в п.3 элементу, осуществляется поиск наибольшего по модулю компонента, который однозначно определяет ветвь  $\omega$ , наилучшую в смысле чувствительности перетока мощности в  $v$ -й ветви при вариации коэффициентов трансформации

$$\max |\dot{\underline{Y}}_{c.v.}^{(v)} \omega|, \omega \in W.$$

5 Определяется значение коэффициента трансформации в ветви  $\omega$

$$\Delta k_{\omega} = 1 + \frac{\Delta}{\dot{\underline{Y}}_{c.v. \omega}^{(v)}}.$$

6 Проверяется, находится ли новое значение коэффициента трансформации

$$\underline{k}'_{\omega} := \underline{k}_{\omega} + \Delta k_{\omega}$$

в ветви  $\omega$  в допустимом диапазоне регулирования

$$\underline{k}_{\omega}^{\min} \leq \underline{k}'_{\omega} \leq \underline{k}_{\omega}^{\max}.$$

7 Если да, то переход к п.10.

8 Если нет, то коэффициент трансформации в ветви  $\omega$  устанавливается равным предельному значению

$$\underline{k}_{\omega} := \underline{k}_{\omega}^{\max(\min)}.$$

9 Считается, что возможности ветви  $\omega$  в коррекции режима исчерпаны, и она исключается из дальнейшего рассмотрения. Соответственно уплотняются матрицы  $\underline{Y}_{c.v.}$  удалением столбца  $\omega$  и вектор  $\Delta \underline{k}$  — удалением элемента  $\Delta \underline{k}_{\omega}$ .

10 Проводится пересчет компонентов вектора  $\Delta \underline{\tilde{S}}$  по формуле

$$\Delta \underline{\tilde{S}} := \Delta \underline{\tilde{S}} + \underline{Y}_{c.v.}^{(v)} U_{cp}^2.$$

11 Проверяется, остались ли еще ветви со средствами регулирования коэффициентов трансформации.

12 Если да, то переход к п.3.

13 Если нет, переход к п.17.

14 Проверяется, все ли нарушения ограничений рассмотрены.

15 Если да, то переход к п.17.

16 Если нет, проводится уплотнение матрицы  $\underline{Y}_{c.v.}$  удалением строки  $v$  и вектора  $\Delta \underline{\tilde{S}}$  — удалением компонента  $\Delta \underline{\tilde{S}}_v$ . Переход к п.3.

17 Конец работы.

Предлагаемый алгоритм оперативной коррекции режима электрической сети хорошо согласуется с общей теорией оптимального дискретного управления (принципом наименьшего уклонения).

Применение данного алгоритма коррекции режима с помощью регулирования узловых мощностей позволит создать систему алгоритмов оперативной коррекции режима с использованием в качестве регулирующих элементов как коэффициентов трансформации трансформаторов с РПН, так и электростанций и источников реактивной мощности.

УДК 621.7 : 68

Студ. А. В. Ярук, Н. Ю. Тананко

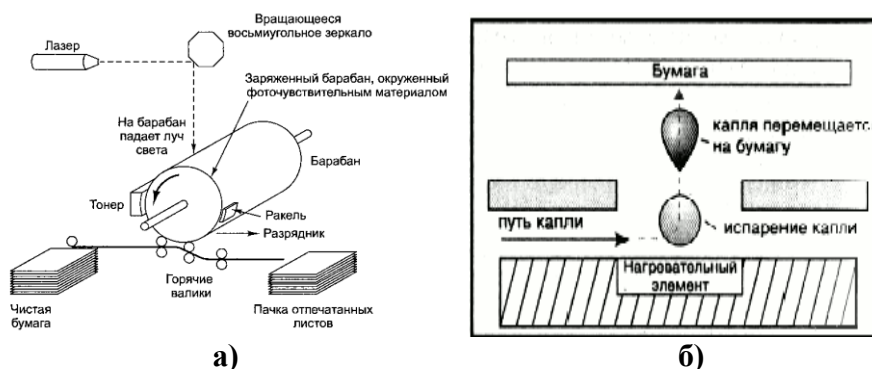
Науч. рук. доц. Д. Н. Свирский

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **АНАЛИЗ КОНСТРУКЦИЙ АВТОМАТИЧЕСКОГО ОБОРУДОВАНИЯ ДЛЯ ТРЕХМЕРНОЙ ПЕЧАТИ**

В настоящее время принтеры заняли устойчивое положение в жизни. Наиболее распространенные технологии печати: лазерная и струйная. Современные модели струйных принтеров в своей работе могут использовать следующие методы: а) пьезоэлектрический метод; б) метод газовых пузырей; в) метод drop-on-demand (рисунке 1). Однако плоская печать уже не может в полной мере удовлетворить потреб-

ности современного человека. Поэтому произошел переход от двумерной печати к трехмерной. При этом в основе конструкций 3D принтеров лежат показанные технологические схемы и их гибриды.



**Рисунок 1 – Схемы современных 2D принтеров**

Сегодня технологии и оборудование 3D печати развиваются с высокой скоростью. Они стали одним из ярчайших технических достижений рубежа 21 века. Существует десяток технологий 3D печати, которые отличаются друг от друга по типу используемого материала и способам его нанесения. В настоящее время наибольшее распространение получили следующие технологии 3D печати: лазерное спекание порошковых материалов, технология струйного моделирования, послойная печать расплавленной полимерной нитью [1].

Селективное лазерное спекание (SLS) — это послойное последовательное расплавление металлического порошкового материала при помощи лазерного излучения (рисунок 2). Такая технология позволяет получать многоканальные изделия со сложнейшей внутренней геометрией.



**Рисунок 2 – Схема 3D принтера по технологии SLS**

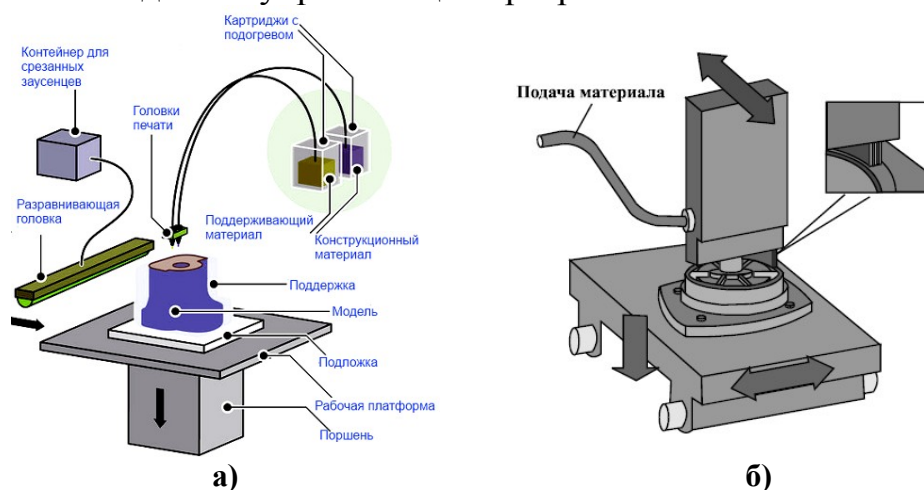
Принцип селективного лазерного спекания основан на послойном спекании порошка на подвижной платформе. Порошок с помощью керамического «ножа» наносится на платформу, под действием твердотельного лазера он спекается, затем платформа опускается на толщину

слоя и наносится новый слой металлического порошка. Важная особенность технологии — отсутствие необходимости в поддерживающих структурах, так как излишек окружающего порошка по всему объему не дает модели разрушиться, пока окончательная форма еще не обрете-на и не достигнута прочность целевого объекта.

На каждом этапе SLS-печати можно выбирать, как лучше действовать. Порошок может распыляться или наноситься валиком. Спекание может проводиться только на участке, который соответствует границе перехода, или плавят по всей глубине модели. Кроме того, само спекание может варьироваться по силе, температуре и длительности.

По технологии струйного моделирования или Ink Jet Modeling струйная печатающая головка распределяет жидкий клеевой состав на водной основе, который склеивает порошок, формируя слои будущей модели (рисунок 3). Клей, поочередно поступающий в каждую печатающую головку, распределяется в соответствии с заданной программой и застывает сразу же после нанесения. По завершении формирования одного уровня вращающаяся головка проверяет его толщину и приступает к работе над следующим. По окончании процесса печати (выращивания) модель извлекается из массы порошка. Порошок, не использованный в процессе построения модели, применяется для печати следующих моделей.

Многоструйное воспроизведение (Multi-Jet Modeling или MJM): По этому способу модель строится с использованием техники, сходной со струйной печатью на обычном принтере, но в трех измерениях. Рабочий орган — «печатающая головка» — включает 352 сопла, возможно до 1536, образующих линейную решетку: струя из каждого сопла осаждает специально разработанный термополимерный материал там, где он необходим по управляющей программе.

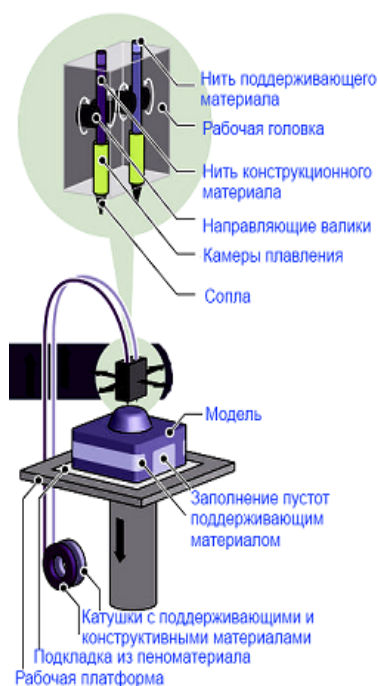


а) по технологии IJM; б) по технологии MJM  
**Рисунок 3 – Схемы 3D струйных принтеров**



Головка MJM движется возвратно-поступательно по оси X, формируя слой. После завершения построения первого слоя платформа опускается по оси Z на величину, равную его толщине, и начинается формирование следующего слоя.

Технология FDM печати расплавленной полимерной нитью заключается в следующем: выдавливающая головка с контролируемой температурой разогревает до полужидкого состояния нити из пластика, воска, поликарбоната, и с высокой точностью подаёт полученный термопластичный моделирующий материал тонкими слоями на рабочую поверхность 3D принтера. Слои наносятся друг на друга, соединяются между собой и отвердевают, постепенно формируя готовое изделие. При использовании металлов намотанная на бобину проволока 0,1 0,2 мм подается в головку FDM, оплавляється и через сопло подается на платформу. Слои формируются в соответствии с 2D моделью. После формирования слоя по всему сечению платформа установки опускается на шаг, равный толщине слоя, и процесс повторяется до полного построения твердотельной модели.



**Рисунок 3 – Схема FDM принтера**

Таким образом, прослеживается явная эволюционная связь конструктивных схем 3D принтеров и их различных исполнений с традиционными 2D предшественниками. Несмотря на то, что технологии лазерного спекания порошков достигли коммерческого успеха раньше представителей «струйной» ветви трехмерной печати, прежде всего из-за возможности получения конечной продукции при использовании в качестве материала металлов и керамики, тем не менее сейчас струйные 3D принтеры оказались более конкурентоспособными за счет универсальности в отношении используемых материалов, в том числе весьма экзотических (от бетона до шоколада [2]).

## ЛИТЕРАТУРА

1 iXBT. 3D-печать: прошлое, настоящее и немного о будущем. [Электронный ресурс]. – Режим доступа: [http://www.ixbt.com/printer/-3d/3d\\_common.shtml](http://www.ixbt.com/printer/-3d/3d_common.shtml). – Дата доступа: 15.04.2014.

2 ORGPRINT. Материалы для 3D-печати [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.orgprint.com/ru/wiki/materialy-dlja-3d-pechati>. – Дата доступа: 15.04.2014.

УДК 681.5.03

Студ. О. С. Рыжова, В. С. Романюк

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СИСТЕМЫ С ВОДНОЙ ДИСПЕРСНОЙ СРЕДОЙ

Существует ряд приборов, работа которых основана на преобразовании физических явлений в изменение емкости: емкостные уровнемеры, емкостные манометры, датчики, преобразователи влажности воздуха и т. д. [1-3]. Также с помощью данного подхода возможен анализ динамики пропитки фильтровальной бумаги водой [4].

Емкостной преобразователь, параметры которого зависят от измеряемой физической величины, включается в измерительную цепь. Данные схемы могут быть построены на различных принципах, однако наибольшее распространение получили приборы на основе преобразования емкости в частоту (время) за счет использования мультивибраторных (одновибраторных) генераторов [5], а также устройства, работа которых основана на использовании резонансных контуров. Учесть наличие паразитивной составляющей в емкостном преобразователе легче путем использования схем определения полного сопротивления, но такие приборы значительно сложнее в изготовлении и требуют использования микропроцессорных элементов для их реализации.

Проведенные эксперименты по изучению динамики пропитки фильтровальной бумаги на базе прибора Е7-12, для различных жидкостей показали (таблица 1) [6], что диапазон изменения параметров схемы замещения (рисунок 1) измерительного преобразователя достаточно широк. Особенно это касается паразитивного активного сопротивления  $r_x$ . Однако в случае контроля скорости распространения фронта по одному направлению измерительного преобразователя, его значения уменьшатся примерно в два раза.

**Таблица 1 – Диапазон изменения параметров схемы замещения измерительной ячейки**

Среда	Диапазоны проводимостей, mS	Диапазоны емкостей, нФ
Вода	0,08 - 6,14	0,502 - 4,73
Суспензия с глиной	0,24 - 6,20	0,501 - 4,26
Масло	0,09 - 0,14	0,501 - 1,46

Прибор Е7-12 производит измерения на частоте 1 МГц. Для оценки динамических свойств на других частотах был проведен ряд экспериментов. С этой целью последовательно с измерительным конденсатором (первичный емкостной преобразователь) включали дополнительное активное сопротивление  $R$  и полученная схема подключалась к генератору с переменной частотой. В процессе измерения на различных частотах контролировали напряжение на измерительном

конденсаторе  $U_C$ , напряжения на добавочном сопротивлении  $U_R$  и входное напряжение  $U$ . Для повышения точности измерения добавочное сопротивление в процессе измерения подбиралось таким образом, чтобы углы  $\varphi$ ,  $\alpha$  и их сумма была больше  $10^\circ$ , но меньше  $80^\circ$  (рисунок 2). Напряжение в измерительной цепи было порядка 10 В, частота изменялась в диапазоне от 10 до 1 МГц.

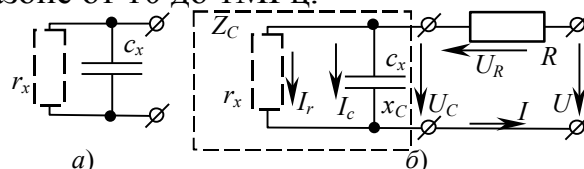


Рисунок 1 – Схема замещения измерительной ячейки (а) и измерительная схема эксперимента определения частотных характеристик (б)

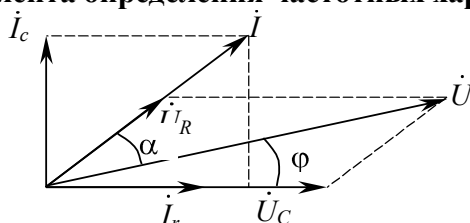


Рисунок 2 – Векторная диаграмма измерительной схемы эксперимента

Измерения проводились на сухой и смоченной бумаге. Для получения смоченной бумаги с различным количеством воды постепенно добавлялись порции 6 мл и выдерживалось время до полного впитывания. Объемы порций были выбраны исходя из желаемого числа контрольных точек и максимального объема впитывания 17 – 19 мл образцом фильтровальной бумаги, который был определен экспериментальным путем [6]. Емкостной первичный преобразователь подключался к генератору синусоидальных колебаний, и проводились измерения на контрольных частотах. В начале и в конце измерения с помощью прибора Е12-7 проводился контроль параметров схемы замещения. После выполнения серии измерений для образца с заданным количеством впитанной воды добавлялась следующая порция. Серии измерений эксперимента повторялись три раза, полученные результаты усреднялись. В результате проведенных измерений было отмечено, что с учетом незначительной выдержки времени для впитывания после добавления порции воды, а также с учетом длительности измерения по заданным частотам не более 6 – 8 мин при выполнении контроля параметров схемы замещения с помощью Е7-12, было зафиксировано изменение параметров бумаги во времени. При этом, чем больше воды напиталось бумагой, тем больше могло быть расхождение в результатах (до 8%) в сторону увеличения емкости. Результаты зависимости параметров схемы замещения от частоты можно наблюдать на графиках (рисунка 3 – 5), которые показывают, что любой из параметров схемы замещения может быть использован для преобразования в расстояние.

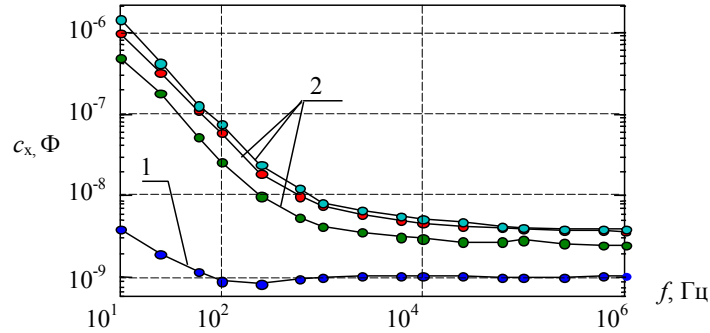


Рисунок 3 – Зависимость емкости  $c_x$  от частоты  $f$  для сухой (1) и смоченной (2) бумаги

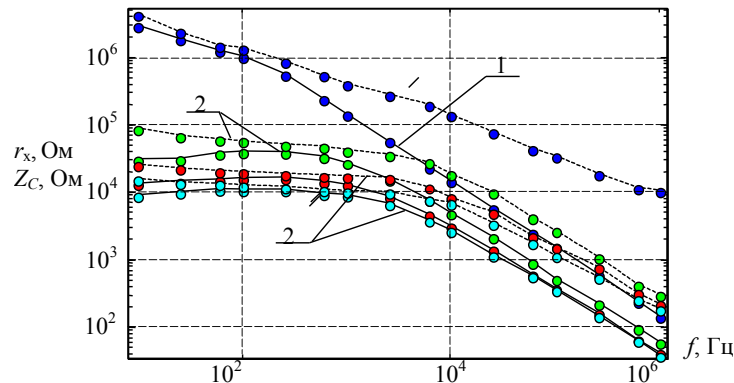


Рисунок 4 – Зависимость  $r_x$  (---) и  $Z_c$  (—) от частоты для сухой (1) и смоченной (2) бумаги

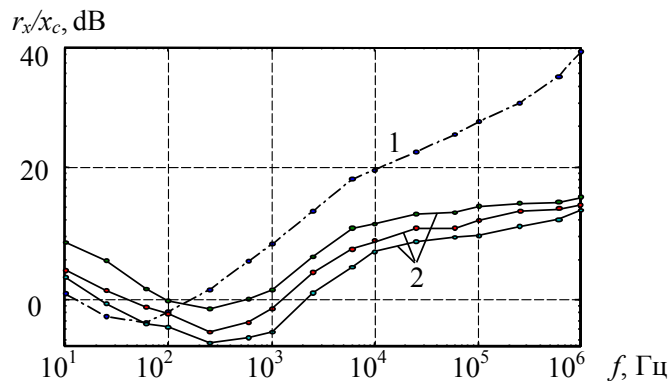


Рисунок 5 – Зависимость  $r_x$  к  $x_c$  от частоты для сухой (1) и смоченной (2) бумаги

Использование  $c_x$  для идентификации динамики пропитки может быть положено в основу любого из принципа построения преобразователей. Где-то, начиная с 2,5 кГц, зависимость емкости от частоты минимальна. Кроме этого, увеличивается отношение между сопротивлениями  $r_x$  и  $x_c$ , что позволит получить информацию о координате через определение емкости и уменьшить влияние  $r_x$  на точность измерения. Однако сдвиг рабочего диапазона преобразователей в сторону увеличения частоты будет приводить к увеличению измерительных токов, поскольку сопротивление стремительно снижается и уже на частоте 100 кГц становится меньше 1 кОм.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Шишмарев, В. Ю. Средства измерений: учебник для студ. учреждений с проф. образования / В. Ю. Шишмарев. – 4-е изд., стер. – М. Издательский центр «Академия», 2010. – 320 с.

2 Сошинов, А. Г. Преобразователи неэлектрических величин: Учеб. пособие./ ВолгГТУ, Волгоград, 2002. – 36 с.

3 R.S. Khandpur. Handbook of Analytical Instruments. – 2nd Revised edition – London: McGraw-Hill Professional, 2006. – 770 p.

4 Гринюк, Д. А. Устройство непрерывного измерения процесса смачивания/ Д. А. Гринюк, И. О. Оробей, Н. М. Богослав // Труды БГТУ. Сер. VI, Физ.-мат. науки и информатика. - 2011. - Вып. XVIII. - С.108–112.

5 Vladimir Mitrovic. Pico C.//Elektor Electronics №4 2011 – С. 24-29

6 Богослав, Н. М. Экспериментальное исследование динамики круговой пропитки / Н. М. Богослав, Д. А. Гринюк, И. О. Оробей // Труды БГТУ - 2013. - №6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 99–103.

УДК 621.3

Студ. А.Ю. Русак, М.А. Кашкан

Науч. рук. доц. В.В. Сарока, доц. Д. А. Гринюк,

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

**НАСТРОЙКА СХЕМЫ СМЕЩЕНИЯ ПОСТОЯННОЙ  
СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА ОПЕРАЦИОННОМ УСИЛИТЕЛЕ  
НА МАКСИМАЛЬНУЮ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ**

Полупроводниковые приборы характеризуются существенными нелинейностями при их прямом использовании. Для обеспечения линейности преобразования входного аналогового сигнала с помощью постоянной составляющей производят смещение режима работы в область наилучших линейных свойств данного прибора.

Пусть на входе схемы имеется сигнал вида

$$x(t) = a + b \sin \omega t,$$

который требуется преобразовать в сигнал

$$y(t) = c + d \sin \omega t - \tau.$$

Данное преобразование на операционном усилителе (ОУ) можно осуществить с помощью инвертирующего усилителя-сумматора (рисунок 1, а) или дифференциального усилителя (рисунок 1, б).

На входе обеих схем присутствует повторитель для уменьшения влияния усилительных каскадов друг на друга. Входное сопротивление усилителя-повторителя определяет входное сопротивление самого ОУ, которое может достигать сотен ГОм. Поскольку ОУ, который охвачен обратной отрицательно связью, стремится свести к нулю разность потенциалов между входами, то обе схемы на рисунке 1, будут иметь входным сопротивлением как сумму сопротивлений  $R1 + R4$ .

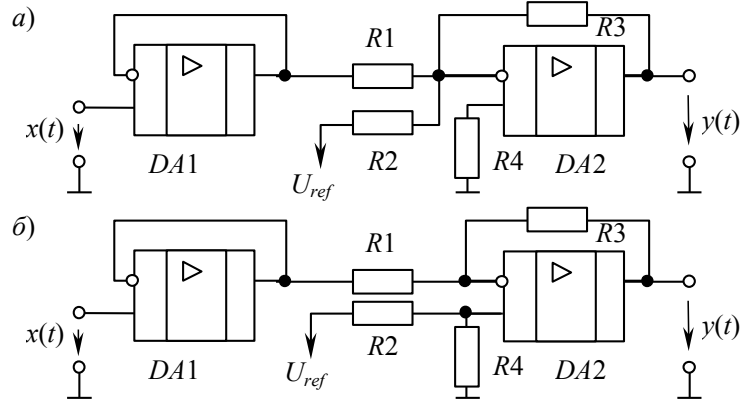


Рисунок 1 – Два варианта схем для обеспечения смещения

Сопротивление  $R4$  в схеме на рисунке 1, а не влияет напрямую на преобразование сигналов и не является обязательным, однако оно способствует уменьшению влияния входных токов, которые не равняются 0 у реальных операционных усилителей, на точность преобразований. Обычно оно выбирается равным сопротивлению обратной связи  $R3$ , но гораздо точнее его рассчитывать (для нашей схемы) как эквивалент параллельному соединению  $R4 = R3 \parallel R2 \parallel R1$ .

$$y \llcorner = - \frac{R3}{R1} x \llcorner - \frac{R3}{R2} U_{ref}$$

Гармоническая составляющая  $x(t)$  является обычно информативным сигналом, соотношение резисторов  $R3$  и  $R1$  определяется соотношением переменных амплитуд.

$$\frac{R3}{R1} = \frac{1}{b}$$

Для определения напряжения смещения  $U_{ref}$  сделаем подстановку входного значения, принимая во внимание что  $R1 = R2$ ,

$$\begin{aligned} y \llcorner &= - \frac{R3}{R1} x \llcorner - \frac{R3}{R2} U_{ref} = - \frac{d}{b} a + b \sin \omega t \llcorner - \frac{d}{b} U_{ref} = \\ &= - \frac{d}{b} a - \frac{d}{b} U_{ref} + d \sin \omega t \llcorner \cdot \tau \llcorner \end{aligned}$$

Тогда с учетом

$$c = - \frac{d}{b} a - \frac{d}{b} U_{ref} \Rightarrow U_{ref} = - \left( \frac{cb}{d} + a \right)$$

Для дифференциального усилителя общая схема преобразования определяется формулой

$$y \llcorner = - \frac{R3}{R1} x \llcorner + \left( \frac{R2}{R2 + R4} \right) \left( \frac{R3}{R1} + 1 \right) U_{ref}$$

В случае, если  $R1 = R2$  и  $R3 = R4$ , исходная формула упрощается

$$y \llcorner = - \frac{R3}{R1} x \llcorner + \frac{R4}{R2} U_{ref}$$

Принимая условие  $R3/R1 = d/b$  и совершив ту же подстановку, что и для сумматора придем к выражению

$$y(t) = -\frac{d}{b}a + \frac{d}{b}U_{ref} + d \sin(\omega t + \tau)$$

Как следствие

$$c = -\frac{d}{b}a + \frac{d}{b}U_{ref} \Rightarrow U_{ref} = \frac{cb}{d} + a \quad (1)$$

Рассмотрим пример. Пусть

$$x(t) = 0,339 + 0,331 \sin(\omega t), \quad y(t) = 0,953 + 2,17 \sin(\omega t + \tau) \quad (2)$$

Резисторы должны быть в соотношении

$$\frac{R3}{R1} = \frac{d}{b} = \frac{2,17}{0,331} = 6,56$$

Для определения степени преобразования в схемах на операционных усилителях резисторы в общем случае стараются выбирать от 2 кОм до 1 МОм. Исходя из экономии энергии выберем из ряда E24 резистор  $R3$  поближе к верхней границе 510 кОм, тогда расчетное значение  $R1 = 77,79 \cdot 510$  кОм. Ближайшее значение из ряда E24 будет 75 кОм. Ряд E24 характеризуется точность 5%. Выбранный резистор обеспечит требуемый коэффициент усиления с определенным отклонением. Свою лепту может внести и колебания  $R3$  и  $R1$  в рамках 5%. Определим дополнительный построечный резистор, последовательно к  $R1$ , который позволит требуемый функционал схемы.

$$\frac{1,05R3}{0,95R1 + R5} = 6,56 \Rightarrow R5 = \frac{1,05}{6,56}R3 - 1,95R1 = 0,38 \text{ кОм}$$

Таким образом, используя дополнительный  $R5$  в 11 кОм, можно обеспечить настройку схему наилучшим образом.

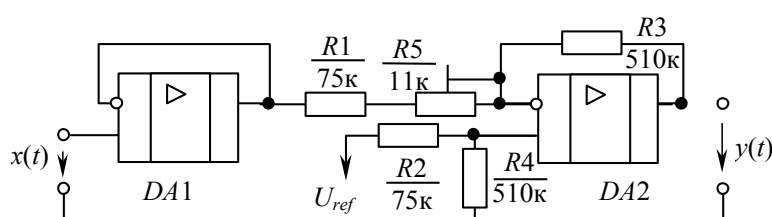


Рисунок 2 – Схема преобразования с резистором настройки

Для задания  $U_{ref}$  воспользуемся схемой на резистивном делителе (рисунок 3, а), которую «развяжем» с помощью повторителя на операционном усилителе от основной схемы преобразования. За основу возьмем схему на дифференциальном усилителе (рисунок 2). В качестве источника возьмем напряжение питания микросхем  $E = 9$  В. Согласно (1), при условии данных (2), мы получим

$$U_{ref} = \frac{cb}{d} + a = \frac{0,953}{6,56} + 0,339 = 0,484 \text{ В.}$$

Для расчета резистивного делителя  $R7$  и  $R8$  зададимся током через делитель  $I_D = 0,1$  мА, тогда резисторы

$$R8' = \frac{U_{ref}}{I_D} = \frac{1,484}{10^{-3}} = 1,484 \text{ кОм}; \quad R7' = \frac{E - U_{ref}}{I_D} = \frac{9 - 1,484}{10^{-3}} = 7,516 \text{ кОм}.$$

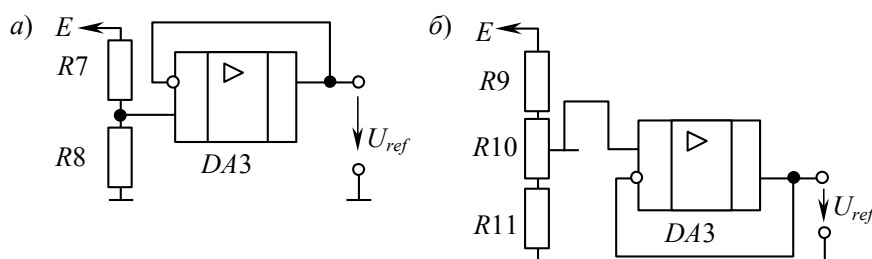


Рисунок 3 – Схемы формирования  $U_{ref}$

Ближайшими резисторами из ряда E24 будут  $R8 = 4,7$  кОм,  $R7 = 82$  кОм. Однако гарантировать формирование  $U_{ref}$  с хорошей точностью может только схема (рисунок 3, б). Наиболее простой методикой подбора номиналов является понижение выбранных ранее резисторов на следующий номинал в ряду E24, т. е.  $R10 = 4,3$  кОм,  $R9 = 75$  кОм, а разницу между расчетными значения перераспределить в пользу  $R11$ .

$$R11' = R7' - R9 + R8' - R10 = 7,516 - 75 + 1,484 - 4,3 = 0,7 \text{ кОм}$$

Ближайшее значение из ряда  $R11 = 11$  кОм. Расчет напряжения в двух крайних положениях построечный резистора при наихудших варианте вариации сопротивлений в случае если резисторы будут иметь точность 5% можно произвести по формулам.

$$\min U_{ref} = \frac{E}{0,95R9 + 1,95R11 + 1,05R10}$$

$$\max U_{ref} = \frac{E}{1,05R9 + 1,95(R11 + R10)}$$

В случае, если  $R9$ ,  $R10$ ,  $R11$  соответственно 75 кОм, 4,3 кОм, 11 кОм напряжение может колебаться в диапазоне от 0,471 до 1,402 В. Если на  $R11$  «оставить» только остаток от выбора резисторов из ряда, т.е 3,3 кОм, а  $R9 = R7$ ,  $R10 = R8$ , то худший диапазон регулирования будет от 0,517 до 0,73 В, и не позволит обеспечить требуемое значение  $U_{ref}$ . Наилучшую чувствительность обеспечит вариант если  $R9 = R7$ ,  $R10 = R8$ , а  $R11 = 11$  кОм – диапазон от 0,476 до 1,329 В, однако этот вариант затруднительно использовать в случае если в результате расчетов резисторы придется выбирать в сторону увеличения.

Предложенная методика расчета схем смещения и формирования опорного характеризуется простотой использование и обеспечивает максимальную чувствительность настройки в случае повышенных требований по точности настройки схемы.



## **СТАТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ИНФОРМАЦИОННЫХ КАНАЛОВ ВОЗДУШНОГО ТЕПЛООВОГО ОБЪЕКТА**

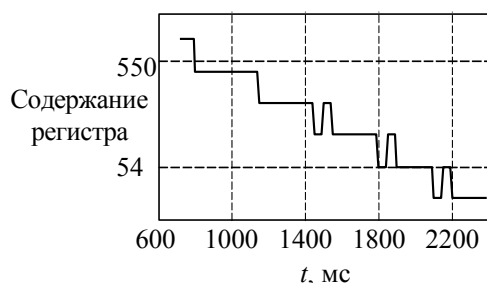
Наличие автоматизации технологических процессов стало обязательным условием в современных экономических условиях. Период экстенсивного пути повышения уровня автоматизации за счет установки измерительных приборов с необходимой точностью и настройкой локальных контуров практически завершился. В настоящее время уже недостаточно просто настроить пропорционально-интегрально-дифференциальный регулятор. Получение конкурентных преимуществ требует применения более сложных алгоритмов, адаптации локальных контуров под действием изменяющихся контуров и оптимизации в реальном времени. В англоязычной литературе возник специальный термин: усовершенствованное управление Advanced Process Control (APC) [1, 2].

Из теории управления известно, что настройки системы для оптимального переходного процесса по возмущению и сигналу задания имеют отличия. Однако по причине сложности предугадывания ситуаций на объекте управления наладчики оборудования устанавливают единые настройки. На объектах, в которых наблюдаются взаимовлияния отдельных контуров регулирования, настройки регулятора выбираются с еще большим запасом по устойчивости для обеспечения робастности работы контуров.

С целью выявления свойств объектов был проведен ряд экспериментов, базой для которых служил контроллер VIPA 200. Он относится к серии средних ПЛК и может реализовать алгоритмы ПИД-регулирования и цифровой фильтрации. По производительности, объему памяти и функциональности эти контроллеры стоят в одном ряду с такими системами как Simatic S7-300, Modicon TSX Micro, OMRON CJ1, MELSEC AnAS. Время выполнения операции с битами – 0,25 мкс, со словами – 1,2 мкс. Объем памяти: 48 kB work memory, 80 kB load memory [3].

Контроллер подключен к оборудованию с тепловыми нагревателями, которые обдувались потоком воздуха. Скорость потока регулировалась путем изменения частоты вращения двигателя вентилятора. В качестве информативных параметров использовались температуры воздуха на входе и на выходе, информация о частоте с привода напрямую и через вторичный преобразователь. Каждый из этих информационных каналов обладает своей особенностью, связанной с источником сигнала и способом попадания во входной регистр контроллера в виде цифровых данных.

Контроллер имеет два вида входных аналоговых модулей. Один из модулей имеет 12-битовый выходной цифровой код с максимальным значением 16 384, но с учетом того, что три младших разряда всегда имеют нулевое значение, то весь диапазон разбивается всего на 2048 уникальные комбинации цифрового кода. У другого модуля контроллера максимальное значение сигнала 27 648. В нашем случае ко второму модулю подключен термометр сопротивления с градуировкой Pt100 (поток 1), и младшему значащему разряду (МЗР) соответствует температура 0,1 °С. Однако, как и в первом случае, часть младших разрядов также заполняется нулями (рисунок 1). С точки зрения устойчивости использования результатов подобных данных в контурах регулирования их обычно сглаживают с помощью фильтров. Наиболее простым решением является использование экспоненциального фильтров или скользящего



**Рисунок 1 – Изменение во времени  $t$  данных потока 1**

среднего. Поэтому в контроллере для потока 1 были реализованы различные варианты фильтрации. Время дискретизации устанавливалось с помощью встроенного механизма организационного блока ОВ35, который устанавливает время дискретизации  $h = 500$  мс как для экспоненциального фильтра с постоянными времени  $T = 10$  сек (поток 2) или  $T = 100$  сек (поток 3), так и для скользящего среднего с длиной 6.

Для реализации фильтра использовалась формула Эйлера [4]

$$y_i = \frac{T}{T + h} y_{i-1} + \frac{h}{T + h} x_i \quad (1)$$

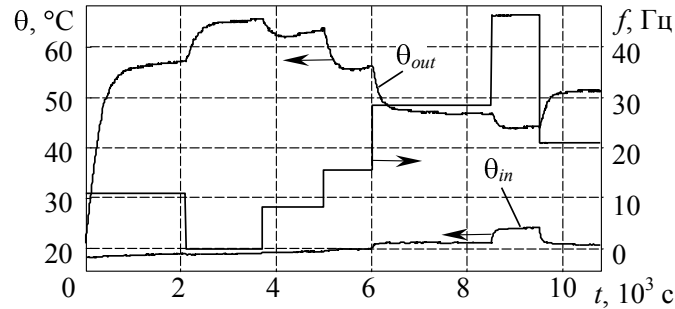
где  $y_i$ ,  $y_{i-1}$  – выход фильтра на данном и на предыдущем тактах;  $x_i$  – входной сигнал фильтра.

Скользящее среднее реализовано формированием в памяти очереди по принципу FIFO и делением на длину очереди. При этом формировалось два FIFO, в одном случае использовались данные непосредственно с входного регистра в формате integer (поток 4), в другом – в формате real после преобразования с помощью встроенной функции FC105 Step 7 (поток 5).

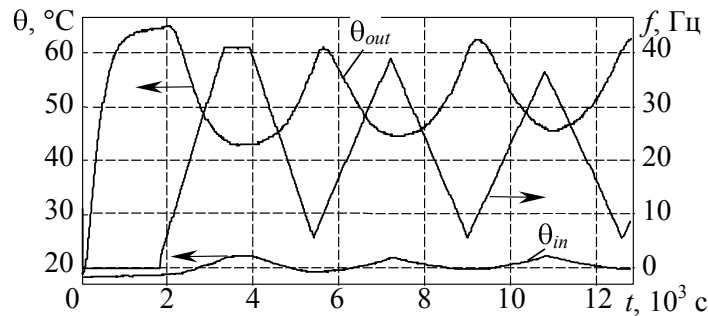
Термометр сопротивления на входе в объект через интеллектуальный вторичный прибор, настроенный на диапазон от 0–150 °С, подключался к модулю с 12-битовым АЦП и МЗР  $\approx 0,073$  °С (поток 6). К этому модулю был подключен и сигнал с частотного привода через вторичный прибор с МЗР  $\approx 0,024$  Гц (поток 7). Сигнал о частоте напрямую с привода позволял получить МЗР  $\approx 0,0018$  Гц (поток 8).

Управление и фиксация данных осуществлялись с помощью Mat-

Lab по структуре обмена данных, приведенной рисунке 2. Опрос данных происходил с частотой 0,1 с. Исходные данные с входных регистров одновременно пропускались через фильтры низкой частоты с постоянными времени 10 с и 100 с. Работа критерия оценивалась в условиях ступенчатого изменения сигнала задания по частоте с различным размахом, а также при плавном подъеме и опускании частоты с различной скоростью нарастания. Основные тренды изменения температуры на выходе  $\theta_{out}$  и  $\theta_{in}$  представлены на рисунок 2-3.

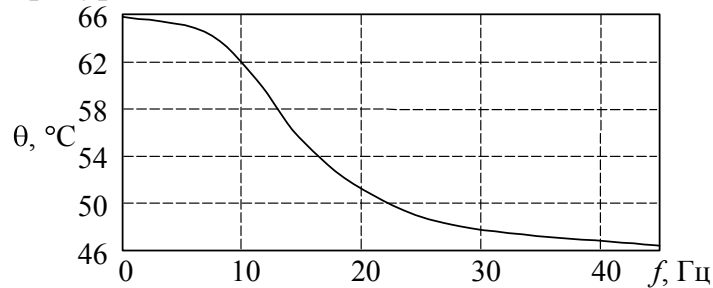


**Рисунок 2 – Переходные процессы на объекте при ступенчатом изменении частоты**



**Рисунок 3 – Переходные процессы на объекте при ступенчатом изменении частоты**

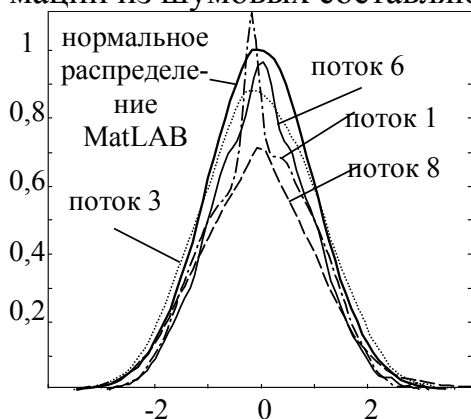
Контур регулирования  $f - \theta_{out}$  характеризуется существенной нелинейностью (рисунок 5), которая может меняться под воздействием входной температуры.



**Рисунок 4 – Статическая характеристика объекта**

Ограничение по разрядности работы входных АЦП, которые являются стандартом для современных контроллеров, существенно «замыливают» данные и затрудняют извлечение дополнительной инфор-

мации из шумовых составляющих измерительных трактов.



**Рисунок 5 – Распределение плотности вероятности шумов и нормальное распределение random() MatLAB**

Встроенные в MatLAB тесты: Jarque-Bera, Lilliefors, Kolmogorov-Smirnov указывают на то, что измерительные каналы подвержены влиянию шумов с нормальным распределением. Распределение плотности вероятности для помех измерительных каналов представлены на рисунок 5.

Входная температура подвержена влиянию гидродинамики воздушного потока (возможно и температуры двигателя), которые приводят к повышению сигнала измерительного преобразователя  $\theta_{in}$  с ростом частоты.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Emerson Process Management [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www2.emersonprocess.com/en-us/brands/deltav/advanced/pages/index.aspx> – Дата доступа: 4.02.2013.

2 Журнал Control Engineering Россия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://controlengrussia.com/proekty-i-vnedrenija/metody-usovershenstvovannogo-upravlenija-processami/> – Дата доступа: 4.02.2013.

3 VIPA GmbH [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.vipa.co.uk/products/system-200v/cpus/>

4 Олсон, Г. Цифровые системы автоматизации и управления / Г. Олсон, Д. Пиани. СПб: Невский диалект, 2001. – 557 с.

УДК 681.5.03

Студ. М. П. Морозова, А. Е. Чернышева  
Науч. рук. доц. И.О. Оробей

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **НЕЛИНЕЙНЫЕ ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОМОЩНОГО ДВИГАТЕЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА ПРИ РАЗГОНЕ И ТОРМОЖЕНИИ**

Как известно, для получения параметров настроек контура регулирования стабилизации частоты вращения требуется знать динамические характеристики объекта управления. В качестве объекта управления выступает маломощный двигатель постоянного тока с независимым возбуждением ДПР-42-Ф1-02. Датчиком частоты являлся практически такой же двигатель в режиме генератора, который жестко соединен с валом ведущего двигателя.

В качестве управляющей системы в контуре выступает Arduino.

Напряжение с генератора через делитель для согласования диапазона подключено на АЦП вход микроконтроллера. В свою очередь PWM выход контроллера через силовой драйвер формирует напряжение для двигателя.

В литературе, чаще всего встречается структура динамики двигателя (рисунок 1), из которой можно получить передаточную характеристику двигателя постоянного тока при моменте сопротивления  $M_{st}$  равном нулю как

$$W(s) = \frac{k_1}{T_E T_M s^2 + T_M s + k_1}$$

где  $s$  – оператор Лапласа,  $T_E$ ,  $T_M$  – соответственно электрическая и механические постоянные.

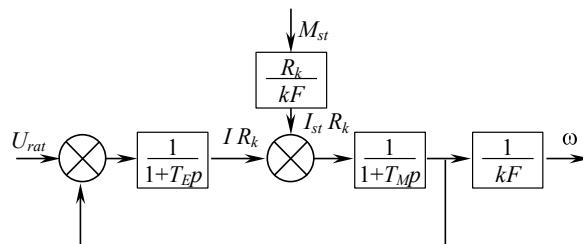


Рисунок 1 – Структурная схема двигателя постоянного тока

Однако проведенные эксперименты показали об наличии существенных нелинейных свойств в динамике микромощного электропривода. Согласно программе микроконтроллер формировал меандровый сигнал с частотой для выхода частоты – выходить на стационарное значение. Кривые торможения и разгона фиксировались с помощью цифрового осциллографа (рисунок 2-5).

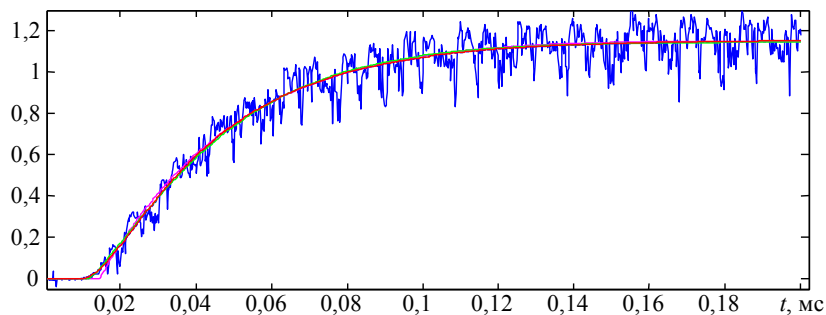


Рисунок 2 – Кривая разгона и результат ее аппроксимации

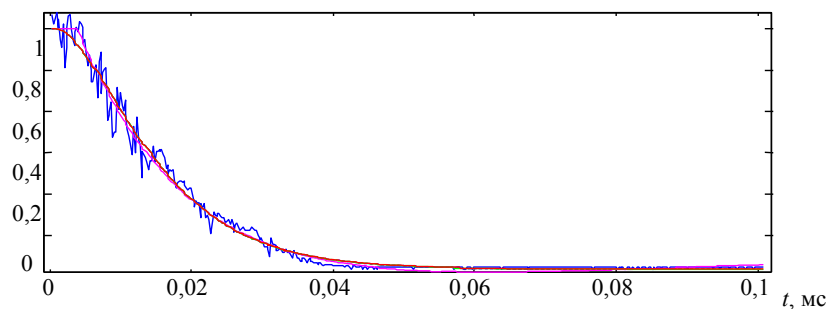


Рисунок 3 – Кривая торможения и результат ее аппроксимации

Результаты эксперимента пытались аппроксимировать рядом передаточных функции с запаздыванием получив общий вид теоретического решения от реакции передаточной функции на единичный скачек.

$$W_1(s) = \frac{k \exp(-s)}{C_1 s + C_2 s + C_3 s}$$

и ее решение

$$y(t) = k \left( 1 - C_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - C_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) - C_3 \exp\left(-\frac{t}{T_3}\right) \right);$$

$$W_2(s) = \frac{k C_3 s + \exp(-s)}{C_1 s + C_2 s}$$

и ее решение

$$y(t) = k \left( 1 - C_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - C_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right); \quad W_3(s) = \frac{k C_3 s + \exp(-s)}{C_1 s + C_2 s}$$

и ее решение

$$y(t) = k \left( 1 - C_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - C_2 + b t \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right); \quad W_4(s) = \frac{k \exp(-s)}{C_1 s + C_2 s}$$

и ее решение

$$y(t) = k \left( 1 - C_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) - C_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right);$$

где  $C_1, C_2, b$  – коэффициенты определяемые через  $T_1, T_2, T_3$ . Используя алгоритм минимизации среднеквадратичного отклонения (СКО) были найдены оптимальные коэффициенты для передаточной функции (табл.1.–2).

**Таблица 1 – Результаты для кривой разгона**

Модель	$k$	$T_1, \text{мс}$	$T_2, \text{мс}$	$T_3, \text{мс}$	$\tau, \text{мс}$	$\text{СКО} \cdot 10^{-3}$
$W_1$	1,16	31,0	0,869	7,64	8,37	5,92
$W_2$	1,15	62,4	42,4	75,1	14,4	5,98
$W_3$	1,13	0,552	21,6	8,43	11,5	5,96
$W_4$	1,16	31,6	6,89	-	9,65	5,92

**Таблица 2 – Результаты для кривой торможения**

Модель	$k$	$T_1, \text{мс}$	$T_2, \text{мс}$	$T_3, \text{мс}$	$\tau, \text{мс}$	СКО
$W_1$	1,16	7,87	0,0699	7,68	0,543	653,18
$W_2$	1,15	56,7	16,2	71,1	3,88	605,10
$W_3$	1,13	8,05	8,04	8,55	0,597	652,91
$W_4$	1,16	7,79	7,77	-	0,613	653,14

Как визуальный анализ, так и математический результат показывают об существенных отличиях в динамике объекта управления при увеличении частоты и уменьшении. С хорошей точностью (особенно кривая торможения) динамику аппроксимируется характеристика апериодическими звеньями 2-3 порядка, однако общая динамика более

сложна. Наибольшие погрешности наблюдаются на начальном участке (рисунок 4-5), особенно для кривой разгона.

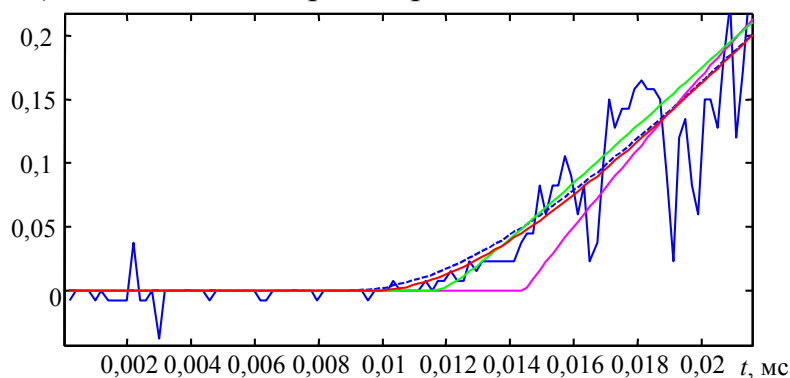


Рисунок 4 – Кривая разгона и результат ее аппроксимации (начальный участок)

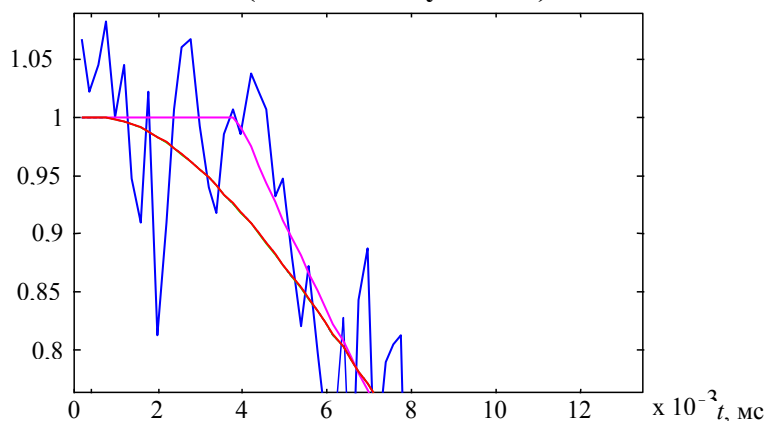


Рисунок 5 – Кривая разгона и результат ее аппроксимации (начальный участок)

Сильнее всего изменяется механическая составляющая динамики и время запаздывания, что связано скорее всего с нелинейным влиянием сил трения и силового драйвера схемы.

УДК 621.37

Студ. А.Н. Широков, Е.А. Гапеева

Науч. рук. доц. Д. С. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **АНАЛИЗ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ ИЗМЕРИТЕЛЬНОЙ СХЕМЫ ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ЕМКОСТИ В ЧАСТОТУ**

Наиболее популярной схемой измерения емкости на микроконтроллере является использование преобразование значения в частоту. Бесконтактный измерительный преобразователь впитывания характеризуется наличием параллельно емкости паразитивного сопротивления, которое может существенно исказить результаты измерения. Если на начальном этапе пропитки схема на основе мультивибратора генерирует устойчивые импульсы, то в дальнейшем паразитивное сопротивление

становится сравнимо с сопротивлением измерительной схемы и напряжение заряда не достигает значения 2/3 питания. Вариантом решения может являться использование вспомогательной емкости для устойчивой работы генератора.

Найдем аналитическую зависимость, изменения напряжений и токов для рассмотрения возможности использования данного решения. В общем случае схема заряда, разряда можно представить как показано на рисунке 1.

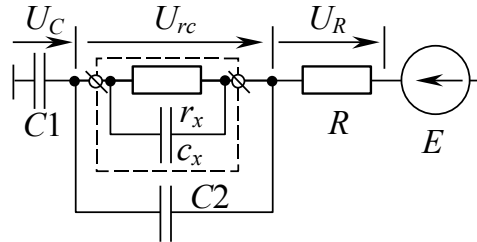


Рисунок 1 – Схема заряда преобразования

Согласно второму уравнению Кирхгофа можно записать

$$U_C + U_{rc} + U_R = E, \text{ или } iZ_C + Z_{rc} + R = E$$

где  $U_C$  – уравнение на добавочном конденсаторе;  $U_{rc}$  – напряжение на измерительной ячейке;  $U_R$  – напряжение на измерительной ячейке.

Воспользуемся операторным методом расчета. При включении питания в  $E$  будет сформировано единичная ступенька, тогда как значения напряжения на конденсаторах будет равны 0. Тогда уравнения можно переписать как

$$i \left( \frac{1}{pC1} + \frac{r_x}{r_x + \frac{1}{pC_x + C2}} + R \right) = \frac{E}{p}$$

или

$$i = \frac{E}{p \left( \frac{1}{pC1} + \frac{r_x}{r_x p C_x + C2} + R \right)}$$

$$i = \frac{E C_x p C_x + C2}{r_x p C_x + C2 + R C1 p + r_x p C1}$$

$$i = EC1 \frac{r_x C_x + C2}{R C1 r_x C_x + C2 p^2 + r_x C_x + C2 + R C1 + r_x C1 p}$$

Напряжение на конденсаторе C1, которое и является основой для работы генератора прямоугольных импульсов будет определяться как

$$U_C = i Z_C = \frac{EC1 r_x C_x + C2}{R C1 r_x C_x + C2 p^2 + r_x C_x + C2 + R C1 + r_x C1 p} \cdot \frac{1}{pC1}$$

или



$$U_C = E \frac{r_x C_1 + C_2 p}{p^2 (r_x C_1 + C_2) + r_x C_1 + C_2 p}$$

с учетом априорной информации об апериодическом характере процесса заряда можно записать

$$U_C = E \frac{\tau p}{T_1 T_2 p^2 + T_1 + T_2 p}$$

решение данной функции является функция

$$y = E \left( 1 + C_1 \exp\left(-\frac{t}{T_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t}{T_2}\right) \right)$$

где  $C_1 = \frac{T_1 - \tau}{T_1 - T_2}$ ,  $C_2 = \frac{\tau - T_2}{T_1 - T_2}$

Пусть за время  $t_2$  напряжение достигнет значения  $2/3E$  от нуля, а  $t_1$  значения  $1/3E$ .

$$\frac{2}{3}E = E \left( 1 + C_1 \exp\left(-\frac{t_2}{T_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t_2}{T_2}\right) \right)$$

$$\frac{1}{3}E = E \left( 1 + C_1 \exp\left(-\frac{t_1}{T_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t_1}{T_2}\right) \right)$$

тогда  $\frac{1}{3} = C_1 \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{T_1}\right) + C_2 \exp\left(-\frac{t_2 - t_1}{T_2}\right)$

Уравнение является нелинейным. Проанализируем его с помощью численных методов. Основной целью является выявления влияния параметров схемы на период сигнала  $2(t_2 - t_1)$  (рисунок 2).

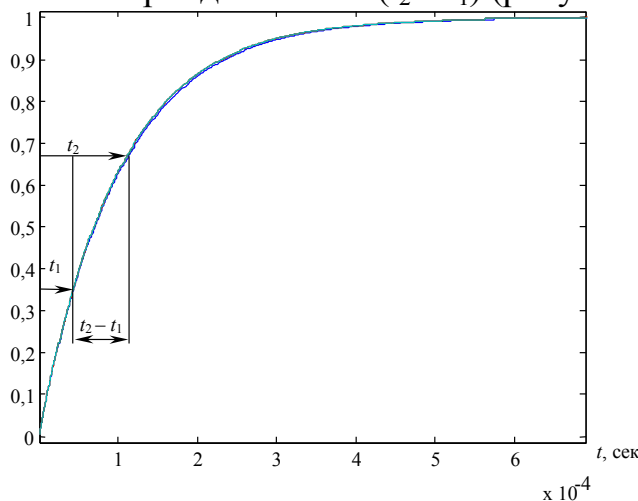


Рисунок 2 – Схема заряда преобразования

Нахождение времени  $(t_2 - t_1)$  производилось в Matlab численными методами решение выше указанных уравнений. При исследовании варьировались элементы измерительной схемы (рисунок 1), а диапазон

параметров измерительной ячейки брались из [1]. Параметры вспомогательных элементов выбирались исходя из допустимых значений для работы с 555 таймером. Рабочая частота выбиралась в килогерцовом диапазоне, так при таких частотах  $c_x$  минимально зависит от частоты. Результаты можно увидеть в таблицах 1-3.

**Таблица 1 – Прогноз изменение частоты в процессе пропитки при вариации опорной емкости C1**

Изменение $c_x, \Phi$	Изменение C1, $\Phi$				
	1,0e-10	3,0e-10	2,7e-09	7,29e-08	5,90e-06
1 e-09	7,6251e-06	2,4935e-05	0,0002248	0,006012	0,4868
2,7 e-09	7,0221e-06	2,1055e-05	0,0001892	0,005110	0,4139
3,7 e-09	6,9949e-06	2,0975e-05	0,0001886	0,005092	0,4125
4,0e-09	6,9317e-06	2,0796e-05	0,0001873	0,005086	0,4116

**Таблица 2 – Прогноз изменение частоты в процессе пропитки при вариации опорной емкости резистора R схемы**

Изменение $c_x, \Phi$	Изменение R, Ом				
	1к	10к	100к	330к	1м
1 e-09	7,56e-07	7,86e-07	7,86e-07	7,86e-07	7,86e-07
2,7 e-09	7,00e-07	7,24e-07	7,24e-07	7,24e-07	7,24e-07
3,7 e-09	6,97e-07	7,15e-07	7,15e-07	7,15e-07	7,15e-07
4,0e-09	6,93e-07	6,93e-07	6,93e-07	6,93e-07	6,95e-07

**Таблица 3 – Прогноз изменение частоты в процессе пропитки при вариации опорной емкости резистора R схемы**

Изменение $c_x, \Phi$	Изменение $g_x, \%$				
	50	90	100	1	115
1 e-09	6,938e-07	6,937e-07	6,937e-07	6,937e-07	6,944e-07
2,7 e-09	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,932e-07
3,7 e-09	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,932e-07
4,0e-09	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07	6,931e-07

Результаты эксперимента показали, что предложенная схема модификации классической схемы преобразования емкости в частоту слабо пригодна для измерения емкости.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Богослав, Н. М. Экспериментальное исследование динамики круговой пропитки / Н. М. Богослав, Д. А. Гринюк, И. О. Оробей // Труды БГТУ - 2013. - №6: Физ.-мат. науки и информатика. С. 99–103.

УДК 681.518(076)

Студ. С.В. Шихатов

Науч. рук. проф. В.С. Кудряшов

(кафедра информационных и управляющих систем,

Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

## УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ УСТАНОВКА

### «ЦИФРОВАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ»

Учебно-исследовательская установка “Цифровая система управления” предназначена для обучения студентов практическим навыкам

проектирования, реализации, настройки и исследования системы автоматизации технологического процесса с использованием пакетов прикладных программ на базе микропроцессорных контроллеров ТРМ151, модулей ввода-вывода МВА8 и МВУ8 и рабочей станции.

На установке возможно решение следующих задач:

- измерение технологических параметров с помощью датчиков;
- представление и регистрация информации на рабочей станции (ПЭВМ);
- экспериментальное получение динамических характеристик объекта по различным каналам;
- структурная и параметрическая идентификация дискретных динамических моделей объекта;
- синтез цифровых регуляторов и компенсаторов в типовых и многосвязных системах регулирования;
- синтез адаптивных систем управления (с использованием методов текущей идентификации и адаптации управляющих алгоритмов);
- реализация и исследование цифровых систем в замкнутом контуре;
- отработка навыков конфигурирования приборов ТРМ151, МВА8, МВУ8, МР1;
- отработка навыков программирования в среде CODESYS.

В качестве объекта управления (рисунок 1) используется вертикально установленная цилиндрическая емкость (Е) со встроенным водонагревательным ТЭНом (Т).

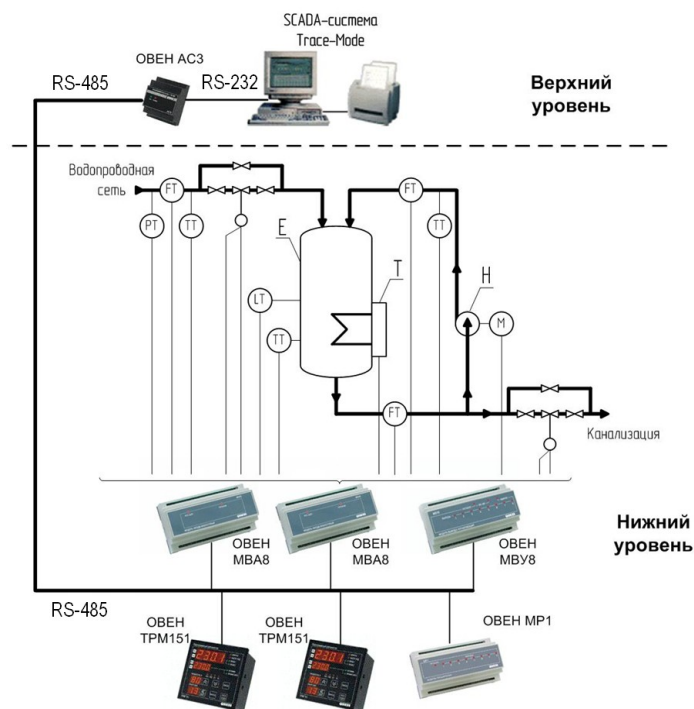


Рисунок 1 - Схема установки

В емкость подается вода из водопроводной сети и после нагрева происходит ее слив на технологические нужды. При этом часть нагретой воды с помощью центробежного насоса (Н) возвращается в емкость.

Измеряемые и регулируемые технологические параметры: температура, давление и расход воды на входе в емкость; температура и уровень подогреваемой воды в емкости; расход воды из емкости; температура и расход рециклового потока.

Для разработки данной установки были применены современные технические средства. В качестве основных можно выделить для:

- измерения воды в емкости используется ДТС035;
- измерения воды на входе в емкость используется термопара ТП2480;
- измерения давления (уровня) в емкости используется ПД100;
- регулирования потоков воды используются 2 регулирующих клапана 25ч945п;
- измерения расхода воды на входе используется ротаметр Эмис мета 215;
- измерения расхода воды рециклового потока и потока на выходе из системы используется расходомер ЭМИС вихрь 200.

УДК 621.3

Студ. А. Е. Чернышева, А. Ю. Русак

Науч. рук. доц. Д.А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **СХЕМА ИЗМЕРЕНИЕ ЕМКОСТИ С ПАРАЗИТИВНОЙ АКТИВНОЙ СОСТАВЛЯЮЩЕЙ НА 555 ТАЙМЕРЕ**

Схемы измерения емкости могут быть построены на различных принципах, но наибольшее распространение получили приборы на основе преобразования емкости в частоту (время) или за счет использования мультивибраторных (одновибраторных) генераторов или построения резонансных контуров. Это позволяет получить достаточно простые и дешевые решения при хороших метрологических характеристиках. Однако измеряемая емкость не должна зависеть от частоты и активная составляющая измеряемого преобразователя должна быть как можно больше. Особенно чувствительна к активной составляющей схемы на мультивибраторах. В этом случае требуется снижать частоту измерения и осторожно выбирать компоненты измерительной схемы. Использование в измерительной схеме параллельного резонансного контура позволяет существенно нивелировать влияние активной составляющей, но это требует использовать индуктивные катушки, которые обладают некоторой нестабильностью, не идеальностью и использованию. Учесть паразитивные свойства легче учесть путем использова-

ния схем определения полного сопротивления, но они преобразователи значительно сложнее в изготовлении и требованиях к микропроцессорным структурам для их реализации.

Отличительной особенностью схемы на рисунок 1, является автономность от контроллера. Задачей контроллера является только фиксирование периода (времени заряда) емкости по выходному напряжению схемы и пересчет его в значение емкости.

Больше возможностей для построения преобразователя на данном принципе имеют схемы на базе операционных усилителей, которые имеют меньше схематических ограничений по токам, напряжением. Изменение напряжения к цепи заряда-разряда (и)  $u_c(t)$  или напряжений срабатывания компараторов в зависимости от текущего значения сопротивления  $r_x$  может позволить решить задачу устойчивого преобразования  $c_x$  в частоту. Использование внешнего генератора с постоянной частотой  $u_T(t)$ , которая будет позволять заканчиваться переходному процессу можно определять соотношение между  $r_x$  и  $R$  и вводить коррекцию.

Временную характеристику напряжения  $u_T(t)$  (Рисунок 3) можно задавать с помощью микроконтроллера. Его смещение относительно отрицательного питания можно произвести с помощью дифференциального усилителя или компаратора.

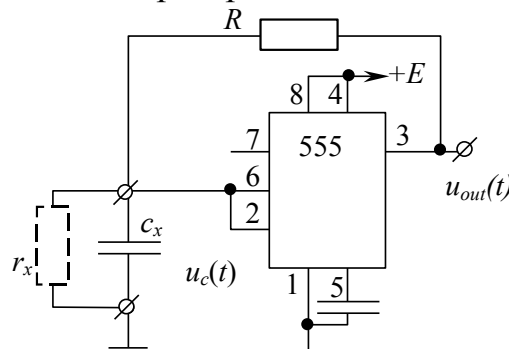


Рисунок 1 – Схема преобразования  $c_x$  в частоту на 555 таймере

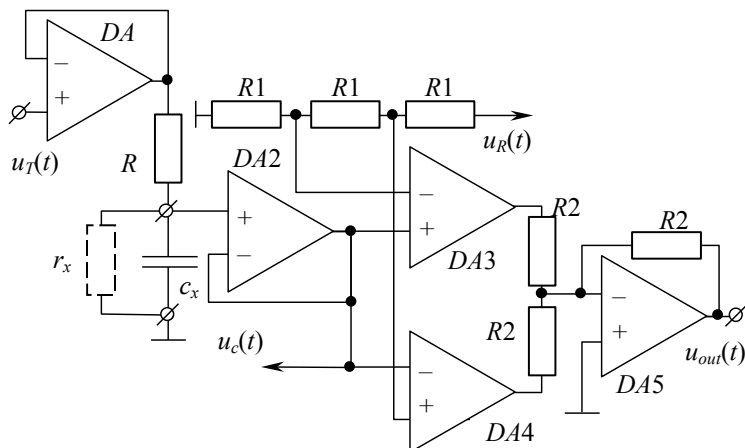


Рисунок 2 – Схема преобразования  $c_x$  в длину импульса

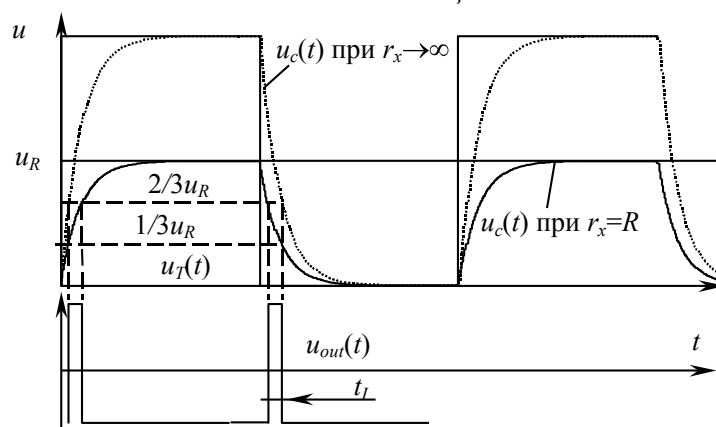


Рисунок 3 – Диаграмма изменений напряжений

На схеме три одинаковых резистора формируют опорные напряжения с разницей на  $1/3$  для компараторов DA3-DA4. Сумматор на DA5 сформирует импульс, который следует через ограничители подсоединяют к контроллеру. Использование сумматора позволит использовать только один дискретный вход. Измерение напряжения можно  $u_c(t)$  можно производить с помощью внутреннего АЦП. Наиболее доступные микроконтроллеры имеют встроенные АЦП с невысокой разрядности (обычно 10), поэтому лучше воспользоваться внешним АЦП или сформировав его на тех же операционных усилителях по принципу работы дельта-сигма АЦП (2). Такой подход позволит получить гибкость при макетировании. Особенно если учитывать, что паразитивное сопротивление меняется в широком диапазоне значений.

Напряжение  $u_R(t)$  можно формировать за счет выхода ЦАП микроконтроллера. В случае отсутствия ЦАП можно воспользоваться PWM выходом (широтно-импульсной модуляцией), который часто представлен в современных микроконтроллерах, пропустив сигнал через фильтр низкой частоты. В целом, для реализации алгоритма преобразования емкости во временной параметр  $t_L$ , можно обойтись микроконтроллером с достаточно низкими возможностями. Три входа-выхода для  $u_{out}(t)$ ,  $u_c(t)$  и  $u_R(t)$ , и еще два для дельта-сигма АЦП. Для таких целей может подойти и ATtiny2313.

Отличительной особенностью целевого использования данной измерительной схемы является проведение одновременных измерений для двух и более конденсаторов, и упор на типизации и автономность может избежать множество ошибок при отладке.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Vladimir Mitrovic. Pico C.//Elektor Electronics №4 2011 – С. 24-29
- 2 Дельта-Сигма АЦП для МК на примере ATtiny2313. [Электронный ресурс]. Режим доступа: <http://www.simple-devices.ru/articles/17-theory/58-sigma-delta-adc-attiny2313>.

УДК 621.314

Студ. Е. Д. Стрельская, К. Д. Маруденко  
Науч. рук. ст. преп. В. К. Мороз

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ВИДЫ И СИСТЕМЫ ИСКУССТВЕННОГО ОСВЕЩЕНИЯ**

Проблема рационального использования энергетических ресурсов приобретает все большую актуальность для мирового сообщества. Ее решение становится стратегической задачей для многих государств, в том числе и для Беларуси.

Большая часть энергии потребляется в виде электроэнергии, а значительная часть электроэнергии идёт на искусственное освещение. Современные световые технологии позволяют сэкономить от 30 до 80% потребляемой электроэнергии.

### ***Резервы экономии электроэнергии в освещении***

Система искусственного освещения является наиболее распространенным конечным потребителем электроэнергии. Освещение используется во всех сферах деятельности человека. В осветительных установках расходуется около 13% всей генерируемой электрической энергии. Основными элементами системы искусственного освещения, как совокупности осветительных установок, определяющими ее эффективность, являются осветительные приборы (светильники), включающие источники света и пускорегулирующую арматуру.

#### ***1.1 Совершенствование средств освещения***

Первым направлением, позволяющим получить экономию энергетических ресурсов, расходуемых на освещение, является применение эффективных источников света и, как следствие развитие производства в этой сфере. Осветительные приборы характеризуются потребляемой мощностью, световым потоком и освещенностью поверхности. Эффективность источников света характеризуется световой отдачей, которая определяется как отношение освещенности или светового потока к потребляемой мощности. К высокоэффективным, энергосберегающим источникам света относятся компактные люминесцентные лампы и светодиодные LED-лампы.

#### ***1.2. Совершенствование способов освещения***

Большой резерв экономии электроэнергии, расходуемой на освещение, заложен в максимальной рационализации управления освещением. Своевременное включение и выключение освещения, согласование работы искусственного освещения с естественного освещения, а также обеспечение возможностей регулирования искусственного освещения позволяют получить значительную экономию электроэнергии.

### ***2. Экономическая эффективность отключения света***

Экономическая эффективность отключения света зависит от типа

лампы и стоимости электроэнергии. Тип используемой лампочки имеет важное значение по нескольким причинам. Все лампочки имеют номинальный или расчётный срок службы, который зависит от того, сколько раз они включаются и выключаются. Чем чаще происходит включение и отключение ламп, тем короче становится их срок службы.

### *2.1 Лампы накаливания*

Лампы накаливания должны быть выключены, когда они не нужны, так как они являются наименее эффективным типом освещения. Около 90% используемой ими энергии выделяется в виде тепла, и только около 10% преобразуется в свет. Галогеновые лампы являются более эффективными, чем традиционные лампы накаливания, в то же время они используют те же технологии и являются гораздо менее эффективными, чем компактные люминесцентные лампы и светодиоды. Поэтому, лучше всего, отключать их всякий раз, когда они не нужны.

### *2.2 Компактные люминесцентные лампы*

Срок службы компактных люминесцентных ламп наибольшим образом зависит от количества раз их включения и отключения. Сокращение количества включений и отключений позволит продлить срок службы КЛЛ на более длительный период, чем если просто меньше использовать лампочку.

Широко распространенным является убеждение, что люминесцентная лампа использует много энергии, чтобы начать работу, и лучше не выключать такие лампы в течение короткого периода. Количество энергии варьируется в зависимости от производителей и моделей, однако лампочки, имеющие логотип международного стандарта энергоэффективности потребительских товаров, должны выдержать серию циклических включений и отключений с интервалом в 5 минут, чтобы гарантировать, что они смогут выдерживать частые включения и отключения.

### *2.3 Светодиодные лампы*

По сравнению с КЛЛ срок службы светодиода не зависит от количества включений и отключений. Это свойство даёт светодиодам ряд преимуществ, когда дело доходит до эксплуатационных моментов. Например, светодиоды имеют преимущество при использовании в сочетании с датчиками присутствия или датчиками освещенности. Кроме того, в отличие от традиционных технологий, светодиоды включаются на полную яркость почти мгновенно, без задержки. Светодиоды также в меньшей степени подвержены влиянию вибрации, поскольку они не имеют нити или стеклянного корпуса.

## **3 Автоматические системы управления**

### *3.1 Реостаты*

Реостаты обеспечивают изменение интенсивности освещения.



При тусклом свете лампочки, потребляется меньше электроэнергии. Реостаты дешёвые и могут обеспечить некоторую экономию энергии, когда лампочка используется на более низком уровне освещённости. Однако реостаты уменьшают световой поток лампы накаливания гораздо больше, чем её потребляемую мощность. Это делает такие лампочки менее эффективными.

В отличие от ламп накаливания, компактные люминесцентные лампы не теряют своей эффективности, с затемнением. Некоторые светодиодные лампочки можно использовать с реостатами. Такие лампы и светильники должны быть рассчитаны на затемнение.

### *3.2 Датчики присутствия, движения, фотоэлементы*

Датчики движения автоматически включают наружное освещение, когда обнаруживают движение и выключают по времени. Датчики присутствия реагируют на активность в определённой области помещения. Они обеспечивают удобство, включая свет когда кто-то входит в помещение, и сберегают энергию, отключая свет когда последний присутствующий покинет помещение. Датчики движения должны размещаться во всех частях помещения, где они смогут обнаружить человеческую активность.

Есть два типа датчиков присутствия: ультразвуковые и инфракрасные. Ультразвуковые датчики реагируют на звук, а инфракрасные датчики реагируют на тепло и движение. Фотодатчики используются для предотвращения работы наружного освещения в светлое время суток. Они реагируют на изменение условий освещения окружающей среды, что делает их полезными для всех видов наружного освещения.

### *3.3 Таймеры*

Таймеры могут быть использованы для включения и выключения наружного и внутреннего света в определенное время. Есть два типа таймеров: механические и цифровые таймеры для управления объектами. Программируемые таймеры не часто используются для наружного освещения, так как существуют сезонные колебания в продолжительности ночи. Однако они могут быть эффективно использованы в комбинации с другими средствами управления. Например, комбинация с фотодатчиком, который включает свет в вечернее время и таймер, который выключает его в определенный момент времени ночью.

Таким образом, потенциал возможной экономии электроэнергии, расходуемой на цели освещения, при реализации комплекса вышеуказанных мероприятий может составить порядка 60%.

**РАБОТА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КОНТУРА****СТАБИЛИЗАЦИИ ЧАСТОТЫ ВРАЩЕНИЯ****ДВИГАТЕЛЯ ПОСТОЯННОГО ТОКА**

Традиционно, одной из тем курсового проекта по электронным устройствам автоматики является разработка схемы стабилизации частоты вращения двигателя постоянного тока (ДПТ). Маломощные двигатели постоянного тока из-за своей универсальности до сих пор являются средством преобразования электрической энергии в механическую при построении автоматических устройств, в приборостроении, авиастроении, роботостроении. При разработке принципиальной электрической схемы используются различные динамические звенья и нелинейные устройства. Параметры используемых элементов влияют на настройки регулятора, который используется для стабилизации частоты вращения. При проверке работоспособности и качества синтезируемой схемы желательно полное структурное моделирование с учетом нелинейных свойств некоторых элементов схем. Для расчета настроек регулятора используются коэффициенты линеаризации нелинейных элементов, но иногда нелинейные элементы вносят существенное влияние на качество переходных процессов и приходится уточнять настройки регулятора с учетом нелинейностей. С этой целью встала задача разработать структуру моделирования контура регулирования в математическом пакете MatLAB.

Объектом управления является двигатель постоянного тока с постоянными магнитами.

Динамические характеристики ДПТ можно представить в виде следующей передаточной характеристики:

$$W(s) = \frac{k_1}{T_E T_M p^2 + T_M p + 1},$$

где  $p$  – оператор Лапласа.

Числовые значения параметров передаточной характеристики выявляются через характеристики двигателей по формулам

$$k_1 = \frac{\omega_{rat}}{U_{rat} - R_k I}; k_m = \frac{M_{rat}}{I}; T_M = \frac{J R_k}{k_m} k_1; T_E = \frac{L}{R_k}; L = \frac{0,25 U_{rat}}{2 I_{rat} \omega_{rat}},$$

где  $\omega_{rat}$ ,  $U_{rat}$ ,  $M_{rat}$ ,  $I_{rat}$  – соответственно номинальная частота, напряжение, момент, и сила тока;  $R_k$  – сопротивление якоря, которое определяется согласно пусковым свойствам двигателя;  $I$  – рабочий ток двигателя.

Первичный преобразователь частоты вращения ДПТ строится с использованием стробоскопического диска. Пластина диска имеет, в зависимости от варианта, определенное количество прорезей. При вращении световой поток между оптопарой периодически перекрывается лепестками диска. Тем самым изменяется ток и напряжение на фотоприемнике. Электрические параметры усиливаются с помощью операционного усилителя. Число прорезей  $n$  пластинки, через которые проходит световой поток, определяется заданием.  $n$ , умноженное даже на номинальную частоту двигателя, не превышает 100 кГц. По этой причине при моделировании нет необходимости учитывать быстродействие фотопреобразователя и операционных усилителей. Скорость нарастания выходного напряжения у современных фотоприемников и операционных усилителей значительно выше.

Структурой и принципиальной схемой построения преобразователя частота/напряжение может быть структура на рисунок 1 и схема на рисунок 2 [1].

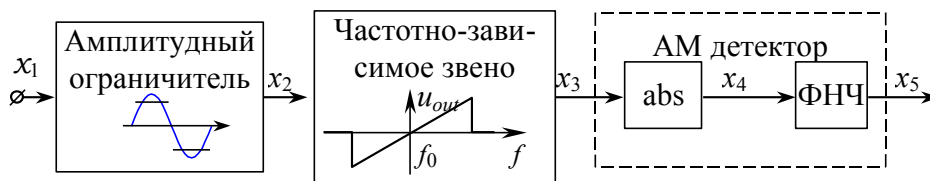


Рисунок 1 – Структура преобразователя частота/напряжение

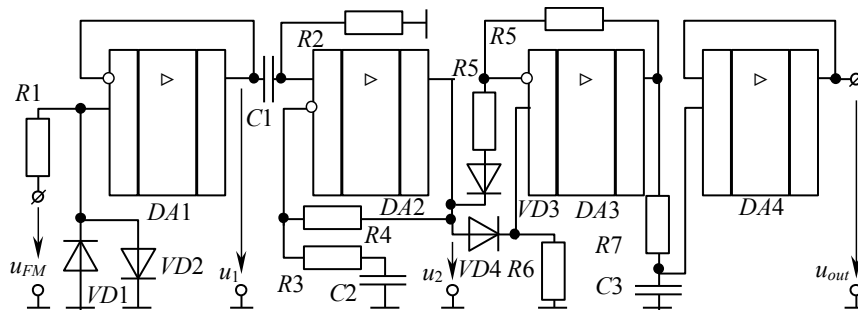
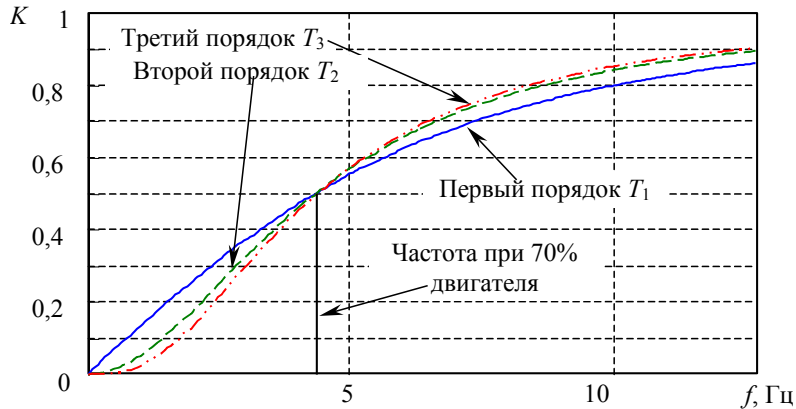


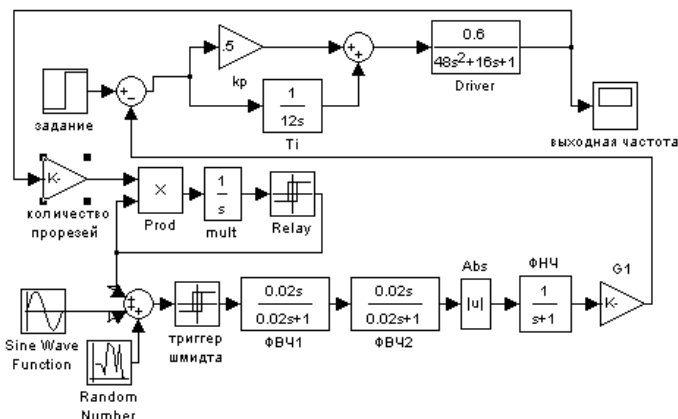
Рисунок 2 – Один из вариантов исполнения электрической схемы детектора

Одним из ключевых элементов схемы является частотно-зависимое звено, которое может быть построено на фильтре первого, второго и третьего порядка (рисунок 3). В модели контура стабилизации реализована параллельная структура пропорционально-интегрального регулятора (рисунке 4). В преобразователе частота-напряжения может быть использован фильтр высокой частоты (ФВЧ) любого порядка. Было произведено моделирование для фильтров первого, второго и третьего порядков. Параметры фильтров подбирались так, чтобы на частоте  $f = 4.34$  Гц коэффициент передачи был 0,5 (рисунок 3).

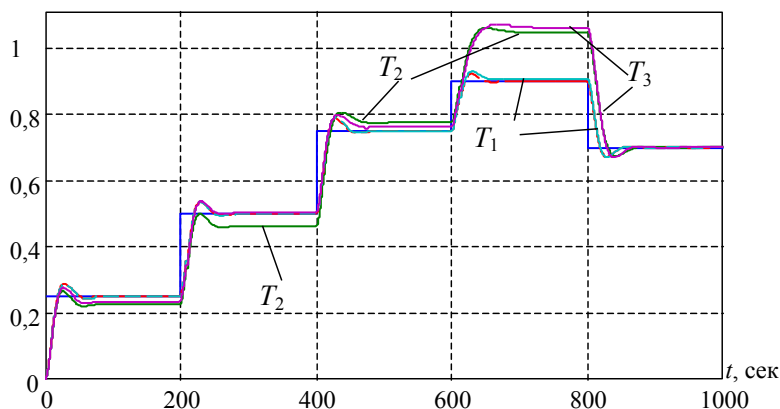


**Рисунок 3 – Результаты моделирования работы фотопреобразователя и преобразователя частота/напряжение**

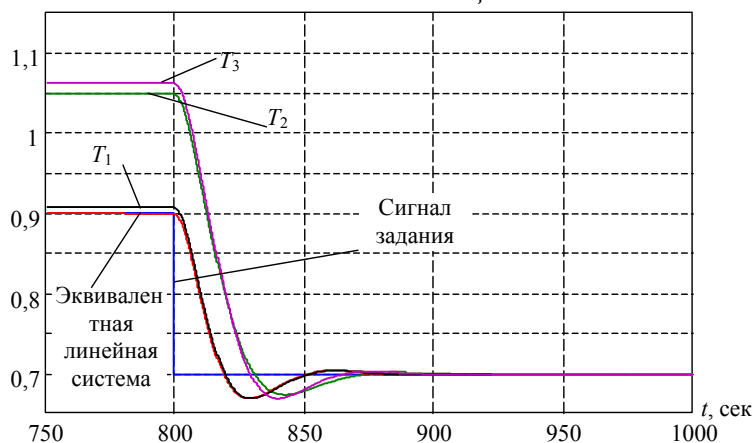
Наиболее простая задача для фильтра второго порядка, в этом случае частота среза  $T_2 = 1/(2\pi f)$ . После преобразований при использовании фильтра первого порядка постоянная времени должна быть соотносится с частотой  $T_1 = 1/(2\pi\sqrt{3}f)$ . А для фильтра третьего порядка расчетная формула  $T_3 = (2 - 1/\sqrt{2})/(2\pi f)$ . Результат работы системы можно увидеть на рисунках 5-6.



**Рисунок 4 – Модель моделирования в Simulink**



**Рисунок 5 – Переходные процессы при различном порядке ФВЧ**



**Рисунок 6 – Переходные процессы при различном порядке**

Как видно из графиков увеличение порядка частота-зависимого звена может приводить к серьезным статическим ошибкам и задатчик регулятора стоит калибровать с учетом особенностей преобразователя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1 Арабей, I.A., Электронныя прылады і праграмуемыя кантролеры сістэм аўтаматызацыі. Вучэб. дапамож. для студ. спец. «Аўтаматызацыя тэхналагічных працэсаў і вытворчасцей» / I.A. Арабей, Дз.А. Грынюк, У.Я. Максімаў – Мн.: БГТУ, 2004 – 289 с.

УДК 004.932.2

Студ. М.Б. Трощенко

Науч. рук. проф. А.А. Хвостов

(кафедра информационных и управляющих систем,  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

### **ОЦЕНКА ДИНАМИКИ РАЗРУШЕНИЯ РЕЗИНОТЕХНИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ КОНТУРНОГО АНАЛИЗА**

Для контроля технического состояния резинотехнических изделий (РТИ) существенное значение имеет усовершенствование методов видеометрического анализа степени разрушения и старения резины в агрессивной среде.

Степень разрушения резинотехнического изделия (РТИ) может быть оценена с использованием анализа фотоснимков изделия, полученных с помощью оптических систем. Основным фактором, определяющим степень разрушения резинового изделия, является степень покрытия его трещинами, которая характеризуется количеством, суммарной длиной, шириной трещин, геометрической формой и рядом других параметров.

Стандартная последовательность этапов при использовании метода контурного анализа:

- 1) предварительная обработка изображения (сглаживание,

фильтрация помех, увеличение контраста);

- 2) бинаризация изображения;
- 3) выделение контуров объектов;
- 4) первичная фильтрация контуров (по периметру, площади и т. п.);
- 5) эквализация контуров (приведение к единой длине, сглаживание), которая позволяет добиться инвариантности к масштабу;
- 6) перебор всех найденных контуров и поиск шаблона, максимально похожего на данный контур.

Результатом работы алгоритма оценки степени разрушения РТИ методом контурного анализа будет набор параметров, характеризующих морфологические признаки дефектов, обнаруженных на цифровом изображении и позволяющих судить о степени старения (разрушения) РТИ. В качестве таких признаков могут выступать: площадь  $S$ , ширина  $W$ , длина  $L$ , угол наклона  $\varphi$ , компактность.

Разработанный алгоритм позволяет автоматизировать задачу оценки степени старения РТИ в телеметрических системах, оценивать динамику процесса разрушения полимеров, обеспечивать исходную информацию для математического моделирования процессов старения полимеров.

УДК 519.81

Магистр Н.А. Смородинова

Науч. рук.: проф. Ю.В. Бугаев; доц. С.В. Чикунов  
(кафедра информационных и управляющих систем,

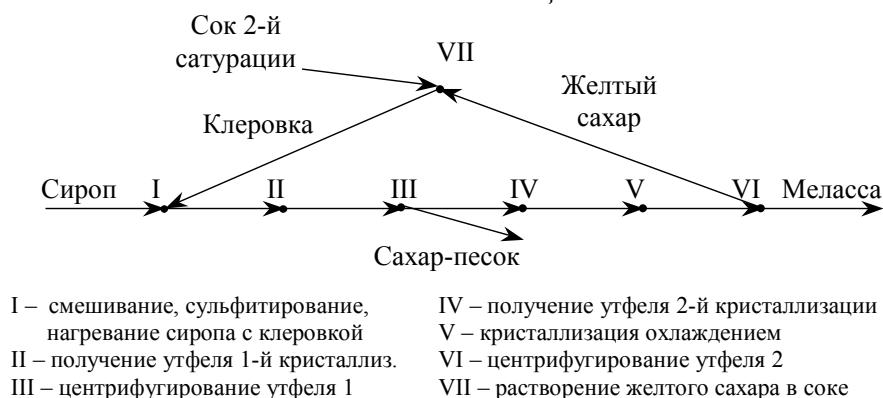
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

### **МНОГОКРИТЕРИАЛЬНАЯ ОПТИМИЗАЦИЯ В САХАРНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

Основным показателем сахарного производства является процентное отношение выхода сахара к массе переработанной свеклы. Чем выше это отношение, тем большее количество сахарозы извлекается из исходного сырья. Повышение выхода сахара-песка достигается за счет уменьшения потерь сахарозы на всех стадиях технологического процесса (ТП) и, в частности, с мелассой, являющейся отходом производства, в процессе варки сахара в продуктовом отделении. Это достигается, например, за счет оптимального ведения ТП.

Структурно-технологическая схема двухпродуктового кристаллизационного отделения в виде орграфа представлена на рисунок 1.

Как видно из рисунка 1 ТП имеет контур материального потока – возврат раствора желтого сахара (клеровки) со стадии VI на уваривание утфеля I (стадия II) через стадию I, где происходит операция смешивания, и другие операции, сиропа с клеровкой.



**Рисунок 1 – Структурно-технологическая схема ориентированного графа**

Продуктовое отделение должно функционировать в таком режиме, чтобы разность доброкачественности сиропа с выпарной станции и мелассы была как можно больше. В данном случае задача оптимизации процесса кристаллизации заключалась в выборе из множества возможных управляющих воздействий, при постоянной структуре ТП, некоторой совокупности альтернативных вариантов, оптимальных по следующим основным аддитивным критериям эффективности: разность доброкачественности продуктов на входе и выходе каждой стадии ТП  $x_1 \rightarrow \max$ ; энергозатраты  $x_2 \rightarrow \min$ ; время обработки  $x_3 \rightarrow \min$ . Аддитивность каждого критерия объясняется возможностью их использования как для характеристики отдельных стадий, так и всего варианта ТП.

В качестве основных управляющих воздействий на стадиях были выбраны следующие:

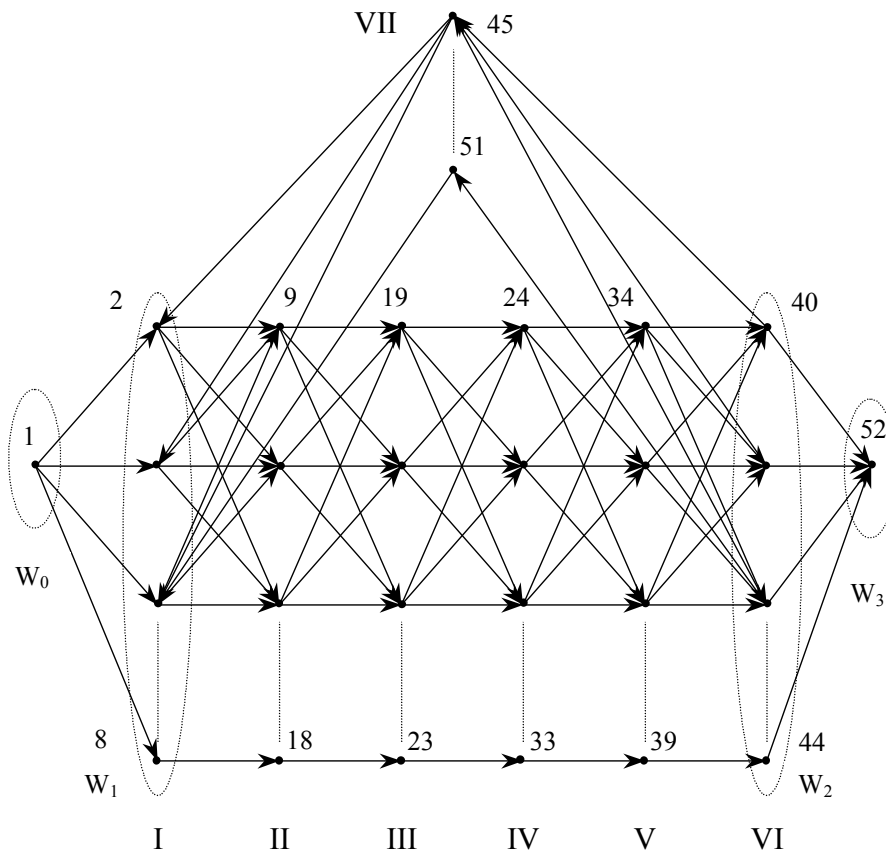
- количество сиропа с клеровкой;
- количество подкачиваемого сока в ВА 1-го продукта;
- количество воды на промывку сахара 1 в центрифугах;
- количество подкачиваемого раствора в ВА 2-го продукта;
- количество воды, подаваемой в мешалку-кристаллизатор;
- температура утфеля 2, подаваемого на центрифуги;
- количество сока 2-й сатурации, подаваемого на растворение желтого сахара.

В связи с тем, что для продуктового отделения, из-за сложности протекающих здесь процессов, отсутствуют модели в аналитическом виде, для расчетов значений критериев на стадиях ТП использовались данные, полученные на основе предистории процесса. На основании этих данных, а также текущей производственной ситуации и опыта технолога завода, выступавшего в данном случае в качестве ЛПР, был получен граф вариантов управляющих воздействий ТП двухпродуктового отделения – граф обобщенной структуры, ввиду большого размера приведенный на рисунок 2 в сокращенном виде, с заданными на его дугах количественными оценками критериев эффективности (таблица 1).

**Таблица 1 – Список дуг графа (фрагмент)**

№ дуги графа	Начальная вершина	Конечная вершина	Разность доброкачественности продуктов $x_1$ , ед. Дб прод.	Энергозатраты $x_2 \times 10^{-6}$ , кДж	Время обработки $x_3$ , мин
1	9	19	12,6	763	312
2	10	19	12,9	779	303
3	11	19	13,2	737	295
4	12	19	13,5	721	282

Здесь обозначения I, II, III, ..., VII – стадии ТП, соответствующие обозначениям рисунок 1. Численные значения управляющих воздействий и их количество на каждой стадии процесса, а, следовательно, количество и численные значения вершин зависели от выбранного шага дискретизации и были заданы ЛПР. При этом каждая вершина  $i$ -й стадии соединялась дугой с каждой вершиной  $i + 1$  стадии и имела свой сквозной, в пределах всего графа, порядковый номер, где вершины 1, 52 – начальная и конечная соответственно. Кроме того, на графе обозначены:  $W_1$  – подмножество вершин графа, представляющее собой совокупность однотипных вершин, соответствующих месту входа контура технологического потока;  $W_2$  – подмножество вершин графа, соответствующих разветвлению технологического потока;  $W_0, W_3$  – подмножества, состоящие из одного элемента – начальной и конечной вершин, соответственно.



**Рисунок 2 – Граф вариантов управляющих воздействий ТП**



В связи с тем, что ТП имеет контур материального потока, согласно разработанному обобщенному алгоритму была произведена декомпозиция исходного графа на ациклические подграфы по подмножествам вершин  $W_i$ . В каждом таком подграфе, используя известные многокритериальные алгоритмы (на основе метода динамического программирования) поиска не худших путей, например, в бесконтурном графе, был проведен поиск эффективных вариантов путей между всеми парами вершин из смежных подмножеств  $W_i$  этих графов. С помощью обобщенного алгоритма проводилось объединение полученных эффективных фрагментов путей. В результате было получено 67 интегральных вариантов решений, каждый из которых характеризовался совокупностью оценок критериев, полученных, в силу условия аддитивности, накладываемого на каждый критерий, сложением оценок отдельных фрагментов (таблица 2).

**Таблица 2 – Множество эффективных интегральных решений (фрагмент)**

№ варианта	Разность доброкачественности продуктов $x_1$ , ед. Дб прод.	Энергозатраты $x_2 \times 10^{-6}$ , кДж	Время обработки $x_3$ , мин
22	31,1	2611	2926
3	32,0	2565	2975
15	29,8	2563	2807
17	30,1	2579	2844
26	31,9	2572	2959

**Таблица 3 – Множество вариантов значений управляющих воздействий (фрагмент)**

№ варианта	Количество сиропа с клеровкой, тн/аппарат	Количество подкачиваемого сока в ВА 1-го продукта, тн/аппарат	Количество воды на промывку сахара 1 в центрифугах, м <sup>3</sup>	Количество подкачиваемого раствора в ВА 2-го продукта, тн/аппарат	Количество воды, подаваемой в мешалку-кристаллизатор, м <sup>3</sup>	Температура утфеля 2, подаваемого на центрифуги, °С	Количество сока 2-й сатурации, подаваемого на растворение желтого сахара, м <sup>3</sup> /ч
22	18,5	18,0	1,6	17,5	3,2	49	5,6
26	19,0	19,5	1,2	17,0	3,2	50	5,7
3	20,0	19,0	1,2	18,5	3,1	50	5,4
17	19,5	18,5	2,0	18,5	3,3	48	5,3
15	20,0	18,0	2,4	19,0	3,1	49	5,5

Соответствующие им эффективные решения – варианты значений управляющих воздействий на стадиях ТП (параметры эффективных решений), представлены в таблица 3. Полученные результаты экспертом были признаны удовлетворительными.

УДК 665.1 – 665.3

Студ. Е.В. Шевчук

Науч. рук. доц. В.П. Кобринец

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПАРОВОЙ СУШИЛЬНОЙ ГРУППЫ НА БДМ

Математическая модель паровой сушильной группы получена при следующих допущениях: пар насыщенный и давление пара во всех сушильных цилиндрах группы одинаковое. Изменения давления пара в цилиндрах паровой сушильной группы описывается уравнением:

$$\frac{V_{\text{Ц}}}{R\theta_{0\text{П}}} \times \frac{d\Delta P(t)}{dt} = \Delta F_{\text{Пвп}}(t) - \Delta F_{\text{Пов}}(t) - \Delta F_{\text{К}}(t),$$

где  $V_{\text{Ц}}$  – объем парового пространства сушильного цилиндра;  $R$  – газовая постоянная;  $\theta_{0\text{П}}$  – температура пара в сушильном цилиндре в номинальном режиме;  $\Delta$  – индекс отклонений переменных от номинального режима;  $P$  – давление пара в сушильном цилиндре;  $t$  – координата времени;  $F_{\text{Пвп}}$ ,  $F_{\text{Пов}}$  – расходы пара, поступающего в цилиндр и уходящего из него;  $F_{\text{К}}$  – расход образующегося конденсата.

Предлагается методика получения модели объекта, описываемого уравнениями в частных производных, состоящая из следующих этапов: задаются вид передаточной функции модели с сосредоточенными параметрами в дробно-рациональной форме  $W(p)$ , опираясь на информацию об известном характере реакции объекта по рассматриваемому воздействию в условиях эксплуатации. Внешним воздействием является изменение давления пара в сушильном цилиндре.

Экспериментальные данные показывают, что изменения температуры поверхности цилиндра при ступенчатом изменении давления пара носят характер апериодического звена второго порядка. Поэтому модель цилиндра как объекта регулирования температуры будем представлять в виде двух последовательных апериодических звеньев первого порядка: слоя конденсата и стенки цилиндра (рисунок 1).

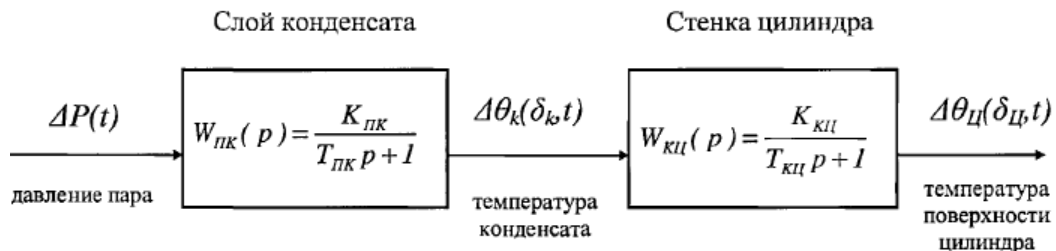


Рисунок 1 – Структура потоков сушильного цилиндра

Выразим параметры передаточных функций рассматриваемых звеньев через моменты весовых функций канала:

$$M_{0нк} = \lim_{p \rightarrow 0} W_{ПК}(p) = K_{ПК},$$

$$M_{Ink} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{-\partial W_{ПК}(p)}{\partial t} = K_{ПК} T_{ПК},$$

$$M_{Ony} = \lim_{p \rightarrow 0} W_{ПК}(p) \times W_{КЦ}(p) = K_{ПК} K_{КЦ},$$

$$M_{Iny} = \lim_{p \rightarrow 0} \frac{\partial (W_{ПК}(p) \times W_{КЦ}(p))}{\partial t} = K_{ПК} K_{КЦ} (T_{ПК} + T_{КЦ}),$$

где  $M_{Onk}$   $M_{Ink}$  — нулевой и первый моменты весовой функции канала влияния изменений давления пара в цилиндре на температуру конденсата;  $M_{Ony}$   $M_{Iny}$  — нулевой и первый моменты весовой функции канала влияния изменений давления пара поверхности цилиндра.

После преобразования системы получим следующие уравнения для определения параметров передаточных функций звеньев через моменты весовых функций:

$$K_{ПК} = M_{Onk}, T_{ПК} = M_{Ink} / M_{Onk},$$

$$K_{КЦ} = M_{Ony} / M_{Onk}, T_{КЦ} = M_{Iny} / M_{Ony} - T_{ПК}.$$

Также имеем выражения для оценки нулевых и первых моментов весовых функций канала влияния изменений давления пара в цилиндре на температуру поверхностей конденсата и цилиндра:

$$M_{Onk}(\delta_K) = C_1 \delta_K + C_2, \quad M_{Ony}(\delta_{Ц}) = C_3 \delta_{Ц} + C_4,$$

$$M_{Ink}(\delta_K) = \frac{C_1}{6a_K} \delta_K^3 + \frac{C_2}{2a_K} \delta_K^2 + D_1 \delta_K + D_2,$$

$$M_{Iny}(\delta_{Ц}) = \frac{C_3}{6a_{Ц}} \delta_{Ц}^3 + \frac{C_4}{2a_{Ц}} \delta_{Ц}^2 + D_3 \delta_{Ц} + D_4.$$

Из условия равенства моментов весовых функций моделей с сосредоточенными параметрами и распределенными находятся значения коэффициентов передаточных функций:

$$K_{ПК} = M_{Onk}(\delta_K), T_{ПК} = M_{Ink}(\delta_K) / M_{Onk}(\delta_K),$$

$$K_{КЦ} = M_{Ony}(\delta_{Ц}),$$

$$K_{КЦ} = K_{КЦ} / K_{ПК}, T_{КЦ} = M_{Iny}(\delta_{Ц}) / M_{Ony}(\delta_{Ц}) - T_{ПК},$$

$$T_{ПК} \frac{d\Delta\theta_K(\delta_K, t)}{dt} + \Delta\theta_K(\delta_K, t) = K_{ПК} \Delta P(t),$$

$$T_{КЦ} \frac{d\Delta\theta_{Ц}(\delta_{Ц}, t)}{dt} + \Delta\theta_{Ц}(\delta_{Ц}, t) = K_{КЦ} / K_{ПК} \Delta\theta_K(\delta_K, t),$$

$$K_{ПК} = C_1 \delta_K + C_2, K_{КЦ} = C_3 \delta_{Ц} + C_4,$$

$$T_{ПК} = \frac{\frac{C_1}{6a_K} \delta_K^3 + \frac{C_2}{2a_K} \delta_K^2 + D_1 \delta_K + D_2}{C_1 \delta_K + C_2},$$

$$T_{КЦ} = \frac{\frac{C_3}{6a_{Ц}} \delta_{Ц}^3 + \frac{C_4}{2a_{Ц}} \delta_{Ц}^2 + D_3 \delta_{Ц} + D_4}{C_3 \delta_{Ц} + C_4} - T_{ПК}.$$

где  $K_i$   $T_i$  — коэффициенты передачи и постоянные времени каналов;  $C_i$   $D_i$  — расчетные коэффициенты, зависящие от конструктивных данных и

параметров технологического режима, которые можно найти следующим образом:

$$C_3 = \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} \right) / \left\{ \delta_K - \delta_{II} - \frac{\lambda_{II} \delta_K}{\lambda_K} + \frac{\lambda_{II}}{\alpha_{IIБ}} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right)^{-1} \right\},$$

$$C_1 = \frac{\lambda_{II}}{\lambda_K} C_3, \quad C_2 = \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} \right), \quad C_4 = \left\{ -\delta_{II} + \frac{\lambda_{II}}{\alpha_{IIБ}} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right)^{-1} \right\} C_3.$$

$$D_3 = \frac{A_3 * \frac{\lambda_{II}}{\alpha_{IIБ}} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right)^{-1} + A_2 * \delta_K + A_1 - A_4}{\frac{\lambda_{II}}{\alpha_{IIБ}} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right)^{-1} - \delta_{II}},$$

$$D_1 = A_2 + D_3, \quad D_2 = A_1, \quad D_4 = D_1 \delta_K + D_2 - D_3 \delta_K - A_4,$$

где  $A_i$  — промежуточные коэффициенты

$$A_1 = \frac{\lambda_K C_2}{\alpha_{IIК}}, \quad A_2 = \frac{\lambda_{II} C_3}{2 \lambda_K a_{II}} \delta^2_K + \frac{\lambda_{II} C_4}{\lambda_K a_{II}} \delta_K - \frac{C_1}{2 a_K} \delta^2_K - \frac{C_2}{a_K} \delta_K,$$

$$A_3 = \frac{\alpha_{IIБ} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right) C_3}{6 \lambda_{II} a_{II}} \delta^3_{II} + \frac{\alpha_{IIБ} \left( \frac{\partial \theta_B}{\partial \theta_{II}} - 1 \right) C_4 - C_3}{2 \lambda_{II} a_{II}} \delta^2_{II} - \frac{C_4}{a_{II}} \delta_{II},$$

$$A_4 = \left( \frac{a_K C_3 - a_{II} C_1}{6 a_{II} a_K} \right) \delta^3_K + \left( \frac{a_K C_4 - a_{II} C_2}{2 a_{II} a_K} \right) \delta^2_K.$$

*Вывод.* Таким образом, на основе предложенной методики получена математическая модель влияния давления пара паровой группы на температуру поверхности сушильного цилиндра.

УДК 621.37

Студ. Т.Н. Гуляко, А.В. Другак  
Науч. рук. доц. Д. А. Гринюк

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### ВЛИЯНИЕ ВРЕМЕНИ КВАНТОВАНИЯ НА РАБОТУ ЦИФРОВОГО РЕГУЛЯТОРА

На сегодняшний день базовым алгоритмом стабилизации технологических параметров является пропорционально-дифференциально-интегральный (ПИД) закон регулирования. Чаще всего этот алгоритм реализуется в разных вариациях с использованием программируемых логических контроллеров (ПЛК). Иногда для этих целей используются отдельные модули или микропроцессорные регуляторы. Кроме этого, многие современные частотные инверторы имеют дополнительную опцию – встроенный ПИД-алгоритм. Во всех случаях, кроме ПЛК, время квантования является фиксированным параметром, которое устанавли-

вается производителем. ПЛК обладает более широкими возможностями по стабилизации технологических параметров.

В большинстве случаев время считывания входной информации в ПЛК может варьироваться в зависимости от структуры программы. Для целей фильтрации и ПИД-регулирования предусматриваются специальные механизмы или настройки стабильности времени квантования. В наиболее распространенных на нашем рынке контроллерах Siematic фирмы Siemens имеется механизм организационных блоков с высоким приоритетом, которые обеспечивают постоянство времени квантования за счет прерывания выполнения основной программы. Однако следует учитывать, что возможности по варьированию времени квантования за счет стандартных механизмов у малых ПЛК достаточно ограничены. Так достаточно производительные процессора линейки S300 от Siematic при реализации ПИД-закона регулирования имели возможность использования только OB35, т.е. время прерывания на уровне 500 мс. Более широкие возможности предусмотрены в новой серии S1200 (OB200, 100 мс). Однако в полной мере «тонкую» настройку времени прерывания можно осуществить только в более мощных процессорах серии S400 или S1500.

Механизм изменения времени квантования обладает возможностями улучшения качества управления и устранения цифровых паразитных эффектов [1]. Популярность ПИД-закона обусловлена хорошей универсальностью этого алгоритма. Переход от аналоговой реализации этого алгоритма к цифровой произошел без попыток улучшения работы за счет цифровых технологий. Остается открытым и вопрос настройки и адаптации ПИД-алгоритма.

Цифровой алгоритм фильтрации в контроллере предполагал реализацию простейшей схемы Эйлера.

$$y(kT_i) = x[(k-1)T_i] - \lambda \int_{(k-1)T_i}^{kT_i} x(t) dt \quad (1)$$

где  $y(kT_i)$ ,  $y[(k-1)T_i]$  – значение на выходе фильтра в текущий, предыдущий отсчет, соответственно;  $x(kT_i)$  – значения с входного регистра ПЛК;  $k$  – номер отсчета;  $T_i$  – время квантования.

В [1] приведены результаты влияния времени квантования на качество регулирования. При малых значениях времени квантования еще не залог качественной работы в условиях производства.

Как отмечалось, ПИД-алгоритм характеризуется универсальностью. В тоже время качественная настройка – весьма трудоемкая задача даже в условия линейности. Использование компенсационных регуляторов сдерживается на практике меньшей известностью и серьезным влиянием времени квантования на качество регулирования, а также невозможностью формирования больших управляющих воздействий на промышленных объектах. Расчетная часть поиска параметров регуля-

тора сводится к последовательному применению алгебраических уравнений при известной модели объекта управления. Особенно это актуально для объектов с переменными параметрами, как, например, системы отопления и кондиционирования. Контроль внешней и внутренней температуры позволяет прогнозировать изменение передаточной функции, а разработанная методика синтеза апериодического регулятора позволяет быстро находить его параметры. В общем случае использование апериодического регулятора может сочетаться с системой идентификации передаточных функций.

Для успешного работы данного подхода на практике требуется оптимально выбрать время квантования. Ограничение на управляющее воздействие можно обходить путем повышения порядка регулятора, расчетные формулы для повышения порядка на единицу получены в [1]. С целью проверки выдвинутой гипотезы были получены алгебраические уравнения для синтеза компенсационных регуляторов из условия, что первые задаваемые значения будут иметь одинаковое значение управления

на 2:

$$q'_0 = q_0 \left( 1 - \sum_{i=1}^m b_i \right); \quad q_m = l_0 \left( 1 - a_1 \right)^m + l_{m-1} q'_0;$$

$$p_m = l_0 \left( 1 - a_1 \right)^m + l_{m-1} q'_0.$$

и 3:

$$q'_0 = q_0 \left( -a_1 + a_1^2 - a_2 - \sum_{i=1}^m b_i \right)$$

$$q_m = l_m q_0 - l_1 a_{m-1} q_0 + l_{m-1} \left( a_1^2 - l_2 q_0 - l_{m-1} q'_0 \right)$$

$$p_m = l_m q_0 - l_1 b_{m-1} q_0 + l_{m-1} \left( a_1^2 - l_2 q_0 - l_{m-1} q'_0 \right)$$

где параметры  $p$ ,  $q$ ,  $a$  и  $b$  передаточной функции регулятора и объекта:

$$W_R(z) = \frac{q_0 + \dots + l_m z^{-m}}{1 - l_1 z^{-1} - \dots - l_m z^{-m}}, \quad \text{и} \quad W_O(z) = \frac{b_1 z^{-1} + \dots + l_m z^{-m}}{1 + l_1 z^{-1} + \dots + l_m z^{-m}}.$$

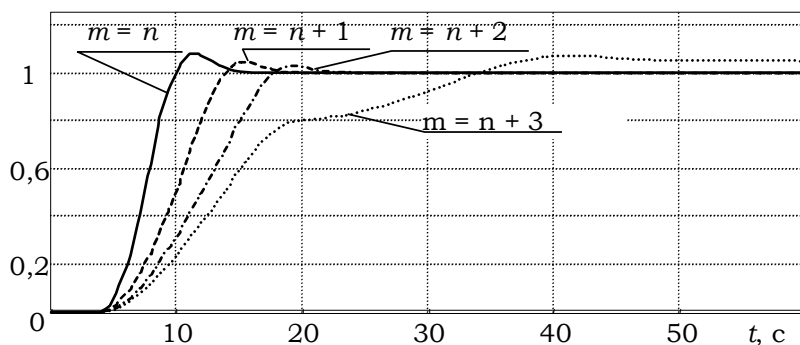
Для объекта с передаточной функцией

$$W_R(z) = \frac{2p + \dots}{(0p + \dots)(p + \dots)(p + \dots)} \exp(-lp)$$

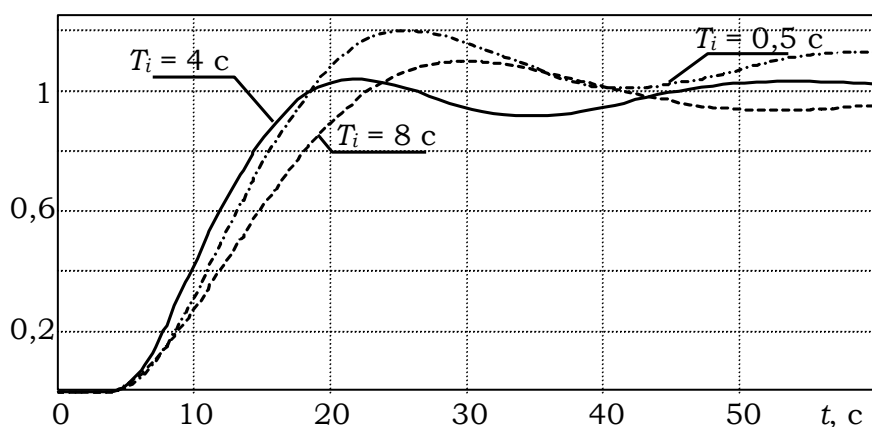
получены параметры компенсационных регуляторов с различным порядком при  $T_i = 4$  с, а также найдены настройки ПИД-регулятора при  $T_i = [0,8 \ 4 \ 8]$  путем минимизации интегрального критерия [2].

$$J = \int_0^{\infty} t^2 |e| dt \rightarrow \min.$$

Результаты моделирования работы алгоритмов на рисунке 1-2.



**Рисунок 1 – Моделирование компенсационного регулятора при различном порядке регулятора**



**Рисунок 2 – Моделирование ПИД-регулятора при различном значении времени квантования**

Максимальное значение управляющего воздействия с увеличением порядка регулятора от  $n$  до  $n + 3$  убывало:

$$9,4628 \rightarrow 3,7872 \rightarrow 2,3500 \rightarrow 1,7704.$$

Для ПИД -алгоритм увеличение времени квантования от 0,5 до 8 привело у уменьшению управляющее воздействие  $3,8467 \rightarrow 3,3739 \rightarrow 2,3392$ В. Интегральный критерий по мере увеличения порядка компенсационного регулятора увеличивался:

$$184 \rightarrow 398 \rightarrow 720 \rightarrow 5515.$$

Тогда как для ПИД регулятора при  $T_i = 4$ с наблюдался минимум:  $4673 \rightarrow 2911 \rightarrow 4672$ .

Но в целом с прикладной точки зрения компенсационный регулятор с порядком  $n + 2$  проявил наилучшее качество работы: управляющее воздействие невелико, интегральный критерий на порядок меньше чем у лучшего ПИД- регулятора. Возможность подстройки времени квантования для реальных объектов позволяет потенциально улучшить качество регулирования как с точки зрения ПИД-регуляторов, так и при применения компенсационного цифрового.

## ЛИТЕРАТУРА

1 Изерман Р., Цифровые системы управления / Р. Изерман Р. – М.: Мир. 1984.– 530 с. // N. Engl. J. Med. - 2000. - Vol. 342, № 10. - P. 703-709.

2 Сухорукова И. Г., Модификация интегральных критериев для повышения запаса по устойчивости / И. О. Сухорукова [и др.] // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. — 2012. — Вып. XVIII. — С. 118-121.

УДК 681.518(076)

Студ. П.А. Ивахов

Науч. рук. доц. Ю.В. Пятаков

(кафедра информационных и управляющих систем,  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

### **МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА СУШКИ СОЛОДА**

Технологическими целями сушки пивоваренного солода являются: 1) подавление физиологических и ферментативных процессов в зерне; 2) снижение влажности солода до 3-4% для обеспечения его продолжительного хранения и транспортировки; 3) тепловая обработка, в результате которой солод приобретает специфические органолептические показатели (вкус, цвет и аромат); 4) придание хрупкости и ломкости солодовым росткам.

Сушку солода осуществляют в солодосушилках с использованием в качестве сушильного агента горячего воздуха. Продолжительность сушки, в зависимости от принятой технологии, составляет от 18 до 36 часов.

Для ращения и сушки солода на заводах средней мощности, как правило, применяются барабанные солодовни. Главным преимуществом солодовен данного типа является легкость регулирования режима солодоращения и возможность его автоматизации.

В статье рассматривается модель процесса сушки, полученная на основе допущений связанных процессом сушки [1]:

- коэффициенты передачи тепла и массы постоянны;
- передача тепла из-за проводимости материала и сушащего газа незначительна;
- диффузия водяного пара в осевом направлении не принимается во внимание;
- передача тепла из-за радиации незначительна;
- скорость проникновения сушащего газа в осевом направлении постоянна;
- распределение размеров гранул материала постоянно;
- в материале не происходят химические реакции во время сушки;



- температура материала и сушащего воздуха, влажность материала являются функциями времени и осевой координат.

С учетом принятых допущений, математическая модель, описывающая процесс сушки имеет вид [1, 2]:

$$v_m \frac{\partial T_m}{\partial x} = -a_v v; \quad v_g \frac{\partial T_m}{\partial x} = \lambda_v \frac{G_m}{G_g}; \quad v_m \frac{\partial (C_m T_m)}{\partial x} = \frac{\lambda_v V_v}{G_m} (C_g - C_m) v;$$

$$v_g \frac{\partial (C_g T_g)}{\partial x} = \frac{\lambda_v V_v}{G_g} - v_m \frac{R_v}{G_g},$$

где  $v_m$  – скорость материала в осевом направлении, м/с;  $v_g$  – скорость сушащего газа в осевом направлении, м/с;  $C_m$  – удельная теплоёмкость материала, Дж/кг·К;  $C_g$  – удельная теплоёмкость газа, Дж/кг·К;  $G_m$  – линейная плотность материала, кг/м;  $G_g$  – линейная плотность газа, кг/м;  $T_g$  – температура сушащего воздуха, К;  $T_m$  – температура материала, К;  $a_v$  – удельный коэффициент передачи тепла, Дж/(м<sup>3</sup>·К·с);  $\lambda$  – теплота парообразования, Дж/кг;  $V_v$  – удельный объем барабана, м<sup>3</sup>/м;  $X$  – влажность материала,  $Y$  – сухость воздуха,  $l$  – длина барабана, м;  $R_v$  – скорость сушки, 1/с.

УДК 004.4

Студ. Е.С. Малиенко

Науч. рук.: доц. А.Л. Ивашин; ассист. И.С. Толстова  
(кафедра информационных технологий моделирования и управления,  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

### **СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА HTML-РЕДАКТОРОВ КАК ИНСТРУМЕНТОВ ВЕРСТКИ**

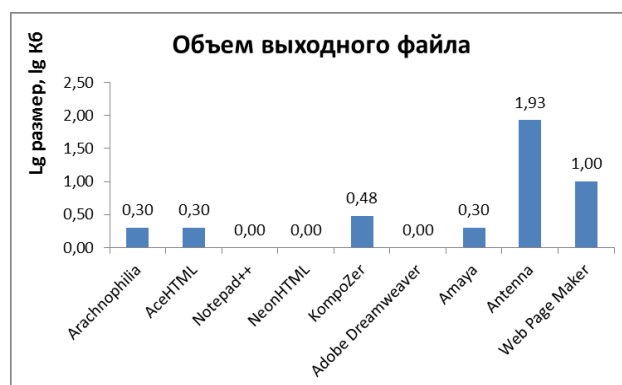
Неотъемлемой частью современного мира является работа с веб-страницами. Создание таких страниц – достаточно трудоемкий процесс, основополагающей частью которого является верстка. Верстка – процесс написания кода для формирования страницы по готовому макету. В наше время существует отдельный вид инструментов, облегчающих процесс верстки, – HTML-редакторы. Задача данной работы – выявить преимущества и недостатки приложений, особо популярных в данный момент.

В зависимости от способа отображения результата, HTML-редакторы делят на визуальные WYSIWYG-редакторы и не визуальные редакторы исходного кода. Первые работают по принципу «вы создаете страницу – мы пишем код», а вторые изначально работают с кодом. Средним звеном между этими классами являются комбинированные HTML-редакторы, в которых есть три режима: создание внешнего вида, написание кода и сплит-режим визуализации.

Все редакторы сравнивались по 11 критериям:

- размер установочного файла;
- размер инсталлированной программы;
- поддерживаемые языки;
- подсветка кода;
- сворачивание блоков разметки;
- размер тестовой страницы;
- возможность автодополнения;
- возможность синтаксической проверки;
- расширяемость редактора;
- поддержка «Zen Coding»;
- совпадение визуализации с рабочим видом.

Некоторые из критериев интуитивно понятны, а другие требуют пояснения. Сворачивание блоков разметки – возможность свернуть закрытые теги или целые участки обработанного кода. Автодополнение – функция в программах, предусматривающих интерактивный ввод текста по дополнению текста на основе введенной его части. Проверка синтаксиса – проверка на наличие синтаксических ошибок, например, проверка вложенности тегов, проверка на наличие посторонних элементов. Расширяемость редактора — возможность увеличения функционала программы в результате подключения дополнительных модулей, среди которых «Zen Coding» – плагин ускоряющий написание HTML, CSS, XML кода. Совпадение визуализации с рабочим видом – способность средства визуализации отображать код таким же, каким он будет отображаться на рабочей странице.



**Рисунок 1 – Диаграмма зависимости логарифма размера выходного файла от редактора**

В работе сравниваются следующие редакторы: визуальные (Antenna, WebPageMaker), невизуальные (Arachnophilia, AceHTML, Notepad++, NeonHTML) и комбинированные (KompoZer, AdobeDreamweaver, Amaya).

В каждом редакторе была создана страница на основе некоторого макета, содержащего в себе таблицу, изображения, ссылки и список. Результаты можно увидеть на приведенной ниже диаграмме «Объем

выходного файла». Разница между размерами получившихся html-файлов невизуальных и комбинированных редакторов практически незаметна, однако категория визуальных редакторов стоит отдельно от остальных, резко увеличивая размер файла. Для наглядного представления данных диаграмма прологарифмирована.

Все рассматриваемые редакторы показали себя способными выполнять html-разметку, но в разной степени удобства для начинающего разработчика и продвинутого. В зависимости от набора инструментов, предъявляются различные требования к уровню подготовки пользователя. По итогам сравнительного анализа были выделены редакторы, наиболее оптимальные для пользователей любого уровня подготовки. Среди категории платных редакторов наиболее предпочтительным является Adobe Dreamweaver, среди бесплатных – Notepad++.

УДК 681.3

Студ. А.И. Коробов

Науч. рук. доц. Л.А. Коробова, ст. преп. О.Ю. Ойцева  
(кафедра информационных технологий моделирования и управления,  
Воронежский государственный университет инженерных технологий, Россия)

### **ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА ИЕРАРХИЙ СААТИ ПРИ ВЫБОРЕ ПРЕДПОЧТИТЕЛЬНОЙ СУБД**

При создании автоматизированных систем управления успех в большой степени зависит от правильного выбора системы управления базами данных (СУБД) – платформы любой информационной системы. Современная СУБД должна обеспечивать эффективную работу с информацией, находящейся в хранилищах базы данных.

Подобные системы служат для поддержания базы данных в актуальном состоянии и обеспечивают эффективный доступ пользователей к содержащимся в ней данным в рамках предоставленных пользователям полномочий. Главной функцией СУБД является эффективное хранение и предоставление данных в интересах конкретных прикладных задач.

Основная классификация СУБД основывается на используемой модели баз данных. По этому критерию выделяют несколько классов СУБД: иерархические, сетевые, реляционные, объектные и другие. Некоторые СУБД могут одновременно поддерживать несколько моделей данных, поэтому в последнее время предлагается смешанный подход – объектно-реляционный.

В качестве вариантов построения системы можно выделить следующие ведущие серверные СУБД: Oracle, Microsoft SQL Server, IBM DB2, MySQL.

Метод анализа иерархий Т. Саати предполагает следующие этапы:

- 1) нахождение проблемы;

2) построение иерархии – разложение проблемы на элементарные составляющие: от проблемы через промежуточные составляющие к самому нижнему уровню – перечню простых альтернатив;

3) оценка важности альтернатив с помощью метода парных сравнений;

4) оценка локальных приоритетов сравниваемых элементов;

5) испытание согласованности локальных приоритетов;

6) иерархический синтез решения проблемы.

В качестве вариантов выбора рассмотрим более подробнее следующие ведущие серверные СУБД (альтернативы): IBM DB2; Oracle; MySQL; Microsoft SQL Server.

Все рассматриваемые альтернативы реализуют реляционную модель данных или объектно-реляционную модель данных, следовательно, они подходят для анализа и сравнения. При сравнении СУБД воспользуемся имеющимися требованиями нормативной документации, мониторингами процессов, а также оценками экспертов, исследовавших упомянутые выше СУБД.

Для того чтобы формализовать задачу в методе анализа иерархии введем шкалу оценок – шкалу относительной важности. Основными критериями оценки выберем следующие: структура данных (1), функциональные возможности (2), особенности разработки приложений (3), производительность (4) и требования к рабочей среде (5).

Следующим действием является нахождение набора критериев и технологии их оценивания. Ранжирование представляет собой расположение критериев в порядке возрастания степени их важности. Для проведения субъективных парных сравнений была разработана шкала относительной важности: 1 – равная значимость элементов, 3 – слабое превосходство, 5 – сильное превосходство, 7 – очень сильное превосходство, 9 – абсолютное превосходство, 2, 4, 6, 8 – промежуточные уровни.

При попарном сравнении всех СУБД по каждому критерию строятся матрицы попарных сравнений альтернатив

$$W = \begin{pmatrix} w_1/w_1 & \dots & w_1/w_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_n/w_1 & \dots & w_n/w_n \end{pmatrix}.$$

Для каждой из полученных таблиц строятся векторы приоритетов матрицы  $X = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  и определяется  $\lambda_{max} = X \times Y$  – максимальное или главное собственное значение, используемое для оценки согласованности, отражающей пропорциональность предпочтений, где

$$Y = \left( \sum_{i=1}^n w_i / w_1, \sum_{i=1}^n w_i / w_2, K, \sum_{i=1}^n w_i / w_n \right).$$

Чем ближе  $\lambda_{max}$  к  $n$  (числу объектов или видов действия в матрице), тем более согласован результат.

Индекс согласованности (ИС), показывающий отклонение от согласованности, определяется по формуле:

$$ИС = \frac{(\lambda)_{max} - n}{n - 1}$$

Отношение согласованности (ОС), которое вычисляется делением ИС на среднее значение индекса согласованности – табличная величина для матрицы данного порядка. Значение ОС, меньшее или равное 0,10, будем считать приемлемым. После построения матрицы попарных сравнения критериев, размеры которой определяются количеством альтернатив и количеством критериев, и расчета показателей, аналогичных матрице попарных сравнений альтернатив, получаем вектор весов критериев.

После выполнения необходимых вычислений и попарного сравнения альтернатив, получим следующие векторы приоритетов, главное собственное значение, индекс согласованности и отношение согласованности для выбранных СУБД (IBM DB2; Oracle; MySQL; Microsoft SQL Server).

Критерий «Структура данных»:

- Вектор приоритетов: 0,23; 0,12; 0,26; 0,39.
- Главное собственное значение: 4,23.
- Индекс согласованности: 0,08.
- Отношение согласованности: 0,088.

Критерий «Функциональные возможности»:

- Вектор приоритетов: 0,095; 0,187; 0,11; 0,601.
- Главное собственное значение: 4,22.
- Индекс согласованности: 0,07.
- Отношение согласованности: 0,077.

Критерий «Особенности разработки приложений»:

- Вектор приоритетов: 0,123; 0,137; 0,137; 0,603.
- Главное собственное значение: 4,026.
- Индекс согласованности: 0,008.
- Отношение согласованности: 0,009.

Критерий «Производительность»:

- Вектор приоритетов: 0,535; 0,15; 0,069; 0,246.
- Главное собственное значение: 4,2778.
- Индекс согласованности: 0,0926.
- Отношение согласованности: 0,1.

Критерий «Требования к рабочей среде»:

- Вектор приоритетов: 0,1; 0,1; 0,4; 0,4.
- Главное собственное значение: 4.

- Индекс согласованности: 0.
- Отношение согласованности: 0.

После построения матрицы попарных сравнений критериев:

- Вектор приоритетов: 0,07; 0,07; 0,12; 0,49; 0,25.
- Главное собственное значение: 5,03.
- Индекс согласованности: 0,01.
- Отношение согласованности: 0,01.

Чтобы получить общее ранжирование СУБД, умножим матрицу  $A$  справа на транспонированный вектор-столбец весов критериев. В результате имеем результат – веса всех рассматриваемых СУБД.

Таким образом, в результате проведенного исследования, веса рассматриваемых СУБД распределены следующим образом: MS SQL Server (0.362), DB2 (0.325), MySQL (0.176), Oracle (0.136).

По итогам сравнения наиболее функциональной оказалась СУБД MS SQL Server.

УДК 658.52:331.103.255(075.8)

Магистр Пронин Д. Н.

Науч. рук. доц. В.П. Кобринец

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

### **РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА СУШКИ В БАРАБАННЫХ СУШИЛКАХ**

Управление сушилками, вероятно, одна из наименее изученных областей управления процессом и не развивается одновременно с совершенствованием сушки и конструировании сушилок. Это может быть связано с различными факторами:

- отсутствием внимания на качество продукта в прошлом;
- явной нехваткой знаний о важной роли, которую играет управление сушилкой в области качества продукции и эффективности сушки;
- отсутствием непосредственного, постоянного, надежного метода для измерения влажности продукта;
- сложной и весьма нелинейной динамикой процессов сушки, что приводит к трудностям в адекватном моделировании процесса.

Основные цели системы управления сушилки:

- поддержание желаемого качества высушенного продукта, независимо от возмущения в процессе сушки и колебания подачи питания;
- максимизация пропускной способности при оптимальной энергетической эффективности и минимуме затрат;
- избежание пересушки и недосушки;
- снижение пожарной опасности, порчи продукции, и уноса частиц;

- подавление влияния внешних возмущений;
- стабилизация процесса сушки;
- оптимизация производительности процесса сушки.

Наиболее желательная выходная переменная для контроля процесса сушки – содержание влаги в продукте, но ее зачастую очень трудно измерить ее непосредственно. Часто, содержание влаги в высушенных продуктах, может быть выведено из температуры влажности отходящего газа, хотя нужно с осторожностью применять соответствующие тепловой и массовый балансы. В некоторых особых случаях это может даже привести к серьезной ошибке, если используется только температура выхлопных газов (без одновременного измерения влажности).

Прямой контроль и постоянное измерение содержания влаги в твердых материалах позволит получить значительные улучшения при контроле сушки, обеспечивая немедленные измерения содержания влаги на выходе сушки и автоматической компенсацией факторов, которые нарушают работу управления.

Процессы тепло- и массообмена (влагообмена) в барабанной сушилке зависят от ее конструктивных характеристик (размеров, числа и профиля лопаток и т. д.), а также от технологических параметров (числа оборотов барабана, угла наклона аппарата, расхода, температуры и влагосодержания воздуха и материала на входе в сушилку). При определении динамических свойств данного аппарата естественно считать его конструктивные характеристики неизменными.. Таким образом, в качестве возмущающих воздействий (входных величин) принимаем изменения расхода, температуры и влагосодержания материала и воздуха на входе в сушилку.

При составлении математической модели барабанной сушилки сделаем следующие допущения:

\* теплоемкости материала, влаги (воды) и барабана и коэффициенты теплоотдачи от воздуха к материалу и барабану постоянны по длине и в поперечном сечении сушилки, а также во времени;

\* температура и влагосодержание материала распределены по длине аппарата и сосредоточены в его поперечном сечении (одномерная задача), так как при вращении барабана материал хорошо смешивается;

\* поперечное сечение слоя материала, находящегося на лопастях барабана, значительно меньше его длины, а скорость воздуха намного больше скорости перемещения материала вдоль сушилки; температура и влагосодержание воздуха одинаковы по длине и в поперечном сечении слоя материала и равны температуре и влагосодержанию на выходе;

- \* передачей тепла материалу при соприкосновении его с лопастями барабана пренебрегаем;
- \* температура барабана в статике равна температуре воздуха на выходе из сушилки;
- \* передачей тепла от воздуха к материалу путем лучеиспускания пренебрегаем;
- \* движение материала по сечению аппарата происходит равномерно, без турбулентного смещения.

При составлении уравнений сохранения энергии для воздуха и материала учитываем лишь тепло, затраченное на нагрев «сухого» материала, поскольку тепло, переданное воздухом материалу и затраченное на испарение влаги из него, возвращается обратно в воздух вместе с испаренной влагой.

На основании объекта можно определить воздействия, оказывающие влияние на объект управления.

*Возмущающие воздействия:* входное влагосодержание материала; расход материала; входное влагосодержание воздуха.

*Регулирующие воздействия:* расход теплоносителя; расход первичного воздуха; расход вторичного воздуха;

*Регулируемая величина:* выходное влагосодержание материала

Для разработки математической модели процесса сушки с учетом распределенности параметров с учетом приведенных допущений составляем следующие дифференциальные уравнения:

- уравнение сохранения энергии для воздуха;
- уравнение сохранения массы для влаги в воздухе;
- уравнение сохранения энергии для материала;
- уравнение сохранения массы для сухого материала;
- уравнение сохранения массы для влаги в материале;
- уравнение сохранения энергии для сушильного барабана.

На основании данных уравнений получена система нелинейных уравнений в частных производных. Проведена линеаризация данной системы и получена математическая модель процесса сушки по основным динамическим каналам.

УДК 621.311.658.514

Студ. К. В. Седляр, Г. С. Сидорик

Науч. рук. доц. Александров О.И.

(кафедра автоматизации производственных процессов и электротехники, БГТУ)

## **ПЛАНИРОВАНИЕ РЕМОНТНЫХ ОТКЛЮЧЕНИЙ ОСНОВНОГО ОБОРУДОВАНИЯ В ЭЛЕКТРОЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ**

Задачи оптимального управления позволяют достигать намеченных целей с наименьшими издержками и в кратчайшие сроки. Принято



данные задачи классифицировать на задачи оперативного, текущего (месячного, годового) и долгосрочного управления и планирования.

Из теории оптимального управления априори известно, что управляющая система должна быть так же сложна, как управляемый ею объект. Отсюда вытекает, что задачи, являющиеся основной частью управляющей системы и частично отображающие управляемый объект не могут в общем случае достичь поставленных целей. Более того, часто полученное решение на основе таких задач может усугубить сложившуюся ситуацию.

В Белорусской энергосистеме начат процесс ее реструктуризации. Для удешевления отпускаемой потребителям тепла и электроэнергии вводится система конкуренции. Однако на этом пути следует иметь в виду, что одна лишь конкуренция не способна снизить издержки производства по многим причинам, основная из которых опасность возникновения монополий по различным направлениям деятельности. Лучшие результаты получаются при развитии отношений в направлении *конкуренция - компромисс - сотрудничество*. Этот путь предполагает участие государства в регулировании отношений и наличие определенной культуры самих участников процесса производства. Так, например, лучшие представители бизнеса стран с рыночными отношениями не берут все 100% возможной прибыли, а только 50 (хуже 60), оставляя остальное другим участникам процесса.

Очень важной составляющей рыночных отношений является их "прозрачность" и иницируемый тем самым высокий уровень доверия участников. Понятие репутации становится определяющим для успешного ведения бизнеса.

Автоматизированное оптимальное управление невозможно без высокой квалификации и честности осуществляющего его персонала. В системе человек-машина каждое из звеньев является определяющим. Машина (компьютер) в такой системе является своеобразным усилителем интеллекта специалиста, позволяет решать сложные задачи.

*Цели управления* не являются постоянными, а меняются в зависимости от обстоятельств. Управление ремонтами основного и вспомогательного оборудования тепловых и атомных станций осуществляется на уровне электрической станции и энергетической системы.

Одной из основных целей управления ремонтами на уровне электрической станции является координация действий осуществляющих ремонт подразделений и организаций. По статистике работ, на которых занято 2 и больше подразделения, до 40%.

В энергетической системе целей значительно больше. Вот некоторые из них:

- обеспечение оптимального режима работы энергосистемы;
- создание благоприятных условий деятельности ремонтных ор-

ганизаций независимо от форм собственности;

– обеспечение необходимых резервов для выполнения графика на случай возникновения неблагоприятных ситуаций;

– социальный фактор (по возможности выполнение работ по месту жительства);

– оптимальная координация деятельности ремонтных организаций на общих ремонтах;

– оптимальная коррекция графика при изменении условий его выполнения.

При построении графика ремонтов следует исходить из того, что график *всегда один* и локальные цели каждой заинтересованной стороны не могут быть достигнуты иным путем. То есть невозможно достичь оптимального результата, формируя график только по условиям режима или по некоторым другим без учета всех остальных условий.

Для "Белэнерго" в результате оптимизации графика достигается следующий эффект:

- *топливный* (до 0.5% от общего годового расхода энергосистемой для РБ до 50 000 т у.т.);

- *надёжностный* (от выравнивания уровня надёжности обеспечения электрической и тепловой энергией для каждых суток расчётного года);

- *организационный* (оптимизация загрузки ремонтного персонала для всех или основных ремонтных предприятий и, вытекающая отсюда лучшая организация ремонтного производства и, соответственно, лучшее качество ремонта при тех же финансовых затратах).

- *личный* (примерно в 10 раз снижаются трудозатраты на формирование графика).

*Топливная составляющая* имеет место при использовании неочевидного условия выравнивания относительного прироста расхода топлива энергосистемой для каждых расчётных суток (аналог критерия равенства относительных приростов, используемого для получения оптимальной загрузки оборудования электростанций в каждый момент времени). Для этого для каждого расчётного периода (предлагается декада) на основании сопоставления станционных расходных характеристик при полном составе агрегатов станции и при условно отключённом агрегате (блоке, турбине, котле, водогрейном котле, гидроагрегате, ...) рассчитываются режимы энергосистемы и определяются возможные величины перерасхода топлива и снижения мощности в энергосистеме.

*Исходной информацией* являются:

1) Расходные характеристики всех агрегатов энергосистемы (блоки, турбины, котлы паровые и водогрейные, гидроагрегаты).

2) Расчётные схемы электрических станций и котельных.

3) Для каждой декады расчётного года характерные суточные

графики отпуска тепла с разбивкой по коллекторам для станций и котельных;

4) Для каждой декады расчётного года характерные графики нагрузок энергосистемы;

5) Сведения о системообразующих линиях;

*Надежностная* составляющая может учитываться двояко:

- заданием со стороны ОДУ, ЦДУ и электростанций ряда условий и ограничений на состав выводимого в ремонт оборудования;

- заданием специальных условий.

*Организационная* составляющая позволяет сформировать наиболее приемлемую производственную программу для всех или основных ремонтных предприятий. Из опыта известно, что часто лучшие сроки выполнения ремонтов для ремонтных предприятий достигаются без ущерба для остальных субъектов (ОДУ, ЦДУ, электростанций, ...). Для этого необходимо выявить пожелания ремонтных предприятий (даже с учётом использования персонала на других работах), их возможности (численность персонала в целом и по специальностям, наличие надёжных руководителей ремонта, ...) и внести эти сведения в виде условий и ограничений. Компьютер позволит найти приемлемый план при условии соблюдения этих и других ограничений.

Такая практика создает ремонтным предприятиям наиболее благоприятные условия для выполнения ремонтов в оговоренные сроки и с лучшим качеством.

*Трудозатраты* на формирование графика снижаются примерно в 10 раз за счёт того, что отпадает необходимость непосредственного формирования плана-графика ремонтных работ, после чего вся последующая работа сводится к:

а) детальному описанию каждого ремонта (тип и номер агрегата, вид и длительность ремонта, наличие персонала собственного и подрядчиков, используемые механизмы и материалы);

б) заданию условий и ограничений (станционных, ОДУ, ЦДУ, ремонтных предприятий, ...) на ремонты.

Большая скорость автоматизированного построения графика ремонтов позволяет получать планы непосредственно во время обсуждения графика заинтересованными сторонами путём введения их пожеланий в ПК и построения варианта плана. При этом становится ясно, приемлемы ли эти пожелания или они выполнимы только при условии нарушения части ранее введённых условий. Результат расчёта становится предметом дальнейшего обсуждения, что ускоряет процесс принятия решения.

Текущий график ремонтов периодически корректируется из-за изменения объёмов работ и по другим причинам. Эта информация также вводится в ЭВМ и план ремонтов оптимальным образом пересчитывается.

вается на оставшийся период года. При этом имеется возможность оставить без изменения сроки выполнения части ремонтов.

Применение задачи в полном объёме меняет меру ответственности планировщика, что требует изменения его должностных обязанностей.

В условиях рынка необходимо убедить каждую заинтересованную сторону в выгоде использования данной задачи, что с её помощью можно лучше организовать производство каждой из сторон без ущерба для остальных.

Для эксплуатации задачи требуется специалист, имеющий опыт планирования ремонтов и понимающий суть требований к графику со стороны всех субъектов (ОДУ, ЦДУ, станций, подрядных организаций), обладающий навыками работы на ПК. После составления оптимального плана ремонтных отключений выполняется всесторонняя проверка режимных, экономических и организационных ограничений.

# СОДЕРЖАНИЕ

## Секция

### ТЕХНОЛОГИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

1	<i>Семеньков А. С.</i> Калибровка рентгеновского томографа.....	5
2	<i>Шемет С. Н., Мороз Е. В., Брушко Н. В.</i> Применение гель-хроматографии для выделения феруловой кислоты из растительного материала.....	7
3	<i>Позняк Я. А.</i> Актуализация методики оценки результативности функционирования системы менеджмента качества на СООО «АкваТрайпл».....	10
4	<i>Римденко В. В.</i> Применение дескрипторно-профильного метода при разработке нового вида конфет с улучшенными потребительскими характеристиками.....	13
5	<i>Печень К. Н.</i> Разработка методики определения активности воды в мясных продуктах.....	16
5	<i>Смирнова О. Н.</i> Влияние вида оболочек на качество вареных колбас.....	19
7	<i>Старовойтов В. В.</i> Информационная система в испытательной лаборатории.....	21
8	<i>Корбут А. Ю.</i> Использование физико-химических методов для оценки способности волокнистых полуфабрикатов к старению.....	23
9	<i>Павлович А. К.</i> Использование физико-химических методов для оценки влияния добавок, вводимых в бумагу, на процесс ее старения.....	26
10	<i>Доморацкая Н. В.</i> Разработка методики расчета неопределенности измерений содержания фурацилина спектрофотометрическим методом.....	30
11	<i>Галковский Т. В., Волчок А. С.</i> Комбинированная гальваническая и КИБ обработка лезвий ножей фрезерного инструмента.....	32
12	<i>Клышко В. Б.</i> Расчёт характеристик молекулярного поля микрообразца сферической формы с однородным распределением молекулы вещества.....	35
13	<i>Литвинов Д. А.</i> Влияние параметра $J_i / J_a$ ( $J_i$ – плотность потока ассистирующих ионов; $J_a$ – плотность потока атомов осаждаемого покрытия) на толщину покрытия в структурах Cu/Al, полученных методом динамического атомного перемешивания.....	39
14	<i>Пугачев Е. С.</i> Расчет энергии Ферми органического полупроводника в приближении кулоновского взаимодействия.....	42
15	<i>Литвинов Д. А.</i> Ароматизация 3,6-дизамещенных циклогексанонов.....	45
16	<i>Островерхов В. В.</i> Синтез 3,6-дизамещенного циклогексанона.....	48
17	<i>Хилькевич Е. А., Касинская В. В., Тананко Н. Ю.</i> Влияние увлажняющего раствора для печатных форм на человека и окружающую среду.....	50
18	<i>Сазонова Е. Д., Архипова Я. И., Выдрицкая Е. С., Урбан А. Е.</i> Влияние водорастворимых чернил для печати на физиологические параметры растений.....	53
19	<i>Заплатина А. С., Гуца А. С., Нестер О. В.</i> Биологические повреждения документов.....	55
20	<i>Антонова К. О., Градович М. А.</i> Влияние изопропилового спирта на всхожесть растений.....	58
21	<i>Карпова А. М.</i> Extreme tourism in Belarus.....	60
22	<i>Душкевич А. С.</i> Piling methods for air drying.....	62
23	<i>Моцный В. В.</i> The possibilities of using ginkgo biloba for creating competitive tour-	

ism product in the conditions of radioactive pollution.....	65
24 Маркечко Д. А. Impact on the subconscious mind.....	67
25 Потапенко Г. В. Слоистые пластики с улучшенными эксплуатационными характеристиками для сферы производства электроники.....	69
26 Дорощук Д. С. Синтез экстрагентов ряда 4-ацелизоксазолонов и 4-ацилпиразолонов.....	71
27 Гапоненко Ю. С. Влияние различных факторов на компонентный состав эфирного масла базилика.....	74
28 Лешкевич А. В. Влияние высокодисперсных добавок на свойства ненаполненных эластомерных композиций.....	77
29 Малащенко А. А. Исследование технических свойств резинокордных систем.....	79
30 Ижско В. Ю. Влияние азотсодержащих аддуктов канифоли на свойства резиновых смесей.....	82
31 Аганская М. В. Изучение процесса формирования покрытий на основе олигомерных эпоксиуретановых композиций и их свойств.....	84
32 Будило А. Л. Катамины – эффективные катализаторы массопереноса.....	87
33 Гуцко И. В. Комплексы переходных металлов в катализе органических реакций.....	89
34 Литвак Ю. К., Паламарчук Р. В., Авчук В. А. Модифицированная конструкция узла пластификации и впрыска литьевых машин для получения изделий с микрочаеистой вспененной структурой.....	92
35 Диденко Д. В. Исследование математических моделей, описывающих нелинейное поведение резин.....	95
36 Мозоль Н. А., Королько Т. И. Расчет напряженно-деформированного состояния шины.....	98
37 Паськова А. Н., Жигар В. Н. Применение активирующих добавок для интенсификации прямой перегонки нефти.....	100
38 Паськова А. Н., Юркевич А. Ю. Исследование окисленных битумов методом инфракрасной спектроскопии.....	102
39 Абрашиди А. Р. А., Хайдер А. А. А. Влияние низкомолекулярных спиртов как со-реагентов N – метилпирролидона на селективную очистку масляных дистиллятов.....	105
40 Ленчевский Д. А., Абрашиди А. Р. А., Хайдер А. А. А. Выбор оптимального способа депарафинизации рафинатов селективной очистки масел.....	108
41 Баешко А. Д., Чернявская Е. Ф. Создание интегрирующего вектора для клонирования гена куриного лейкоцитарного интерферона в клетках <i>Enterococcus faecalis</i> .....	110
42 Богомазова О. С. Использование биолюминесценции для тестирования адсорбционной емкости материалов.....	113
43 Круглеевская А. А. Выделение фагов молочнокислых бактерий.....	116
44 Кувырков Е. В. Исследование влияния сыворотки крови на остеогенную дифференцировку мезенхимальных стволовых клеток костного мозга человека <i>in vitro</i> .....	118
45 Харченко Э. А. Оценка влияния неблагоприятных факторов на дегидрогеназную активность ила городских очистных сооружений.....	121

46	Федюк О. В. Разработка метода оценки работы городских очистных сооружений по дегидрогеназной активности ила.....	124
47	Валовень Н. В., Нестер О. В. Определение антибактериальной активности образцов масел хвойных пород растений.....	127
48	Скробот Н. В. Стандартизация плодов черники обыкновенной .....	129
49	Клинцевич В. Н. Технология получения технического рутина из гречихи обыкновенной <i>Fagopyrum</i> .....	132
50	Чурило Я. Р. Разработка нового ветеринарного препарата на основе спектиномицина и колистина.....	134
51	Михайловская В. Д. Изменение кислотности раствора чайного гриба <i>Medusomyces Gisevii</i> Lindau при его культивировании.....	137
52	Тумаиш В. Ю. Выделение биологически активных полифенольных веществ из крапивы двудомной ( <i>Urtica dioica</i> L.) .....	139
53	Павловская О. А. Биосовместимость пробиотических препаратов, представленных на рынке Республики Беларусь.....	141
54	Сычик А. В. Исследование роста гриба <i>Phlebiopsis gigantea</i> на отходах производства этанола.....	143
55	Снопко О. Ю. Производство твердых желатиновых капсул.....	146
56	Дубовик О. С. Сравнительный анализ работы секций аэротенков МОС-1 с регенерацией и без регенерации активного ила.....	148
57	Твердохлеб С. А. Сравнительный анализ эффективности обеззараживания осадков сточных вод биоцидными препаратами.....	150
58	Медведь С. В., Толкач О. И. Анализ связывания ионов железа микроорганизмами активного ила аэротенка.....	153
59	Коваленко Н. А. Методы определения концентрации жизнеспособных клеток в бактериальных концентратах.....	156
50	Сидерко И. А. Изучение свойств растительных масел и их устойчивости к окислению.....	159
51	Фирсова Л. Д. Влияние расхода ВМС на свойства водных растворов препарата Genapol LRO .....	162
52	Курта М. П., Марченко Ю. Н. Исследование процесса деструкции сульфатной хвойной целлюлозы в присутствии серной кислоты.....	166
53	Курта М. П., Минчук М. М. Влияние условий кислотного гидролиза хлопковой целлюлозы на свойства полученных продуктов.....	168
54	Максимович А. В. Оптимизация состава бумажной массы для производства мешочной бумаги с применением упрочняющей добавки на основе сополимеров стирола и малеинового ангидрида.....	170
55	Курис Е. В. Исследование влияния модифицированного связующего на свойства плит МДФ.....	172
56	Стрельчик Е. М. Влияние фракционного состава исходного сырья на свойства топливных гранул .....	174
57	Коваль В. В., Кривов Г. В. Композиционный состав мешочной бумаги из крафт-целлюлозы, содержащей упрочняющий компонент на основе полиакрилонитрила.....	177
58	Белодед Т. А. Исследование влияния клеевой композиции на свойства топливных гранул.....	180
59	Нощик Д. О., Нагорная Ю. И. Исследование влияния композиционного состава	

	на свойства топливных гранул .....	183
70	<i>Ганич И. И.</i> Синтез и свойства амидов жирных кислот.....	186
71	<i>Синица М. В.</i> Исследование влияния древесины ольхи на свойства термомеханической массы .....	189
72	<i>Ладутько А. И.</i> Исследование влияния древесины березы на свойства беленой химико-термомеханической массы .....	191
73	<i>Кудревич А. А.</i> Исследование влияния древесины осины на свойства термомеханической массы .....	194
74	<i>Машикина А. А., Кравчук М. В.</i> Изучение кинетики вулканизации диеновых каучуков в присутствии композиционных активаторов вулканизации.....	197
75	<i>Гусев Д. Н., Мохов Т. С., Рахманов Н. С.</i> Идентификация природы литьевого термопласта по физико-механическим показателям.....	199
76	<i>Карманов А. В., Архипов Р. С.</i> Изучение свойств полимерных кровельных материалов.....	201
77	<i>Подколзина М. А., Ковалев В. А.</i> Модификация латексного коагулюма и композиции на его основе.....	203
78	<i>Фатнева А. Ю., Крячкова Е. В.</i> Влияние минерального носителя на активность композиционных активаторов вулканизации каучуков.....	204
79	<i>Хирная М. П.</i> Изучение технических свойств пластика ПВХ, полученного ротационным формованием.....	206
30	<i>Чистякова А. А.</i> Исследование влияния смеси фуллеренов на характеристики растворов полимеров.....	208
31	<i>Каплун И.Г.</i> Получение каучука из листьев фикуса и изучение его свойств.....	210
32	<i>Семячко Н.В.</i> Влияние растворителя на реакционную способность реагентов и сольватацию модификаторов.....	212

### Секция

#### ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ И ТЕХНИКИ

1	<i>Авдеева Ю.В, Бровко О.А.</i> Получение коагулянта для очистки сточных вод из осадков шлифовального шлама ОАО «Минский подшипниковый завод».....	217
2	<i>Бровко О.А.</i> Исследование возможности получения коагулянта для очистки сточных вод от тяжелых металлов из электросталеплавильного шлака БМЗ.....	220
3	<i>Курильчик Е.В.</i> Совершенствование очистки сточных вод ОАО «Керамин».....	223
4	<i>Гарлинская А.Ю.</i> Обезвоживание и переработка осадков сточных вод лакокрасочного производства ЗАО «Молодечномебель».....	227
5	<i>Буко З.В.</i> Использование негидролизующего остатка торфа в качестве сорбента при очистке сточных вод от ионов тяжелых металлов.....	230
6	<i>Лисинецкая М.А.</i> Получение железосодержащих пигментов из отработанных травильных растворов гальванического производства.....	234
7	<i>Чепрасова В.И.</i> Получение пигментов на основе отработанных технологических растворов ОАО «Экран».....	237
8	<i>Гайдук Т.Н.</i> Получение пигментов на основе отработанных технологических растворов гальванического производства ОАО «БелАЗ».....	240
9	<i>Куксачева А.В.</i> Получение полиминерального гипсового вяжущего варкой в жидких средах.....	243
10	<i>Панасеня А.А.</i> Получение смешанных цементов на основе клинкеров различ-	



	ного коэффициента насыщения.....	247
11	<i>Лунай В.А.</i> Получение окрашенного силикатного кирпича с использованием пигментов на основе железного купороса.....	250
12	<i>Лобусова Ю.О.</i> Анализ процесса литья стеклонеполненных полимеров.....	252
13	<i>Верабейчик О.О.</i> Технология механоформования стеклонеполненных листовых материалов.....	255
14	<i>Поженько Я.И.</i> Технология совмещения волокнистого наполнителя с расплавом термопластичного полимера.....	258
15	<i>Дубина А.В.</i> Конструкция и технология изготовления облицовки для трехслойных панелей.....	261
16	<i>Бобылёв П. С.</i> Анализ относительного равновесия подвижного асимметрично расположенного сектора фрезы.....	264
17	<i>Ивинская П.В.</i> Изучение пенообразования в водных растворах препарата COMPERLAN KD.....	267
18	<i>Герасимович В.А., Харлан Т.В.</i> Сравнительный анализ свойств водных растворов препаратов ZETESOL ZN и ZETESOL MG.....	270
19	<i>Будилович В.В.</i> Изучение процессов обезвоживания осадков, образующихся при очистке канализационных сточных вод.....	273
20	<i>Елизар Ю.А.</i> Разработка составов высокоиндексных стекол для изделий офтальмологического назначения.....	276
21	<i>Курильчик А.А.</i> Оптимизация составов легкоплавких стекол для получения светопреобразующих покрытий в светодиодной технике.....	280
22	<i>Луня О.И.</i> Разработка сцинтилляционных стекол.....	284
23	<i>Надудик А.А.</i> Нефриттованные глазури для высоковольтных изоляторов.....	287
24	<i>Новикова И.О.</i> Разработка составов масс для производства плитки типа «грес» с использованием каолинов Республики Беларусь.....	290
25	<i>Сушко Д.О.</i> Получение теплоизоляционной тугоплавкой керамики с использованием энергосберегающей технологии СВС.....	293
26	<i>Богомолова А.Н.</i> Применение мелкогранулированного мела ОАО «Красносельскстройматериалы» в производстве листового стекла.....	296
27	<i>Лютко Т.Л.</i> Модифицирование составов стекол для электроизоляционного волокна.....	300
28	<i>Олехнович А.И.</i> Полуфриттованные глазури для декорирования плиток для полов.....	304
29	<i>Шут В.В.</i> Технологические и физико-химические характеристики листовых стекол с пониженным содержанием $Al_2O_3$ .....	307
30	<i>Стабровская Т.Т.</i> Разработка составов глушенных стекол для производства термостойкой сортовой посуды.....	310
31	<i>Шапкина А.С.</i> Разработка составов масс и технологических параметров получения муллито-кордиеритовой керамики с использованием процесса СВС.....	313
32	<i>Марухин А.И.</i> Использование твердофазных реагентов при упрочнении стекол для защитных очков.....	317
33	<i>Мокич А.А.</i> Сегнетоэлектрические материалы на основе модифицированного титаната бария.....	320
34	<i>Гундилович Н.Н., Дервяго М.В., Дервяго Д.В.</i> Керамические мембраны для микро- и ультрафильтрации дисперсных гидросистем.....	323
35	<i>Анкудович В.П.</i> Керамические пигменты на основе гидроксипатита.....	326

36	<i>Цюхай А.А.</i> Исследование процесса и продуктов термообработки ферритизированных гальваношламов.....	328
37	<i>Федорова О.Ю.</i> Разработка состава СМС на основе малофосфатного наполнителя.....	331
38	<i>Аллаков Ш.М.</i> Исследование способов переработки алюмокалиевых квасцов	335
39	<i>Корнейчик Я.Д.</i> Альтернативные способы измельчения и их применение в промышленности.....	338
40	<i>Трус Р.В.</i> Об учете некоторых конструктивных и гидродинамических факторов при конструировании реакторов с мешалкой.....	341
41	<i>Варган Е.А.</i> Определение поверхностной энергии методом смачиваемости.....	345
42	<i>Аманов Х.П., Джумаев Б.Б.</i> Исследование влияния конструктивных и эксплуатационных параметров дисковой мельницы на затрачиваемую мощность.....	348
43	<i>Аблажей Н.М.</i> Использование нестационарных режимов электролиза для варьирования свойствами никелевых покрытий, электроосажденных из низкотемпературных тартратных электролитов.....	351
44	<i>Акулич Н.Е., Егорова Ю.А.</i> Исследование антикоррозионных свойств ортованадата висмута.....	354
45	<i>Сохор А.А., Пянко А.В.</i> Исследование электрохимической полировки деформируемых сплавов алюминия в фосфорнокислых электролитах.....	358
46	<i>Парчинская В.В.</i> Электрохимическое осаждение никеля из низкотемпературных цитратно-аммонийных электролитов.....	360
47	<i>Ходорик О.А.</i> Электрохимическое осаждение меди из низкоконцентрированных цитратных электролитов.....	363
48	<i>Бацалева Э.М., Яскельчик В.В.</i> Кинетические особенности электрохимического восстановления меди из цитратных электролитов с добавкой УДА.....	366
49	<i>Горохов Д.Д., Волчок А.С., Макавчик А.О.</i> Осаждение износостойких покрытий на лезвия ножей для деревообработки.....	369
50	<i>Харитонов Д.С.</i> Электрохимическая переработка ванадийсодержащих промышленных отходов.....	374
51	<i>Егорова Ю.А.</i> Электрохимические свойства систем на основе соединений ванадия.....	377
52	<i>Ярошук А.А.</i> Синтез и свойства смешанных ванадатов висмута и железа.....	381
53	<i>Ардашников А.И.</i> Исследование альтернативных методов формирования электропроводящих структур в производстве жидкокристаллических устройств.....	386
54	<i>Скуратова К. А.</i> Получение и исследование композиционных материалов в системе $TiO_2 - Al_2O_3$ .....	390
55	<i>Климович С.В.</i> Электрические свойства пленок диоксида титана, полученных золь-гель методом.....	393
56	<i>Михайлюк Д.А.</i> Особенности выращивания монокристаллов бериллов из растворов в расплаве.....	397
57	<i>Мазько А. С.</i> Фотокатализаторы в системе $TiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$ .....	401
58	<i>Грибович В.В., Малаховский А.Ч.</i> Наполнитель электрореологических жидкостей на основе нанодисперсного диоксида титана, модифицированного оксидом алюминия.....	404
59	<i>Шумский А.Н., Овцов С.А.</i> Робастность объектов с запаздыванием.....	407

60	<i>Сидорчик Д. Е., Геращенко С.В.</i> Использование микроконтроллеров Arduino для создания системы управления мобильными роботами.....	410
61	<i>Шуленков Р.А., Гиндуллин Р.А.</i> Особенности использования алгоритма Мамдани на Atsam 3n4с.....	413
62	<i>Aurelijus Pitrenas.</i> Modelling of inverter fed six-phase motor.....	417
63	<i>Ланс А.М.</i> Эффективность использования сушильных комплексов «Макил»....	422
64	<i>Иващенко О.Л., Алешаускас В.А.</i> Анализ эксплуатационных и технологических свойств расходных материалов для автоматических 3D-принтеров.....	425
65	<i>Кислицкая Е.К., Маерович В.В.</i> Алгоритм для расчета режима электрической сети с выбором оптимальных коэффициентов трансформации.....	427
66	<i>Ярук А.В., Тананко Н.Ю.</i> Анализ конструкций автоматического оборудования для трехмерной печати.....	430
67	<i>Рыжова О.С., Романюк В.С.</i> Исследование частотных характеристик системы с водной дисперсной средой.....	434
68	<i>Русак А.Ю., Кашкан М.А.</i> Настройка схемы смещения постоянной составляющей на операционном усилителе на максимальную чувствительность.....	437
69	<i>Чижигов Р.А., Шитик А.М.</i> Статические параметры информационных каналов воздушного теплового объекта.....	441
70	<i>Морозова М.П., Чернышева А. Е.</i> Нелинейные динамические характеристики маломощного двигателя постоянного тока при разгоне и торможении.....	444
71	<i>Широков А.Н., Гапеева Е.А.</i> Анализ чувствительности измерительной схемы преобразования емкости в частоту.....	447
72	<i>Шихатов С.В.</i> Учебно-исследовательская установка «Цифровая система управления».....	450
73	<i>Чернышева А. Е., Русак А. Ю.</i> Схема измерение емкости с паразитивной активной составляющей на 555 таймере.....	452
74	<i>Стрельская Е.Д., Маруденко К.Д.</i> Виды и системы искусственного освещения.....	455
75	<i>Кашкан М.А., Бегеца М.В.</i> Работа математической модели контура стабилизации частоты вращения двигателя постоянного тока.....	458
76	<i>Троценко М.Б.</i> Оценка динамики разрушения резинотехнических изделий методом контурного анализа.....	461
77	<i>Смородинова Н.А.</i> Многокритериальная оптимизация в сахарной промышленности.....	462
78	<i>Шевчук Е.В.</i> Разработка математической модели паровой сушильной группы на БДМ.....	466
79	<i>Гуляко Т.Н., Другак А.В.</i> Влияние времени квантования на работу цифрового регулятора.....	468
80	<i>Ивахов П.А.</i> Моделирование процесса сушки солода.....	472
81	<i>Малиенко Е.С.</i> Сравнительная характеристика html-редакторов как инструментов верстки.....	473
82	<i>Коробов А.И.</i> Использование метода анализа иерархий Саати при выборе предпочтительной СУБД.....	475
83	<i>Пронин Д. Н.</i> Разработка математической модели процесса сушки в барабанных сушилках.....	478
84	<i>Седляр К. В., Сидорик Г. С.</i> Планирование ремонтных отключений основного оборудования в электроэнергетической системе.....	480

Научное издание

Ответственный за выпуск Е.О. Черник

**65-я НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
СТУДЕНТОВ И МАГИСТРАНТОВ**

**СБОРНИК НАУЧНЫХ РАБОТ**

В 3-х частях

Часть 2

В авторской редакции

Компьютерная верстка Е.О. Черник, А.А. Левитская

Подписано в печать 05.08.2014. Формат 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать офсетная.

Усл. печ. л. 28,6. Уч.-изд. л. 29,5.

Тираж 50 экз. Заказ 315

Издатель и полиграфическое исполнение:

УО «Белорусский государственный технологический университет».

ЛИ №02330/0549423 от 08.04.2009.

ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.

Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.