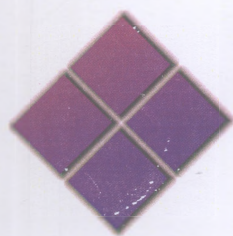


08
E54



cooperation

Belarus-Germany

BELARUSIAN-GERMAN SEMINAR
« ENERGY EFFICIENCY AND RESOURCE SAVING »

SEMINAR MATERIALS

**3-5
JUNE
2013**

*Belarusian National
Technical University
Minsk, Belarus*

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

СЕКЦИЯ «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА»

SESSION «ALTERNATIVE ENERGETICS»..... 4

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ (DEVELOPMENT OF BIOGAS TECHNOLOGIES IN REPUBLIC OF BELARUS) 4

ДРЕВЕСНЫЙ УГОЛЬ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВИД ТВЁРДОГО БИОТОПЛИВА (CHARCOAL IS PERSPECTIVE SORT OF SOLID BIOFUEL) 6

COMPOSITE FUEL ON THE BASIS OF HYDROLYTIC LIGNIN AND OIL PRODUCTS... 9

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА, ПРИГОТОВЛЯЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ..... 12

ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT METHANOL AND ETHANOL FUEL CELLS PREPARED WITH USE OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION TECHNIQUE 16

ГАЗОТУРБИННЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАДСТРОЙКИ В ТЕПЛОВЫХ СХЕМАХ ТЭЦ (HIGH-TEMPERATURE GAS TURBINE SUPERPOSED PLAN IN CHP TECHNOLOGICAL SCHEMES) 20

ПЯТЬ ШАГОВ К АВТОНОМНОМУ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЮ ЧАСТНОГО ЖИЛОГО ДОМА (FIVE STEPS FOR AUTONOMIC ENERGY SUPPLY OF A PRIVATE HOUSE)..... 24

СЕКЦИЯ «ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ И ЭКОЛОГИЯ»

SESSION «ENVIRONMENTAL PROTECTION AND ECOLOGY»..... 27

СИСТЕМА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ И СБОРА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ..... 27

SYSTEM FOR AUTOMATIC CATCHING AND GATHERING OF OIL POLLUTION 30

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ЦЕЛЬЮ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО РЕЦИКЛИНГА (THE METHOD OF PURIFICATION OF WASTE WATER FROM METHANOL AND FORMALDEHYDE)..... 33

THE USE OF THE LONG-TERM MONITORING DATA OF BELARUSIAN STATE UNIVERSITY IN THE PROGRAMS OF ENVIRONMENTAL REHABILITATION OF THE LARGEST IN BELARUS LAKE NAROCH (NATIONAL PARK "NAROCHANSKY")..... 36

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ (CHEMICO-MINERALOGICAL BASIS OF CLAY-SALT SLIMES USING OF JSC "BELARUSKALI" AS A RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF SORBENTS OF RADIONUCLIDES)..... 39

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОКА (PROTEIN EXTRACTION TECHNOLOGY OF MILK RECYCLING WASTE) 42

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ (FEATURES OF PREPARATION OF COPPER-CONTAINING GALVANIC SLUDGE FOR FURTHER METALLURGICAL PROCESSING)..... 45

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЦИНКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА (REGENERATION OF ZINC WASTE FROM ZINCATE ELECTROLYTE)	48
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ (TECHNOLOGICAL TRENDS OF RESOURCE SAVING IN THE OBTAINING OF CERAMIC TILES FOR INTERIOR WALL FACING)	50
ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ (VANADIUM COMPOUNDS RECEIPT FROM VANADIUM CONTAINING WASTES).....	54
СТРУКТУРА И МЕТОДЫ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ОБУВНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ (POLYMER COMPOSITES BASED ON WASTE OF NATURAL AND SYNTHETIC SHOE MATERIALS)	57
ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА (DEHYDRATION OF LEATHER INDUSTRY WASTES).....	60
ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА НА ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ.....	63
PHOSPHORUS GYPSUM PROCESSING INTO POLYMINERAL GYPSUM BINDING MATERIALS BY MEANS OF CHEMICAL DEHYDRATION	65
СЕКЦИЯ «РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»	
SESSION «RESOURCE SAVING IN INDUSTRY»	67
ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРКА МАНЕВРОВЫХ ЛОКОМОТИВОВ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ (OPTIMIZATION OF THE PARK SHUNTING LOCOMOTIVES IN INDUSTRIAL ENTERPRISES)	67
ТЕХНОЛОГИЯ УПАКОВЫВАНИЯ ВЫСОКОЗАСТЫВАЮЩИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ (TECHNOLOGY OF PACKING OF HIGH-STIFFENING OIL PRODUCTS).....	69
МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА (MATERIALS USING RECYCLED POLYSTYRENE).....	73
УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ВТОРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ (MANAGEMENT STRUCTURE AND PROPERTIES OF SECONDARY COMPOSITES BASED ON GLASS-REINFORCED PLASTIC)	76
СТРУКТУРА И МЕТОДЫ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ОБУВНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ (POLYMER COMPOSITES BASED ON WASTE OF NATURAL AND SYNTHETIC SHOE MATERIALS)	80
РЕСУРСО- ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ (RESOURCE AND ENERGY SAVING TECHNOLOGIES FOR OBTAINING ZN ANTICORROSIVE COATINGS ON METAL ARTICLES)	83
ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА $(2 - X) \text{MGO} \cdot X(\text{MNO}, \text{FEO}, \text{CUO}, \text{ZNO}) \cdot 2\text{AL}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SIO}_2$ ($X = 0-2$) И ПРОЦЕССЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ $((2 - X) \text{MGO} \cdot X(\text{MNO}, \text{FEO}, \text{CUO}, \text{ZNO}) \cdot 2\text{AL}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SIO}_2$ ($X = 0-2$) THERMORESISTANT ELECTROINSULATING CERAMIC MATERIALS AND PROCESSES OF THEIR FORMATION).....	86
ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ (PHOSPHATE CORROSION-RESISTING PIGMENTS FOR PAINT COATINGS OF METALS)	90

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВИСМУТ— СУРЬМА (HOMOGENISATION OF THE BISMUTH – ANTIMONY ALLOYS).....	94
СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА ФИЛДСА (STRUCTURE, ELEMENT AND PHASE COMPOSITION OF RAPIDLY SOLIDIFIED FIELD'S ALLOY).....	97
ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА С ВИСМУТОМ И ЦИНКОМ (CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF RAPIDLY SOLIDIFIED TIN FOILS WITH BISMUTH AND ZINC)	100
УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИ ЦЕННЫХ ВИДОВ ЭНЕРГИЙ (UTILIZATION OF WASTE HEAT FROM INDUSTRIAL PLANTS TO PRODUCE EXERGY VALUABLE ENERGY)	103
НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ВЭР ПРЕДПРИЯТИЙ КОНЦЕРНА «ЛЕГПРОМ» (LOW-TEMPERATURE HEAT WASTE FLOWS OF THE CONCERN "LEGPROM" ENTERPRISES)	106
СЕКЦИЯ «ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ»	
SESSION «ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION».....	109
ПАРОГАЗОГЕНЕРАТОР ПУЛЬСАР (STEAM-GAS GENERATOR FOR THERMO-HUMID TREATMENT PULSAR).....	109
ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИЗОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ОТХОДОВ (OBTAINING OF POROUS CERAMIC BLOCKS WITH THE USE OF PULP-AND-PAPER WASTE)	113
ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ (POWER EFFICIENT AUTOCLAVED AERATED CONCRETE MODIFIED CARBONIC NANOTUBES).....	115
О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ (THE POSSIBILITY OF APPLYING THE KAOLIN RAW MATERIALS OF THE REPUBLIC OF BELARUS TO OBTAIN CERAMICS CONSTRUCTION AND TECHNICAL PURPOSE)	119
РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ (RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF GLAZE COATINGS OBTAINING FOR FLOOR DECORATING TILES).....	122
АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УДАЛЕННОГО МОНИТОРИНГА (AUTOMATED SYSTEM OF REMOTE MONITORING).....	125

СЕКЦИЯ «АЛЬТЕРНАТИВНАЯ ЭНЕРГЕТИКА»

SESSION «ALTERNATIVE ENERGETICS»

ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ БИОГАЗОВЫХ ТЕХНОЛОГИЙ В РЕСПУБЛИКЕ БЕЛАРУСЬ

DEVELOPMENT OF BIOGAS TECHNOLOGIES IN REPUBLIC OF BELARUS

Г.В. Бельская

*Белорусский национальный технический университет, кафедра экологии,
e-mail: gbelskaja@mail.ru*

На фоне мирового экономического кризиса и повышения цен на энергоносители Республика Беларусь продолжает долгосрочный курс на производство энергии из возобновляемых источников. В соответствии с Национальной Программой по рациональному использованию энергетических ресурсов Республики Беларусь на 2011-2015гг., планируется увеличить использование местных и возобновляемых источников энергии в 1,9 раза (до 5,7 млн. тут) и на четверть заместить долю импортируемого природного газа к 2020г.

Условия для развития биоэнергетики в Беларуси являются экономически обоснованными и технически возможными. Известными и используемыми в настоящее время технологиями для получения энергии из биомассы является сжигание: 1) древесины (в т.ч. выращенной на энергетических посадках, щепы, пиллет, горючих брикетов); 2) этанола и биодизеля, 3) осадков очистных сооружений; 4) биогаза, производимого из первичной и вторичной биомассы методом анаэробного разложения в специальных установках.

Первые три источника получения возобновляемой энергии имеют принципиальные недостатки, в сравнении с биогазом. Например, теплотворная способность древесины в несколько раз ниже, чем у природного газа, в то время как у биогаза (метана) этот показатель близок к таковому для природного газа. Кроме того, в результате сжигания древесины образуется большое количество золы, содержащей тяжелые металлы. Известно, что добавление биодизеля к традиционному дизельному топливу снижает ресурс эксплуатации двигателей вследствие неполного сгорания и образования сажи. Добавление консервантов к биодизелю для лучшего хранения делает технологический процесс его производства дорогим и экономически невыгодным. Технологии получения энергии из осадков очистных сооружений достаточно затратны вследствие высокой дискретности и низкой теплотворной способности субстрата.

Биогазовые технологии с использованием в качестве субстрата органических отходов животноводческих ферм в условиях Беларуси имеют конкретные преимущества. Во-первых, животноводство республики характеризуется высокой степенью концентрации и специализации. Производство животноводческой продукции сконцентрировано на крупных предприятиях (фермах и комплексах) – в настоящее время функционирует около 100 крупных (содержащих более 5000 голов) ферм по откорму КРС, 97 крупных (содержащих более 50000 голов) свиноводческих комплексов и 60 птицеводческих хозяйств. Около половины предприятий расположены в бассейне Балтийского моря. За период 2004-2012гг. количество крупных предприятий увеличилось на 8,2%. За это же время поголовье свиней

увеличилось на 21,3% и достигло 3,9 млн. голов, а поголовье птиц увеличилось на 63, 2% и достигло 40 млн. голов. Поголовье КРС снизилось на 11%, и в 2012г. составило 1,5 млн. голов. Учитывая экспортную направленность животноводства республики, тенденция увеличения поголовья скота и птицы будет сохраняться в ближайшее время.

Во-вторых, вышеуказанное количество с.-х. животных производит ежегодно около 107 млн. тонн органических отходов (навоза и помета), которые, в основном, складывают около производственных помещений в специально оборудованных накопителях. В зависимости от способа содержания животных и технологий удаления навоза из стойловых помещений, жидкие органические отходы могут содержать воду – 30% по объему и более.

В-третьих, дополнительным продуктом анаэробного брожения вторичной биомассы является биогумус, который после определенной доработки (удаления вредных примесей) может служить ценным органическим удобрением.

В-четвертых, биогазовые технологии предполагают существенное улучшение экологической обстановки в республике и за ее пределами, поскольку навозохранилища представляют серьезную угрозу окружающей среде не только в республике, но и во всем Балтийском регионе. Навозные стоки периодически (один раз в месяц или в две недели) сбрасывают, чаще всего в близлежащие водоемы. Бывают случаи переливов содержимого навозохранилищ, особенно в период весеннего половодья. Это приводит к загрязнению поверхностных и подземных вод нитратами, органическими веществами, ионами тяжелых металлов, различными микроорганизмами. Круглогодичное внесение навоза на близлежащие поля и с.-х. угодья также усиливает общее загрязнение окружающей среды, приводит к автрофикации поверхностных водоемов и усыханию лесных экосистем. Известно, что эти процессы также вносят существенный вклад в автрофикацию вод Балтийского моря.

В странах Евросоюза разработаны и функционируют технологии по получению биогаза из органических субстратов, в т.ч. из отходов животноводческих хозяйств (навоза и куриного помета), с добавлением растительной биомассы (соломы, силоса, пожнивных остатков). За период 2008-2012гг. общий объем производства биогаза в Европе вырос на 15%. В настоящее время только в Германии работает около 8800 установок анаэробного брожения, которые производят ежегодно около 4 млрд. метров кубических метана и решаются многие экологические проблемы (У. Нордберг, 2013). В Швеции подобных установок только 233, но планируется в ближайшее время резко увеличить производство метана за счет улучшения технологий, увеличения мощности действующих установок и строительства новых. Развиваются биогазовые технологии в Дании, Норвегии и др. странах.

В настоящее время в нашей республике функционируют 4 биогазовые установки, работающие на отходах с.-х. производства, общей электрической мощностью 3,2 МВт. В ближайшее время планируется ввести еще 7 установок общей мощностью 3 МВт. (В.Коротинский, 2013). По нашему мнению, наиболее подходящим субстратом для развития биогазовых технологий в Республике Беларусь являются органические отходы крупных животноводческих ферм. Их использование обеспечит выполнение экономического, экологического и социального императивов в рамках устойчивого развития республики.

ДРЕВЕСНЫЙ УГОЛЬ - ПЕРСПЕКТИВНЫЙ ВИД ТВЁРДОГО БИОТОПЛИВА

CHARCOAL IS PERSPECTIVE SORT OF SOLID BIOFUEL

Г.И. Пальчёнко¹, Н. Г. Хутская¹, С.В. Василевич², Н.С. Лейчёнко¹

¹Белорусский национальный технический университет, Минск, РБ

²РНУП «Институт энергетики НАН Беларуси», Минск, РБ

Древесный уголь – макропористый высокоуглеродистый продукт, образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха.

Твёрдый продукт пиролиза биомассы – биоуголь является высококачественным топливом со стабильным составом, высокими теплотворной и реакционной способностями, низкими влажностью и зольностью. Его применение особенно перспективно для совместного сжигания с низкосортными местными ископаемыми топливами для стабилизации топочного процесса и снижения вредных выбросов. Теплота сгорания древесного угля 30000-35000 КДж/кг (7000-8100 ккал/кг).

В энергетических целях древесный уголь может быть использован в качестве:

- бытового топлива (удельная теплота сгорания древесного угля 31,5-34 МДж/кг);
- высококалорийного, высокореакционного, экологически чистого энергетического топлива ($A=1-3\%$, $Q_p=31-33$ МДж/кг) для индивидуального или совместного сжигания с ископаемыми топливами.

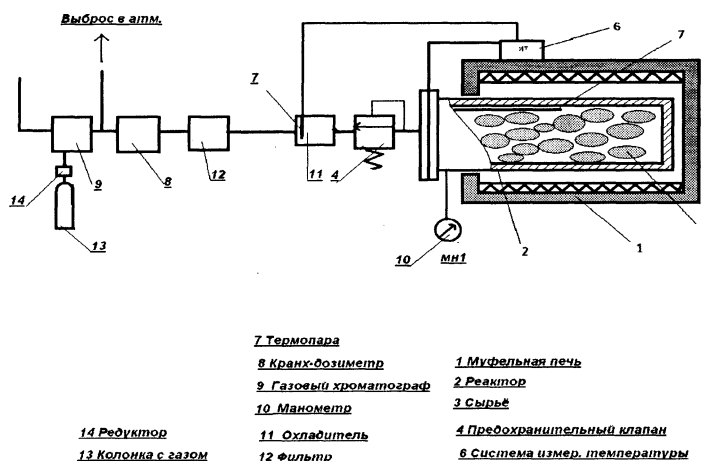
Традиционно древесный уголь получают пиролизом (разложением древесины без доступа воздуха) в специальных аппаратах. В зависимости от вида древесины из 1 м³ получают 80-100 кг угля, 2-4 кг жидких продуктов и около 8 кг горючих газов.

Из множества факторов, влияющих на процесс пиролиза древесины, можно выделить десять основных, определяющих выход и состав продуктов пиролиза:

- сырьевые факторы – порода, влажность, зольность древесины и наличие в ней гнили;
- физические факторы – конечная температура процесса и давление в аппарате;
- технологические факторы – скорость нагрева материала, вид применяемого теплоносителя, способ теплообмена и наличие химических добавок.

Экспериментальная установка состоит из муфельной печи 1 (SNOL 8.2/1100), герметичного реактора 2 ($l = 200$ мм, $d_{вн} = 50$ мм) с помещенным внутри растительным сырьем 3, предохранительного клапана 4 (17с28нж, рис 3), системы 5 отвода газов, системы 6 измерения температуры (измеритель – регулятор «Сосна – 002»), термопары 7, манометра 10, системы анализа состава пиролизного газа 8-9, 11-14 (рис. 1).

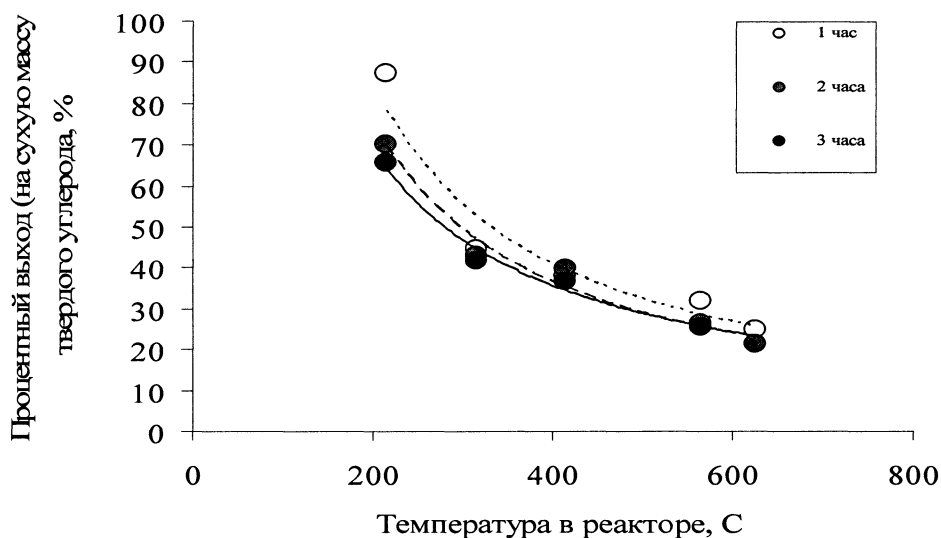
Рисунок 1



В результате ряда проведенных экспериментов была установлена зависимость выхода твердого углерода (на сухую массу) от продолжительности пиролиза и от температуры (рисунок 2). Из графика видно, что при среднем давлении 0,5 МПа максимальный выход

твердых продуктов пиролиза составляет 42 – 44,7 % при температурах 250 – 350 °С [1]. Это на 5 % больше, чем при пиролизе древесины при давлении 0,7 – 1 МПа [2]. Снижение давления и сокращение времени протекания пиролиза (до 1 часа) не влияют на массовый выход твердых продуктов пиролиза. Предлагаемый способ повышает производительность и снижает энергоемкость при производстве древесного угля.

Рисунок 2



Для сравнения ниже приведены показатели демонстрационного реактора Антала:

- выход угля – 40 % на сухую массу;
- цикл не более 1.5 ч;
- 59-63 % углерода сухой биомассы → уголь (близко к теор. пределу)
- 55-66 % теплотворной способности сухой биомассы остаётся в угле
- до 70 % *рабочей* массы сырья конвертируется в пирогенный газ, который может быть использован для обогрева реактора или выработки энергии.

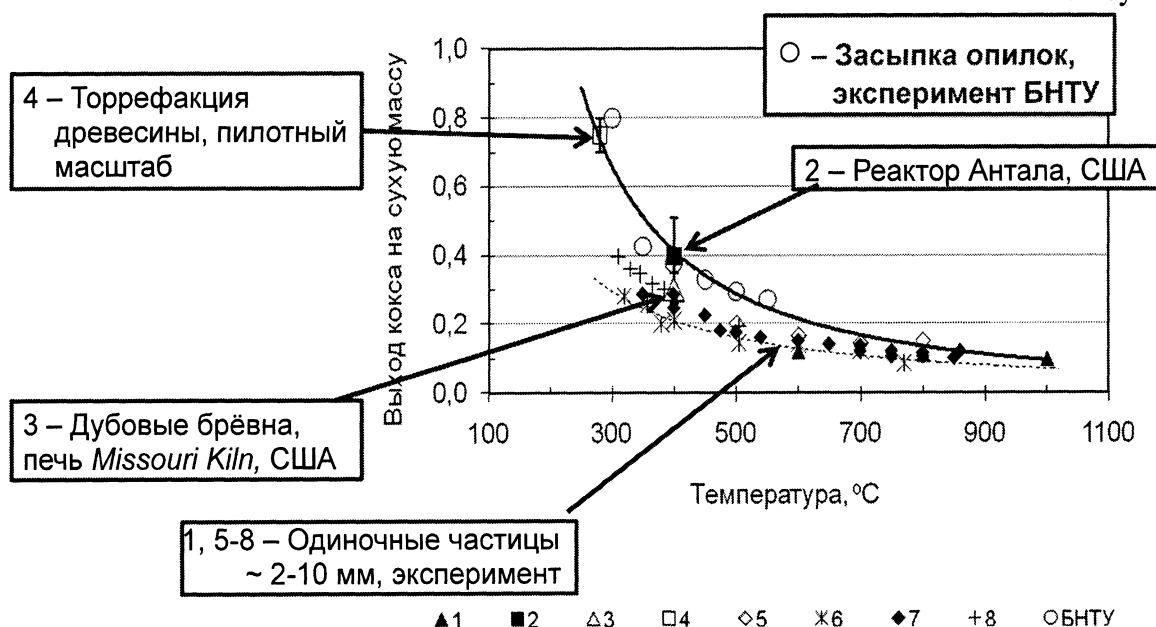
Принцип действия: нагрев сырья в герметичном реакторе приводит к выходу летучих и росту давления до 7-10 бар при 350 °С, (пиролиз "в собственном соку"). Сырьё: от опилок до дров с $W^p=15-50\%$. [2, 5-6].

На рисунке 3 для сравнения приведены литературные данные по выходу биоугля в промышленных и демонстрационных установках торрефакции, медленного пиролиза (Missouri Kiln) и реакторе Антала, а также экспериментальные данные по пиролизу одиночных частиц древесины размером 2–10 мм в различных условиях.

Сплошная линия, описывающая данные БНТУ, также хорошо обобщает данные по промышленным установкам, несмотря на существенные различия в размерах обрабатываемых частиц древесины ($\sim 10^{-2} \dots 10^{-1}$ м в промышленных установках и $\sim 10^{-3}$ м – в лабораторной). Это можно объяснить тем, что нагрев засыпки в лабораторной установке осуществляется на масштабе не одиночной частицы, а засыпки в целом, пропорциональной размеру контейнера с опилками, соизмеримому с крупнокусковой древесиной в промышленных реакторах. Для термически "толстых" засыпок/кусков скорость пиролиза лимитируется скоростью проникновения в них температурной волны (модель с распределенными параметрами). В случае пиролиза одиночных частиц выход кокса снижается с уменьшением их размера (т.е. термического сопротивления) и для самых мелких 2-миллиметровых частиц описывается пунктирной степенной кривой ограничивающей все данные снизу.

Результаты обобщения данных по выходу древесного угля в экспериментальных и промышленных условиях (рисунок 3) [3-4, 7].

Рисунок 3



Совместное сжигание углей с биомассой и продуктами её конверсии позволит снизить экологическую нагрузку на окружающую среду и увеличить срок использования собственных запасов ископаемого топлива.

Использование для совместного сжигания высокорекреационного сухого биоугля позволит стабилизировать топочный процесс.

Твёрдый продукт пиролиза биомассы – биоуголь является высококачественным топливом со стабильным составом, высокими теплотворной и реакционной способностями, низкими влажностью и зольностью. Его применение особенно перспективно для совместного сжигания с низкосортными местными ископаемыми топливами для стабилизации топочного процесса и снижения вредных выбросов.

Список литературы:

1. Заявка на изобретение «Способ получения древесного угля» № а 2012 1781 от 20.12.2012;
2. Patent 5,551,958 US 1996 / M. J. Antal, Jr. Process for Charcoal production from woody and herbaceous plant material;
3. Grønli M. Industrial production of charcoal // A review. SINTEF Energy Research. Trondheim. 2003. 4 pp;
4. Lipinsky E.S., Arcate J.R., Reed T.B. Enhanced wood fuels via torrefaction // Fuel Chemistry Division Preprints. 2002. Vol. 47. No. 1. P. 408-410;
5. Antal M.J., Jr., Grønli M. The Art, Science, and Technology of Charcoal Production // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. Vol. 42. P. 1619-1640;
6. Antal M.J., Jr. The UH/HNEI black gold from green waste project // Presented on May 8, 2003, Hawaii Natural Energy Institute, USA;
7. Биоэнергетика – водородная или углеродная? / В.А.Бородуля, Г.И. Пальченко, Л.М. Виноградов и др. // V Минский международный форум по тепло- и массообмену. Минск, 2004. Доклад 6-03. 9 с.

COPMPOSITE FUEL ON THE BASIS OF HYDROLYTIC LIGNIN AND OIL PRODUCTS

T. Savitskaya, D. Hrynshpan, N. Tsygankova, T. Nevar, I. Reznikov

Belarusian State University, savitskayaTA@bsu.by

G. Telysheva. A. Arshanitsa

Latvian State Institute of Wood Chemistry

Hydrolytic lignin is produced at the chemical treatment (acid hydrolysis) of wood and other lignocellulosic biomass as a waste product. Biosphere has an estimated 300×10^9 metric tons of lignin with a 20×10^9 metric tons annual biosynthesis rate. It has different spheres of the use: in energy sector for the production of briquettes, pyrolysis bio-oil and fuel gas; in chemical industry as a sorbent for purification of industrial effluents; in agriculture for the production of organic fertilizers and herbicides and so on. There are some trends of research of the alternative uses of lignin including the production of activated carbon, carbon fibres and phenols as well. Lignin based products are very attractive because of REACH as a possible barrier for future market development is not specific to them. The preferred use of lignin is likely to depend largely on the world price of both biomass and of oil. From this point of view the production of composite fuel on the basis of hydrolytic lignin and worked-out oil products makes sense. Oil spills and worked-out oil products can be used as the oil component of the composite fuel.

Energy and lignin situation in Belarus is the following: fossil fuels constitute no more than 15% of the needs. Belarus imports 20-30 % of the electric energy. The wood fund of the republic makes more than 9,4 million hectares, the wood stock on a root is estimated at 1,6 billion cubic meters. Belarus is included into ten the leading wood states of Europe. Three millions of tons of hydrolytic lignin are in dumps and create the environmental awareness.

Hydrolytic lignin is a sawdust mass with humidity 55-60%, containing lignin till 80%, polysaccharide and etc. The content of pure lignin in this matter reaches 40-88% and the percentage of solid carbon in hydrolytic lignin reaches 30%. This is a highly porous material with moisture content from 65 to 70%. It is a conglomerate of different compounds, mono- and polysaccharides, organic acid, tar, ash, wax and other components.

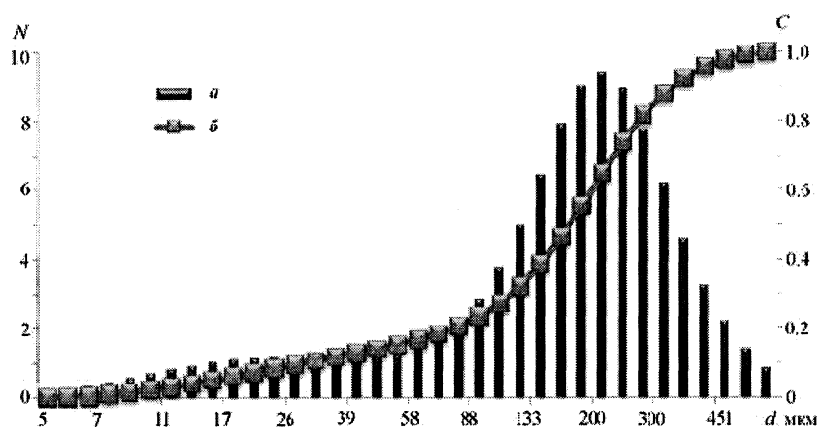


Figure 1. Lignin particles distribution by size: a –frequency of particle appearance in the field of view; b –relative quantity of the particle in the field of view. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 2012, v.85,N.3, 611-618.

Hydrolytic lignin with absolute density by helium $1,48 \text{ g/sm}^3$, bulk density $0,24\text{-}0,27 \text{ g/sm}^3$, ash content 12-17 %. pH of water extract 2,8-4,2 and Klason lignin content 53-69 % was under study after the modification for the hydrophobic properties. Its specific surface area by nitrogen was $3,7\text{-}7,2 \text{ m}^2/\text{g}$, total pore volume $4,5\text{-}16,5 \text{ mm}^3/\text{g}$, methylene blue sorption capacity 120-170 mg/g and oil products sorption capacity $2,2\text{-}4,0 \text{ g/g}$. In the comparison with other oil sorbents Lignosorb

has the lowest sorbent price and the lowest cost of the sorbent required for the sorption of a ton of crude oil. There are different sources of oil products waste in Belarus. They are granary burial of oil opened and closed types(0,5-1,0 mln tons); abandoned boiler rooms which worked on mazut; the remains of the motor, diesel, industrial oils which have lost their consumer properties; oil wastes after washing of mobile equipments, and trains; sludge of oil removers, petroleum separating plants, pipelines and cleaning of oil tanks.

The mixing of oil products waste and hydrolytic lignin with the following pressing was seemed for us as an appropriate move in the direction of the composite fuel pellets and granules production. The gross calorific values(GCV) of different types of the solid fuels are presented in Table 1. The GCV for the combined fuels is higher than for the traditional solid fuels including the pellets of the hydrophobic lignin (Lignosorb).

Table 1. The gross calorific values of different types of the solid fuels

Sample	Gross calorific value, MJ/kg
Lignosorb+ petroleum	38,8
Lignosorb + diesel petrol	32,3
Llignosorb+industrial oil	32,1
Lignosorb	22,7
Brown coal	10,515,7
Black coal	20,930,1
Anthracite	26,831,4

As follows from the data of Figure 2, the carbon content per the dry fuel mass without ash is higher in combined fuels than in wood. The reason is the removal of the part of hydrocarbons during the pyrolysis.

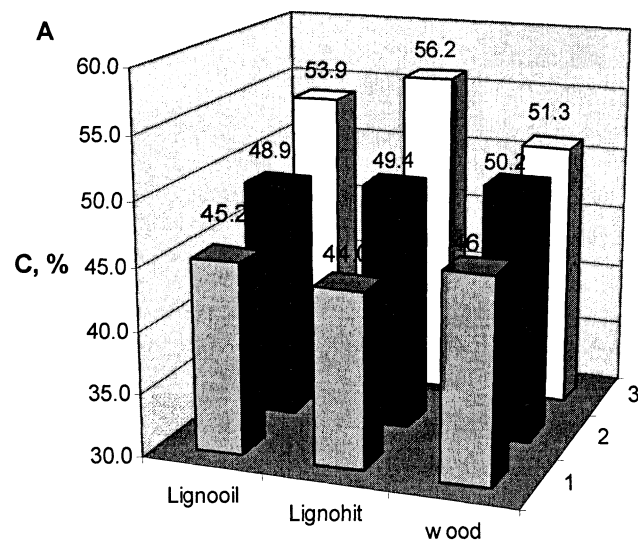


Figure 2. The diagram of the carbon content in the fuel granules in the calculation per the initial (1), dried (2) and dried ashless mass (3).

The process of burning of the fuel granules was conducted by the original device with the camera of the gasification and the camera of burning of volatile pyrolysis/gasification biomass products. The three stages of the process of burning: stage of inflammation, stage of stable burning and stage of smoldering have been investigated. It has been shown that the time of the inflammation of combined fuel is reduced with the including of the oil products into the composition of the granules. It is lower than the corresponding value of the wood. Stable burning stage time is

increased and the stage of smoldering is reduced. But the time of smoldering in the absolute values and in the percentage ratio exceeds the same one for wood (Table 2).

Table 2. Duration of the different stages of burning and the middle velocity of the mass loss at the burning of the fuel granules

Sample	Inflammation		Stable burning*		Smoldering*		Velocity of the mass loss, g/min **
	duration		duration		duration		
	seconds	% *	seconds	%*	seconds	%*	
Wood	256	15	1240	73	274	12	7,2
Lignochit (lignin)	687	31	1053	48	467	21	5,3
Lignooil (lignin +oil)	183	10	1224	69	362	21	6,0

*- percentages of the total duration of the process.

**-per dried ashless mass of the fuel.

The amount of CO₂ in the exhaust gases has been shown to reduce in Lignochit granules in the accordance with wood granules and Lignooil granules.

The results of the estimation of GCV, ash content and other characteristics for the combined fuel granules on the basis of hydrolytic lignin and real waste of the industrial oils are presented and discussed.

Owing to the high calorific value combined solid fuel on the basis of lignin and waste oil products are the perspective kinds of the solid fuels.

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА И ЭТАНОЛА, ПРИГОТОВЛЯЕМЫЕ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТЕХНОЛОГИИ ИОННО-АССИСТИРУЕМОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.В. Поплавский, А.В. Дорожко, В.Г. Матыс

*Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
vasily.poplav@tut.by*

Перспективы развития альтернативной водородной энергетики предполагают производство водорода и его использование для получения энергии с применением топливных элементов. В топливном элементе энергия, получаемая при электрохимическом окислении топлива, преобразуется непосредственно в электрическую энергию. Топливные элементы характеризуются высоким коэффициентом полезного действия и малым количеством вредных выбросов в сравнении с традиционными технологиями. Наиболее разработаны водород-кислородные (или водород-воздушные) топливные элементы. Интенсивные исследования ведутся по разработке топливных элементов прямого окисления метанола и этанола (DMFC – direct methanol fuel cells, as well as DEFC – direct ethanol fuel cells). В процессе работы топливных элементов прямого окисления спиртов метанол или этанол непосредственно преобразуется в водород. Это позволяет снять проблемы получения, хранения и распределения водорода.

Для эффективной работы топливного элемента требуется наличие катализатора. Прогрессу в развитии топливных элементов препятствует их высокая стоимость, обусловленная, прежде всего, стоимостью катализаторов. Поэтому одной из основных задач является разработка эффективных катализаторов окисления топлива с минимальным содержанием дорогостоящих металлов платиновой группы. С другой стороны, наибольший интерес представляет ионно-лучевое модифицирование материалов, свойства которых определяются составом поверхности. К таким материалам относятся катализаторы химических реакций, и в частности электрокатализаторы – электроды электрохимических устройств (электролизеров и топливных элементов) [1, 2].

Нами разработан метод приготовления катализаторов окисления метанола и этанола путем вакуумного осаждения активных металлов. Активные слои электрокатализаторов приготовлены путем ионно-ассистируемого осаждения (IBAD) каталитических металлов на носители из углеродной бумаги (AVCarb® Carbon Fiber Paper P50 (Ballard Material Products Inc.)) и вентильных металлов (Al, Ti, Ta) [3–7]. Осаждение металла и перемешивание осаждаемого слоя с атомами подложки осуществляется ускоренными ионами осаждаемого металла в экспериментальной установке из нейтральной фракции пара и плазмы вакуумного дугового разряда импульсного электродугового ионного источника соответственно. Ионы осаждаемого металла используются в качестве ассистирующих процессу осаждения. Напряжение, ускоряющее ионы, составляет 10–20 кВ; давление в рабочей камере – 10^{-2} Па.

Активностьготавливаемых электрокатализаторов в процессах электрохимического окисления метанола и этанола исследована методом циклической вольтамперометрии [8]. Измерения проводились в растворах метанола, этанола и серной кислоты (1М CH₃OH + 0.5М H₂SO₄ and 1М C₂H₅OH + 0.5М H₂SO₄) при 20°C. Растворы готовились из реактивов высокой чистоты и дистиллированной воды. В качестве рабочего электрода выступал исследуемый образец, в качестве вспомогательного – платиновый электрод; электродом сравнения являлся

насыщенный хлорсеребряный электрод. Для сравнения в аналогичных условиях измерялись вольтамперометрические характеристики платинового электрода.

Циклические вольтамперограммы, характеризующие активность в процессах окисления метанола и этанола электрокатализаторов, приготовленных на подложках из металла (тантал) и углеродной бумаги, представлены на рис. 1, 2. Электрохимическое окисление спирта в сернокислом растворе проявляется на циклических вольтамперограммах в виде характерных пиков тока при изменении потенциала электрода в обоих, анодном и катодном, направлениях. На анодной ветви вольтамперограммы имеются пики тока, которые обусловлены многостадийным процессом окисления метанола или этанола, включающем стадии электрохимической адсорбции и разложения молекул спирта, образования адсорбированных молекул монооксида углерода CO_{ads} и их последующего удаления при взаимодействии с хемосорбированными молекулами воды либо с группами $\text{OH}_{\text{адс}}$ с образованием ионов водорода и CO_2 . Последующее уменьшение тока можно объяснить снижением скорости процесса электрохимической адсорбции метанола вследствие блокирования поверхности платины продуктами электрохимической адсорбции воды. При последующей развертке потенциала в катодном направлении на вольтамперограмме наблюдается пик тока, который обусловлен возобновлением окисления спирта. Реакция окисления становится возможной при восстановлении поверхности катализатора, образовании свободных от адсорбата атомов платины, на которых возобновляется процесс электрохимического окисления спирта.

Сравнение циклических вольтамперограмм исследуемых электрокатализаторов и платинового электрода позволяет сделать заключение о сходстве механизма электрохимического окисления спиртов на всех электродах. Однако значения плотности тока окисления спиртов на электродах с осажденными металлами значительно превышают плотности тока, характерные для платинового электрода, что свидетельствует о более высокой активности приготовленных слоев.

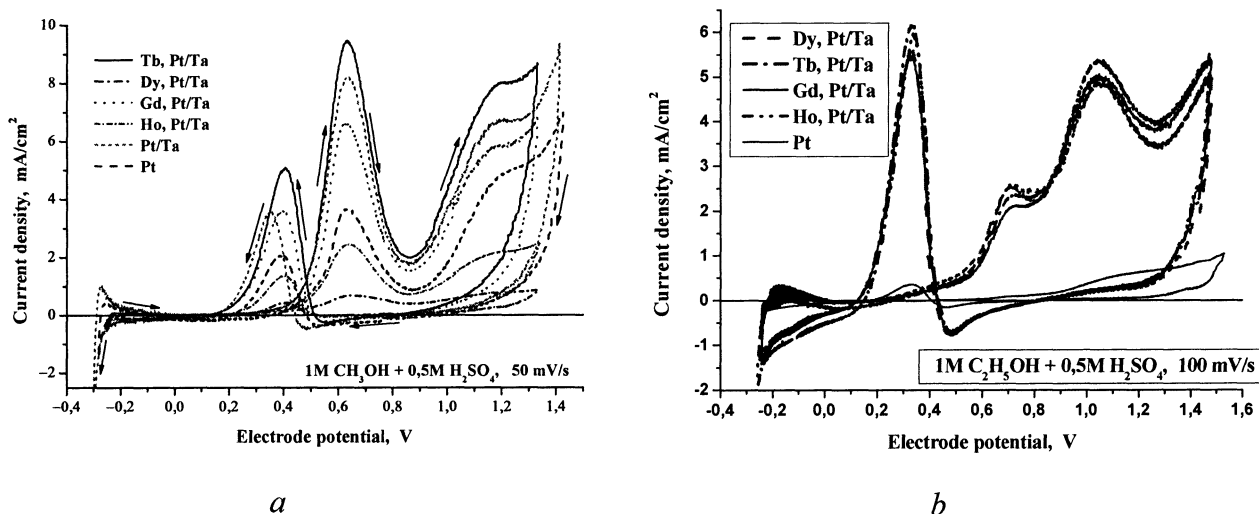


Рис. 1. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов на основе тантала, приготовленных осаждением редкоземельных металлов и платины в растворах, содержащих метанол (a) и этанол (b) (1M CH_3OH + 0,5M H_2SO_4 ; 1M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0,5M H_2SO_4) (в сравнении с Pt-электродом) [5]

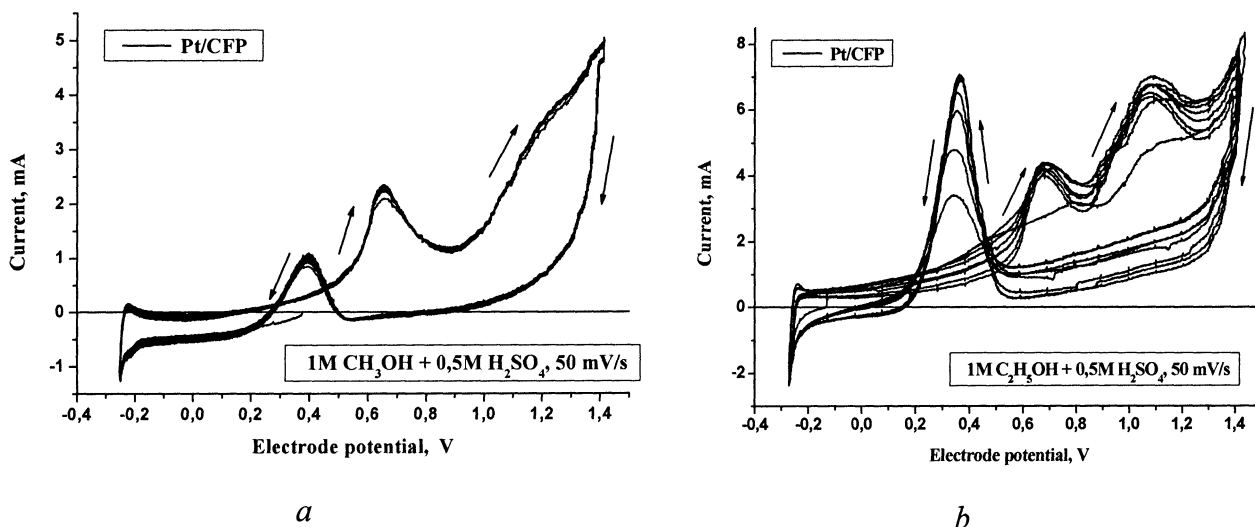


Рис. 2. Циклические вольтамперограммы электрокатализаторов, приготовленных осаждением платины на углеродную бумагу, полученные в растворах 1М CH_3OH + 0.5М H_2SO_4 (a) и 1М $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5М H_2SO_4 (b)

Исследование состава и микроструктуры слоев проведено методами резерфордовского обратного рассеяния ионов ^4He , сканирующей электронной микроскопии, электронно-зондового микроанализа и дифракции отраженных электронов.

Установлено, что получаемые каталитические слои характеризуются аморфной атомной структурой и включают атомы осажденных металлов, материала подложки, а также примеси кислорода, углерода и водорода. Толщина слоев достигает $\sim 30\text{--}100$ нм. Атомы элементов, входящих в состав слоев, распределены равномерно по поверхности. По данным спектрометрии резерфордовского обратного рассеяния (см., например, рис. 3) содержание атомов платины в слоях составляет $\sim (2\text{--}3) \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; концентрация атомов платины в максимуме распределения – несколько атомных процентов.

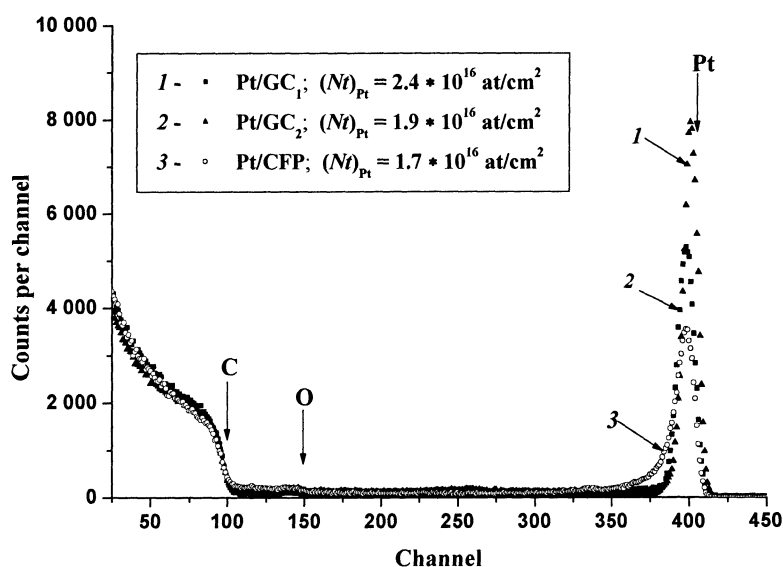


Рис. 3. Спектры обратного рассеяния ионов ^4He ($E_0 = 1.3$ МэВ) от поверхности стеклогуглерода (GC) и углеродной бумаги (CFP) со слоями, полученными ионно-ассистированным осаждением платины.

Активность приготовляемых электрокатализаторов в реакциях электрохимического окисления метанола и этанола, лежащих в основе принципа действия низкотемпературных топливных элементов (DMFC и DEFC) значительно превышает активность платинового электрода. Содержание платины в приготовляемых слоях менее $0,01 \text{ мг/см}^2$, в то время как содержание платины в применяемых в настоящее время электрокатализаторах для DMFC и DEFC составляет $1\text{--}5 \text{ мг/см}^2$.

В сравнении с традиционными методами приготовления нанесенных катализаторов предлагаемый одностадийный метод обладает рядом преимуществ. Он обеспечивает введение микроколичеств легирующей примеси в приповерхностный слой носителя в неравновесных условиях и формирование когезионных каталитических слоев при незначительном расходе платины.

Наряду с исследованиями нами начата разработка устройств для тестирования электрокатализаторов. Созданы экспериментальные образцы электрокатализаторов и мембранно-электродных блоков

(Sn, Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper | DuPont™ Nafion® N 115 | Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper),

тестовая ячейка с рабочей площадью 5 см^2 , воздушный термостат и стенд. Получены предварительные результаты исследования свойств мембранно-электродных блоков.

ELECTROCATALYSTS FOR DIRECT METHANOL AND ETHANOL FUEL CELLS PREPARED WITH USE OF ION BEAM ASSISTED DEPOSITION TECHNIQUE

V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko, V.G. Matys

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, vasily.poplav@tut.by

The prospects of developing alternative hydrogen energy are linked to production of hydrogen and its used for obtaining energy with the us of fuel cells. In a fuel cell energy, which is being emitted by electrochemical oxidation of fuel, is converted directly to electrical power. Fuel cells offer the promise of high efficiency and low emissions when compared to conventional technologies. The most developed are hydrogen-oxygen (or hydrogen-air) fuel cells. Intensive research is held on development of DMFC – direct methanol fuel cells, as well as DEFC – direct ethanol fuel cells. In a direct alcohol fuel cell (DMFC, DEFC) system, methanol or ethanol are converted directly to hydrogen. At the same time this approach helps resolve the problems of obtaining, storage and distribution of hydrogen.

A catalyst is needed for effective operation of fuel cell. An obstacle for the development of fuel cells is their high cost which is caused, first of all, by the cost of catalysts. That is why one of the main tasks is development of efficient catalysts for fuel oxidation with lowest possible content of platinum metals. On other hand ion-beam modification of the materials whose service properties are mainly controlled by the surface composition is of particular interest. These materials include catalysts for chemical reactions, in particular, electrocatalysts, namely, electrodes in electrochemical devices (electrolyzers and fuel cells) [1, 2].

We have introduced a method for preparation of methanol and ethanol oxidation catalysts by vacuum-based deposition of active metals. Active layers of the electrocatalysts were prepared by ion beam assisted deposition (IBAD) of catalytic metals onto carbon (AVCarb[®] Carbon Fiber Paper P50 (Ballard Material Products Inc.)) and valve metal (Al, Ti, Ta) supports [3–7]. Metal deposition and mixing between the precipitable layer and surface substrate atoms by accelerated ions of the same metal were carried out on the experimental unit from a neutral vapor fraction and the vacuum-arc discharge plasma of a pulsed electric arc ion source, respectively. The ions of the deposited metal have an effect of ions assisting to the process. Ion accelerating voltage is 10–20 kV; vacuum – 10^{-2} Pa.

The activity of prepared electrocatalysts has been measured during the electrochemical oxidation of methanol and ethanol via cyclic voltammetry [8]. Measurements were carried out in solutions of methanol and ethanol and sulfuric acid (1M CH₃OH + 0.5M H₂SO₄ and 1M C₂H₅OH + 0.5M H₂SO₄) at 20°C. The solutions were prepared from pure grade reagents using distilled water. As a working electrode, we used a sample; as an auxiliary electrode, we used a platinum electrode; and a saturated chlorine-silver electrode served as a reference electrode. For comparison, the voltammetry characteristics of a platinum electrode were measured under similar conditions.

Cyclic voltammograms characterizing the activity of prepared electrocatalysts on metal (tantalum) and carbon fiber paper substrates in the oxidation of methanol and ethanol processes are presented in Figs. 1, 2. The electrochemical oxidation of alcohol in a sulfuric acid solution appears, according to the cyclic voltammograms, in the form of specific current peaks when the electrode potential changes in both the anode and cathode directions. The anode parts of the voltammograms have current peaks, which arise from the multistage process of methanol or ethanol oxidation involving the electrochemical adsorption and decomposition of alcohol molecules and the formation

of adsorbed carbon monoxide (CO_{ads}) molecules. Thereafter, the latter are removed due to interaction with chemisorbed water molecules or OH_{ads} groups, followed by the generation of hydrogen ions and CO_2 [9]. The following current reduction can be explained by the decreased rate of electrochemical oxidation of alcohol because the catalyst surface is covered by electrochemically adsorbed water. During subsequent scanning of the potential in the cathode direction, the current peaks of the voltammograms are observed due to the renewal of alcohol oxidation. An oxidation reaction becomes possible only if the catalyst surface is reconstructed and adsorbate-free platinum atoms ensuring the electrochemical oxidation of alcohol are generated.

Comparison of cyclic voltammograms of prepared electrocatalysts and Pt electrode indicates that the processes of methanol and ethanol electrochemical oxidation on all electrodes are similar. However, the maximum current densities of alcohol oxidation on the test specimens are substantially higher than those on a platinum electrode, which indicates high electrocatalytic activity of prepared layers.

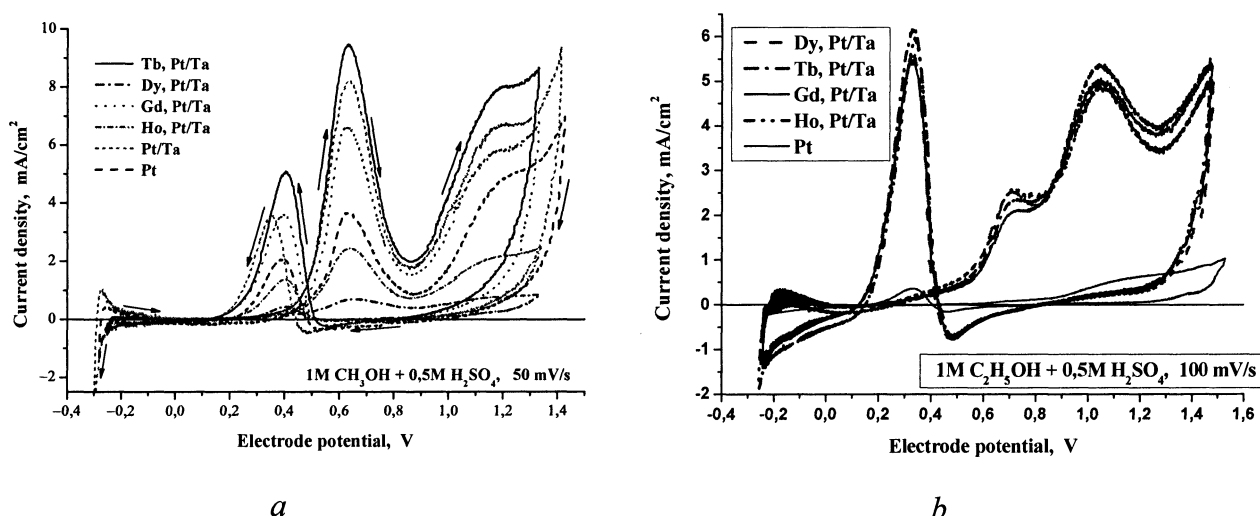


Fig. 1. Cyclic voltammograms of Ta-based electrocatalysts prepared with use rare earth metals and platinum IBAD in methanol (a) and ethanol (b) comprising (1M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4 ; 1M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5M H_2SO_4) solutions (vs Pt-electrode) [5]

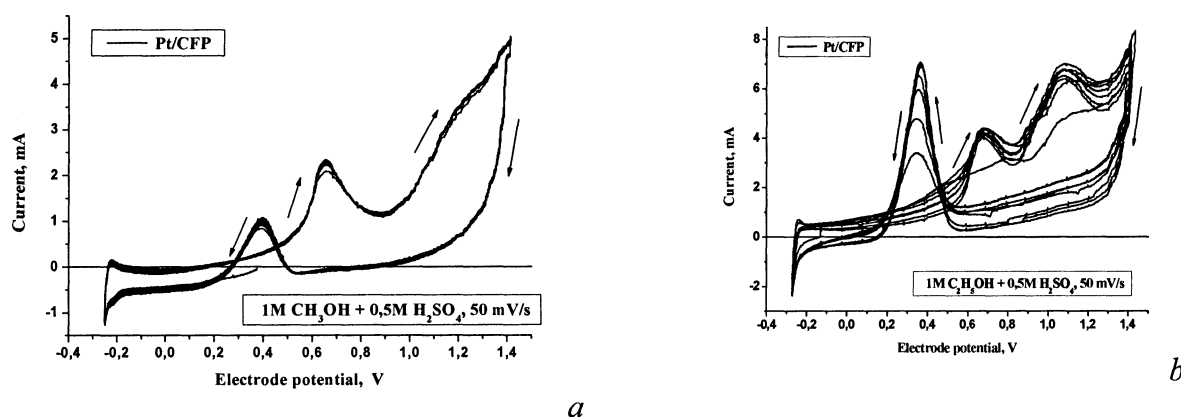


Fig. 2. Cyclic voltammograms of electrocatalysts prepared with use platinum IBAD on carbon fiber paper (CFP), which were obtained in the 1M CH_3OH + 0.5M H_2SO_4 (a) and 1M $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ + 0.5M H_2SO_4 (b) solutions

Investigation of the composition and microstructure of layers was carried out by RBS (^4He ; $E_0 = 1.0 - 2.0$ MeV; AN-2500 High Voltage accelerator, SEM and EPMA (JEOL JSM-5610 LV electron microscope; 20 keV), and EBSD (HKL Channel 5 Premium EBSD phase analysis system and the LEO 1455 VP microscope; 20 keV; 70°) methods.

It has been established that the obtained catalytic layers are characterized by amorphous atomic structure and contain the atoms of deposited metals, substrate material, as well as impurities of oxygen, carbon and hydrogen; their thickness reaches $\sim 30\text{--}100$ nm. Atoms of the elements entering into the layers composition are uniformly distributed over the surface. According to RBS-data (see, for example, Fig. 3) the content of platinum atoms in the layers is $\sim (2\text{--}3) \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-2}$, concentration of platinum atoms in the deposition maximum equals about a few at.%.

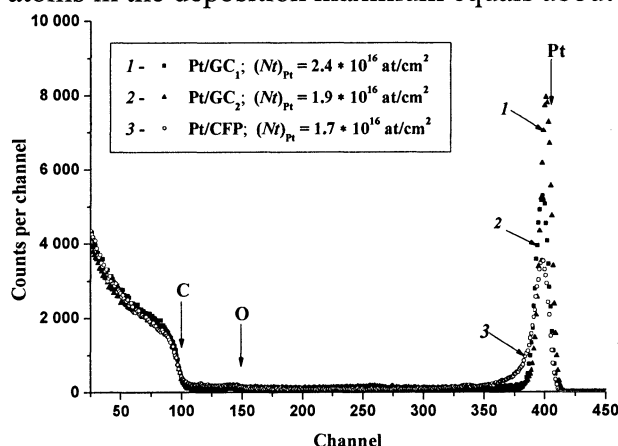


Fig. 3. RBS spectra of ^4He ions ($E_0 = 1.3$ MeV) scattered from a glasslike carbon (GC) and carbon fiber paper (CFP) surfaces with a layers prepared by platinum deposition

The activity of prepared electrocatalysts in the reactions of electrochemical oxidation of methanol and ethanol, which form the basis for the principle of operation of low temperature fuel cells (DMFC and DEFC), are significantly higher than the activity of a platinum electrode. The content of platinum in the prepared layers is less than 0.01 mg/cm^2 , whereas the platinum content in electrocatalysts for DMFC and DEFC, which are used at present, is $1\text{--}5 \text{ mg/cm}^2$.

In comparison with the traditional methods of preparation the deposited catalysts, proposed one stage IBA method appear to be promising and often more preferable. They allow the introduction of microamounts of a doping impurity in the near-surface layer of a substrate under nonequilibrium conditions and the formation of cohesive catalytic layers at ultra-low platinum consumption.

Along with the investigations we have started developing devices for electrocatalysts testing. Some experimental samples of electrocatalysts and membrane electrode assemblies

(Sn, Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper | DuPont™ Nafion® N 115 | Pt / AVCarb® Carbon Fiber Paper),

5 cm^2 PEM testing fuel cell, air bath, and cell testing bench have been created. Initial results of membrane electrode assemblies' properties investigation have been obtained.

- [1] F.F. Komarov, V.V. Poplavsky, Rad. Eff. 106, 1 (1988)
- [2] V.V. Poplavsky, Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B 28, 534 (1987)
- [3] V.V. Poplavsky, T.S. Mishchenko, V.G. Matys, Technical Physics 55, 296 (2010)
- [4] V.V. Poplavsky, T.S. Mishchenko, V.G. Matys, Rus. Perspective Materials 6, 12 (2009)
- [5] V.V. Poplavsky, T.S. Mishchenko, V.G. Matys, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 4, 576 (2010)

- [6] V.V. Poplavsky, T.S. Stel'makh, V.G. Matys, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 6, 748 (2012)
- [7] V.V. Poplavsky, A.V. Dorozhko, J. Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques 7, 303 (2013)
- [8] E.J. Rudd, Thin Solid Films 43, 1 (1977)
- [9] T. Iwasita, Electrochim. Acta 47, 3663 (2002)

ГАЗОТУРБИННЫЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ НАДСТРОЙКИ В ТЕПЛОВЫХ СХЕМАХ ТЭЦ

HIGH-TEMPERATURE GAS TURBINE SUPERPOSED PLAN IN CHP TECHNOLOGICAL SCHEMES

В.Н. Романюк, А.А. Бобич

*Белорусский национальный технический университет, e-mail: rvn_bntu@rambler.ru,
bobichsas@mail.ru*

Одним из современных основных направлений технического перевооружения паротурбинных тепловых электростанций является интеграция их с газовыми двигателями внутреннего сгорания, как поршневыми, так и газотурбинными, при этом наибольший эффект достигается при модернизации теплоэлектроцентралей [1–6]. При мощностях единичных установок, характерных для паротурбинных теплоэлектроцентралей, имеющих высокие начальные параметры, для перехода к парогазовой технологии наиболее целесообразна интеграция с газотурбинными установками (ГТУ).

Все многообразие схем парогазовых установок можно разделить на две основные группы: сбросные и утилизационные схемы сопряжения газотурбинной установки и паротурбинной установки. Наибольшую эффективность и энергетическую, и экономическую обеспечивают утилизационные схемы, которые и получили широкое распространение в энергетике. В сбросных схемах ГТУ сопрягаются с существующими энергетическими котлами, что требует меньших инвестиций, и в этом одно из их преимуществ. К достоинствам схемы можно отнести также маневренность, которая достигается за счет изменения мощности котлоагрегата от 50 до 100 % при работе ГТУ в номинальном режиме, что важно для сохранения моторесурса последней. Высокая надежность пароснабжения вытекает из способности котла работать автономно без ГТУ. Все это успешно апробировано на Березовской ГРЭС. Основным недостатком схемы является высокий удельный расход топлива (УРТ) и на конденсационных станциях, по этой причине, использование сбросной схемы не получило распространения.

На ТЭЦ своя специфика, связанная с наличием промышленных потребителей 1-й категории: недопустимость перерыва в подаче пара. В этой связи для надежности пароснабжения параллельно с ГТУ, работающими по утилизационной схеме сопряжения с котлами-утилизаторами (КУ), неизбежно находятся в работе штатные энергетические котлы. Последнее ухудшает энергетические показатели ТЭЦ, но продиктовано требованиями потребителей тепловой энергии. В этом случае для ТЭЦ с помощью сбросной схемы можно существенно повысить эффективность, если энергетические котлоагрегаты, обеспечивающие надежность подачи пара потребителям, перевести в режим низконапорных котлов, сопряженных с ГТУ. Такое использование сбросной схемы на ТЭЦ оказавшееся и энергетически, и экономически целесообразным, и заслуживает того, чтобы на нем остановиться.

На рисунке 1 приведена одна из схем сопряжения ГТУ с энергетическим котлом.

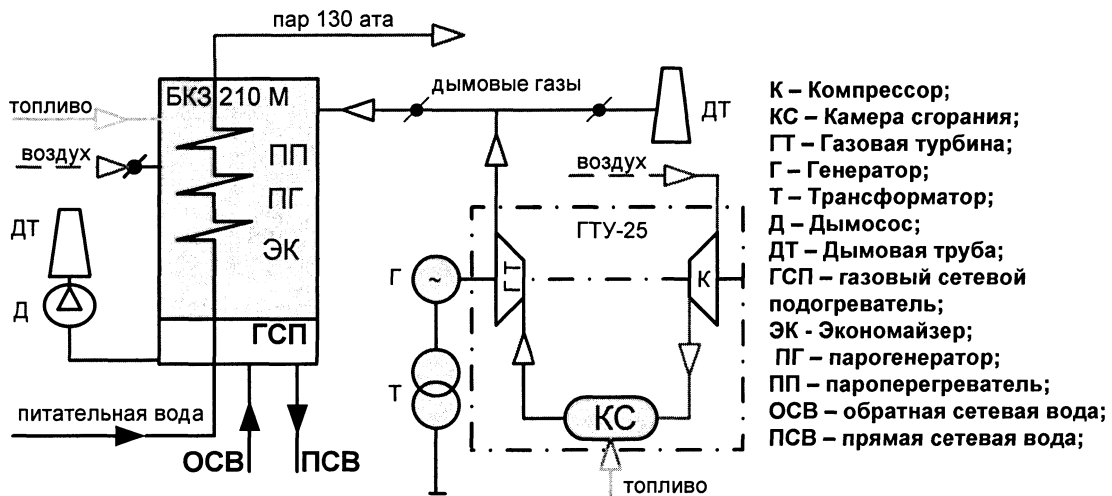


Рисунок 1 – Схема сопряжения ГТУ с энергетическим котлом

Сопряжение газотурбинной установки с энергетическим котлом может быть выполнено в различных вариантах:

- 1) все выхлопные газы поступают в горелку в качестве окислителя;
- 2) все выхлопные газы поступают в сечение дымового тракта, в котором температура дымовых газов равна температуре выхлопных газов газотурбинной установки;
- 3) часть выхлопных газов, требуемая для окисления топлива, поступает в горелку, оставшаяся часть поступает в сечение дымового тракта, в котором температура дымовых газов равна температуре выхлопных газов газотурбинной установки.

Существующему энергетическому котлу, сопрягаемому с ГТУ по сбросной схеме, требуется значительная реконструкция, связанная с исключением регенеративных воздухоподогревателей и заменой их, например, газовыми бойлерами сетевой воды или подогревателями питательной воды для большей утилизации энергии дымовых газов. Для работы в автономном режиме необходимы калориферы для подогрева воздуха. Наконец, требуется замена горелочных устройств, изменение величин конвективных поверхностей нагрева в котле, выполнение дополнительных газоходов и ряд других работ. Однако эффективность схемы в сравнении с использованием штатных котлоагрегатов без сопряжения с ГТУ окупает в требуемые сроки затраты на проведение реконструкции котла.

Сбросная схема интеграции ГТУ в состав ТЭЦ обеспечивает высокую надежность пароснабжения потребителей 1-й категории, маневренна. Энергетический котел в ее составе способен изменять свою производительность в диапазоне 40–100 % подачей топлива в горелки при сохранении номинальной мощности ГТУ. При остановке ГТУ по тем или иным причинам котел под управлением автоматики без участия машинистов переходит на работу в режиме прямого сжигания топлива.

Таким образом, в отличие от КЭС, в условиях промышленной ТЭЦ, где во главу угла ставится надежность пароснабжения потребителей 1-й категории, использование сбросной схемы решает указанную задачу и обеспечивает экономию топлива и, при необходимости, повышаются маневренные возможности ТЭЦ. Годовая экономия топлива на ТЭЦ от дополнения традиционной утилизационной схемы надстройкой энергетических котлов с ГТУ по сбросной схеме составляет порядка 1,5 тыс. т у. т. на 1 МВт установленной мощности ГТУ. Например, с энергетическим котлом БКЗ-210 сопрягается ГТУ электрической мощностью до 25 МВт, с котлом БКЗ-420 – ГТУ до 50 МВт. Соответственно системная годовая экономия топлива составляет от 40 до 80 тыс. т у. т.

На рисунке 2 показано изменение экономических показателей интеграции ГТУ по сбросной схеме с котлом БКЗ-210 на одной из ТЭЦ в зависимости от тарифа на электроэнергию.

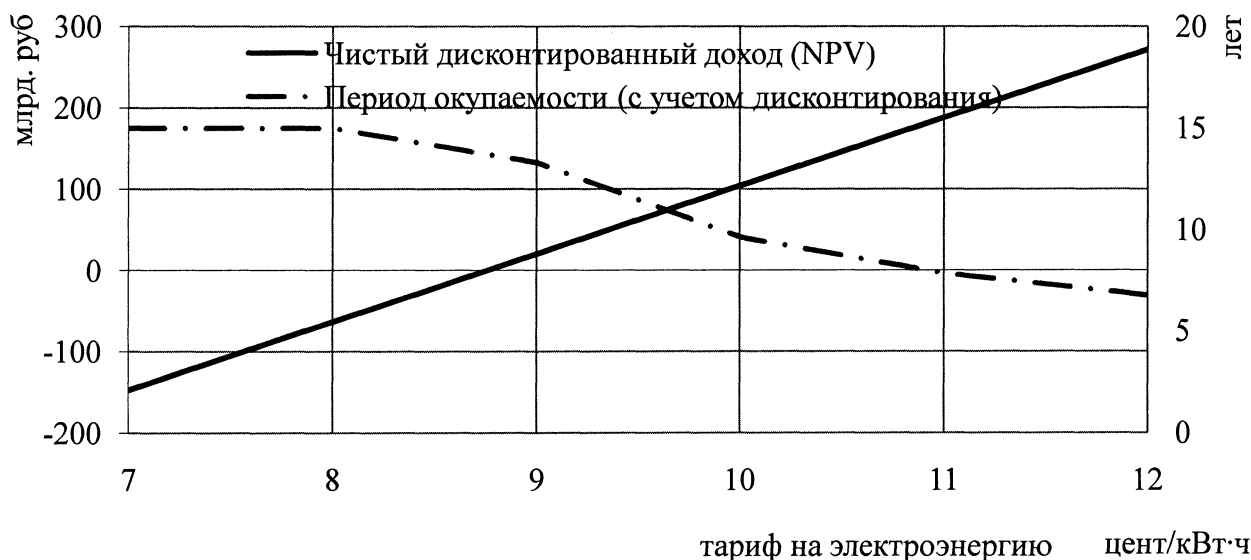


Рисунок 2 – Изменение экономических показателей в зависимости от тарифа на электроэнергию

В таблице 1 приведены некоторые экономические показатели эффективности проекта при ставке дисконтирования 19 %, постоянной цене на природный газ порядка 240 USD за тыс. куб. метров, при изменении цены киловатт-часа от 7 до 12 центов.

Таблица 1 – Некоторые экономические показатели эффективности проекта

Показатель	Единица измерения	Значения					
Тариф на электроэнергию	цент/кВт·ч	7	8	9	10	11	12
Срок окупаемости инвестиций (с момента ввода)	лет	8,1	6,9	6,0	5,4	5,0	4,6
Чистый дисконтированный доход (NPV)	млрд. руб.	-147	-64	20	104	188	272
Внутренняя норма рентабельности (IRR)	%	11,4	15,6	19,5	23,1	26,6	29,9
Период окупаемости (с учетом дисконтирования)	лет	Не окупается		13,3	9,6	7,9	6,8
Индекс доходности инвестиций (PI)	руб./руб.	0,78	0,90	1,03	1,16	1,28	1,41

Экономические показатели весьма привлекательны для инвесторов поскольку дисконтированный срок окупаемости не превышает 10 лет при тарифе на электроэнергию более 10 центов киловатт-час, чистый дисконтированный доход составляет до 0,3 трлн. рублей. Системная годовая экономия топлива лишь от установки одной ГТУ 25 МВт сопрягаемой с энергетическим котлом БКЗ-210 оценивается величиной в 40 тыс. т у. т. Очевидно, что в рамках ОЭС страны модернизация всех ТЭЦ с переходом на парогазовую технологию неизбежна и дополнение традиционных схемных решений сбросной схемой сопряжения ГТУ со штатными энергетическими котлами экономически оправдано и даст

соответствующую экономию природного газа, которую можно определить до 0,5 млн т у. т. исходя из количества, мощности станций, установленного оборудования и промышленных потребителей в зоне ответственности ТЭЦ.

Литература

1. Рукус, Б. Современные технологии и перспективы выработки энергии на основе органических топлив / Б. Рукус, Р. Тауд // Газотурбинные технологии. – 2003. – №5. – С. 6 – 10.
2. Попырин, Л.С. Эффективность технического перевооружения ТЭЦ на базе парогазовых установок / Л.С. Попырин, М.Д. Дильман // Теплоэнергетика. – 2006. – №2. – С. 34 – 39.
3. Чубайс, А.Б. Энергетика: тормоз или локомотив развития экономики? / А.Б. Чубайс // Выступление и пресс-конференция Председателя Правления РАО «ЕЭС России» А.Б. Чубайса «Новая инвестиционная программа Холдинга РАО «ЕЭС России». – М.: 13.02.2007 г. – Режим доступа: <http://www.rao-ees.ru/ru/news/speech/confer/prez/130207abc.ppt>
4. Ольховский, Г.Г. Масштабы и особенности применения газотурбинных и парогазовых установок за рубежом / Г.Г. Ольховский // Теплоэнергетика. – 2002. – №9. – С. 72 – 77.
5. Новикова, Т.В. Масштабы внедрения ПГУ и ГТУ в среднесрочной перспективе / Т.В. Новикова, И.В. Ерохина, А.А. Хорошев // Газотурбинные технологии. – 2005. – №9. – С. 6 – 9.
6. Воронин, В.П. Пути технического перевооружения электроэнергетики / В.П. Воронин, А.А. Романов, А.С. Земцов // Теплоэнергетика. – 2003. – №9. – С. 2 – 6.

ПЯТЬ ШАГОВ К АВТОНОМНОМУ ЭНЕРГОСНАБЖЕНИЮ ЧАСТНОГО ЖИЛОГО ДОМА

FIVE STEPS FOR AUTONOMIC ENERGY SUPPLY OF A PRIVATE HOUSE

В.Л.Червинский, О.А.Любчик

*Белорусский национальный технический университет, кафедра ЮНЕСКО
«Энергосбережение и возобновляемые источники энергии»*

Любое жилое здание для своего нормального функционирования потребляет извне энергию. Каким образом можно снабжать дом энергией, чтобы не зависеть от централизованных систем энергоснабжения и в то же время создать надежную систему, не требующую вмешательства человека для функционирования? Рассмотрим этот вопрос на основе анализа жилого дома площадью 100 м², где проживает 3 человека.

Самой мощной системой, создающей комфортные условия проживания, является система отопления. Таким образом, снабжение дома тепловой энергией, которую кроме системы отопления, функционирующей сезонно, будет потреблять и круглогодично работающая система горячего водоснабжения, является наиболее масштабным проектом.

Выработка тепловой энергии в частном доме возможна несколькими путями. Самый распространенный – это установка котла (или более простой вариант для малых домов – печное отопление и газо-водяной теплообменник). В том и в другом случае, тепловая энергия получается при сжигании топлива: газ, дрова, щепа, пеллеты и брикеты из различного сырья. Все это связано с затратами на приобретение выбранного вида топлива, в случаях применения твердого топлива или газа в баллонах – с проблемами хранения и доставки, а при сжигании дров необходимо непосредственное участие человека.

Следующий вариант более удобен – это применение электронагрева: электрические бойлеры для подготовки горячей воды и электрические обогреватели для отопления или бойлеры для обеих систем. Однако, довольно высокие тарифы на электрическую энергию для нужд отопления делают такой способ непривлекательным даже при применении двух тарифной системы учета энергопотребления.

Альтернативой двум вышеперечисленным способам получения тепловой энергии могут служить тепловые насосы. К преимуществам можно отнести следующие моменты: во-первых, это отсутствие потребления органического топлива и полная автоматизация; во-вторых, с 1 кВт·ч электрической энергии при помощи непосредственного преобразования в теплоту можно получить максимум 1 кВт·ч тепловой энергии, а с использованием теплового насоса – до 5 кВт·ч; в-третьих, некоторые виды тепловых насосов можно использовать не только для нагревания помещения, но также и для охлаждения, то есть в качестве кондиционеров.

Существуют различные модификации тепловых насосов, позволяющие отбирать энергию от грунта (путем бурения скважин или горизонтальной укладки труб на небольшой глубине), от воды (скважинный метод с использованием теплоты подземных вод или прокладка труб в открытом водоеме), а также от воздуха. Но в Беларуси наиболее распространены геотермальные устройства – типа «грунт-вода»: бурится скважина, в нее опускаются трубки, заполненные раствором гликоля, гликоль нагревает хладагент, который сжимаясь в компрессоре, передает теплоту грунта конечному теплоносителю – воде. По результатам расчета для типичного деревянного коттеджа общей площадью 100 м² требуется насос мощностью около 5 кВт и соответственно 2 скважины по 50 м (для движения раствора гликоля вниз и вверх по U-образному трубопроводу). Использование для целей отопления системы «теплый пол» с невысокой температурой подачи теплоносителя позволит получить максимальный коэффициент преобразования электрической энергии в тепловую: для большинства моделей он колеблется возле значения 5.

Несмотря на то, что тепловой насос берет часть энергии от воздуха, воды или грунта, также требуются затраты электрической энергии на привод компрессора – важной составляющей частью теплового насоса.

Чтобы снизить потребление электроэнергии, целесообразно использовать другие виды энергии для снабжения дома теплотой. К примеру, солнечную энергию, а именно гелиоколлекторы. В большинстве случаев они устанавливаются на крышу или фасады здания, поэтому не требуют дополнительных площадей. С их помощью можно получать горячую воду в период с апреля по сентябрь, а если сделать некоторый запас по мощности и выбрать модель с вакуумными трубами (или проводить расчет еще и на нагрев летом воды в бассейне), то и круглый год.

Абсорбер, расположенный сплошной пластиной в плоских моделях или полосками внутри трубок в трубчатой вакуумированной, поглощает падающее на него солнечное излучение и передает теплоту теплоносителю – смеси гликоля и воды, циркулирующей по припаянным к абсорберу снизу, чаще всего медным трубкам. Смесь поступает в теплообменник и нагревает воду.

Для горячего водоснабжения дома, в котором проживает 3 человека со средним потреблением около 120 литров воды при температуре 55 °С в сутки для установки достаточно принять один коллектор площадью абсорбера около 2 м².

Далее рассмотрим пути электроснабжения.

Если отказаться от централизованного электроснабжения и систем с потреблением топлива, то в первую очередь можно обратить внимание на ветроэнергетику. Вопреки распространенному мнению, Беларусь обладает достаточным ветропотенциалом. В основном для оценки ветропотенциала используют данные метеонаблюдений. Но стоит помнить, что показания снимаются на высоте 10 метров, это часто значительно ниже высоты ветряка, а скорость ветра с высотой увеличивается. Также метеовышки расположены в городах, где присутствует определенная экранированность от ветра. Ветряки же устанавливаются на открытых площадках, поэтому ветер там сильнее. Чем больше скорость ветра, тем сильнее подъемная сила, приводящая ветроколесо в движение. Вращающий момент передается на главный вал ветроустановки и далее непосредственно или через редуктор на ротор генератора, который вырабатывает электроэнергию.

Для проведения объективных расчетов необходимы данные, полученные при мониторинге скорости ветра на месте планируемой установке и на необходимой высоте. Смонтированная на открытой площадке, расположенной не на возвышенности, ветроустановка мощностью 10 кВт, согласно расчетам, может выработать около 25 кВт·ч электроэнергии за средние зимние сутки.

Однако сохраняется вопрос нестабильности ветра. Особенно это актуально в летнее время, когда на протяжении нескольких дней подряд может наблюдаться полный штиль. В таких условиях ветроустановка, даже рассчитанная на покрытие внушительных нагрузок зимнего потребления, не может обеспечить потребителя тем незначительным количеством энергии, которое требуется летом. В данной ситуации могут помочь фотовольтаические системы солнечных батарей. Как и гелиоколлекторы, панели солнечных батарей устанавливаются в основном на крышу здания и ориентируются к солнцу. Действие панелей основано на явлении фотоэффекта.

В летний период такие системы смогут снабдить потребителя электроэнергией при недостатке или отсутствии выработки ее ветроустановкой. Получать некоторое количество электрической энергии от фотовольтаических панелей также можно и зимой, и даже в пасмурную погоду. За средний же летний день одной солнечной панелью мощностью 250 Вт вырабатывается около 1250 Вт·ч. Следовательно, для покрытия нагрузок рассмотренного дома, которые в летний период составляют 15 кВт·ч, потребуется 12 панелей.

И наконец, стоит организовать систему аккумулирования энергии, так как получение энергии от возобновляемых источников может носить нестабильный характер и графики

выработки и потребления не могут идеально совпадать: периодами наблюдаются недостаток или перепроизводство энергии.

Тепловую энергию в бытовых условиях можно аккумулировать в виде горячей воды в баках большого объема с хорошей теплоизоляцией – баках-аккумуляторах. Они обеспечат запас воды требуемой температуры на сутки или более и помогут сберечь, к примеру, электрическую энергию, потребляемую тепловым насосом, если ранее был получен избыток горячей воды от гелиоколлектора. Так при потреблении, указанном выше, 120 литров в сутки и двухсуточном запасе горячей воды объем бака может колебаться от 200 литров, если максимальная температура воды в баке составит 90 °С, до 350 литров при температуре 60 °С.

Для запаса электроэнергии используют традиционные химические аккумуляторные батареи, обычно свинцово-кислотные. Кроме аварийного электроснабжения они обеспечат бесперебойное питание при превышении потребления над выработкой, которое может возникнуть в связи с неравномерным графиком нагрузок в течение суток. При анализе был рассмотрен дом со среднесуточным энергопотреблением в зимний период около 50 кВт·ч. При организации запаса электрической энергии на одни сутки мощность аккумуляторной системы составила почти 6000 А·ч с учетом коэффициента разряда 30%.

Таким образом, при комплексном использовании возобновляемых источников энергии можно получить автономную, надежную и полностью автоматизированную систему энергоснабжения частного дома.

СЕКЦИЯ «ПЕРЕРАБОТКА ОТХОДОВ И ЭКОЛОГИЯ»

SESSION «ENVIRONMENTAL PROTECTION AND ECOLOGY»

СИСТЕМА ДЛЯ АВТОМАТИЧЕСКОГО УЛАВЛИВАНИЯ И СБОРА НЕФТЯНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В.Е. Савенок, А.А. Шишакова

*УО «Витебский государственный технологический университет»,
г. Витебск, Беларусь, E-mail: V.Savenok@mail.ru*

С.А. Чепелов

УО «Витебский государственный университет имени П.М. Машерова»

Возрастающая антропогенная нагрузка на окружающую среду приводит к ее загрязнению. Поэтому актуальным, для всех промышленно-развитых стран мира, является разработка новых технологий борьбы с загрязнением окружающей среды. Важным звеном комплексной мировой проблемы охраны природы является охрана и рациональное использование водных ресурсов. Загрязнение водных экосистем нефтью и нефтепродуктами, в настоящее время является одной из главных составляющих этой проблемы. Экологические последствия разливов нефти имеют трудно прогнозируемый характер, поскольку невозможно учесть все последствия нефтяного загрязнения, нарушающего естественные процессы и взаимосвязи. Разливы нефти на воде существенно изменяют условия жизни всех видов живых организмов водного объекта. Влияние нефти и нефтепродуктов на водный объект проявляется в ухудшении физических свойств воды, отравлении воды токсическими веществами, образовании поверхностной нефтяной пленки и осадка на дне водоема, понижающей содержание кислорода [1].

В настоящее время разработано много технологий и технических средств, предназначенных для локализации и ликвидации нефтяных загрязнений на водных объектах. Однако, среди них нет достаточно эффективных средств двойного назначения, которые бы одновременно и локализовывали, и ликвидировали нефтяные загрязнения и нефтенасыщенный сорбент с водных объектов.

Например, известно устройство для сбора нефти с поверхности воды [2], которое включает бесконечную ленту из нефтестойкого материала с поперечными складками, натянутую на ведущем и натяжном барабанах. Кроме того устройство снабжено цилиндрическим отжимным роликом и нефтеприемным лотком. Складки впитывают нефть при движении ленты через загрязнения, при этом впитывающие свойства материала ленты не изменяются при натяжении ленты на барабанах. Недостатком устройства является его неспособность улавливать и локализовывать нефтяные загрязнения.

Известно устройство для удаления нефтепродуктов с поверхности воды [3], которое включает барабан с расположенной на нем лентой, выполненной в виде замкнутого контура, размещенную на нижней точке этого контура натяжную катушку, устройство для снятия нефтепродуктов с ленты. Устройство выполнено в виде цилиндра, ось которого расположена параллельно оси барабана. Также имеется приемный лоток, установленный ниже цилиндра. Наружная поверхность ленты выполнена пористой или может быть волокнистой. Цилиндр выполнен полым с перфорированной боковой стенкой и установлен ниже барабана с защеплением нисходящего участка ленты с цилиндром. Устройство не способно

локализовать нефтяные загрязнения, его недостатком также является малая площадь сбора нефтяных загрязнений, кроме того применение данного устройства на водотоках является нецелесообразным, т.к. наличие течения на них делает работу устройства не эффективным.

Известна система для автоматического улавливания и сбора нефтяных загрязнений [4]. Система содержит, установленное под углом к направлению течения водотока, боновое заграждение. У нижнего по течению водотока торца бонового заграждения расположена отстойная емкость с приемным устройством, имеющая сбросное устройство для отвода очищенной воды обратно в реку ниже по течению. Поплавковый шибер приемного устройства пропускает загрязненный верхний слой воды заданной толщины. Система обеспечивает производительный и стабильный сбор плавающих на поверхности водотока нефтяных загрязнений в условиях колебания уровня поверхности воды в водотоке. Недостатками данной системы является энергоемкость и сложность конструкции, т.к. для ее функционирования необходимо искусственно создать параллельно основному водотоку дополнительный водоток с постоянным течением и с заданным расходом, при этом система постоянно должна находиться в работе, даже при отсутствии на водотоке нефтяных загрязнений. Кроме того, при наличии течения, качество сбора нефтяных загрязнений снижается, т.к. с увеличением скорости течения возрастает величина уносимых под бон нефтяных загрязнений, вследствие того, что приемное устройство с шибером не способно эффективно собрать все нефтяные загрязнения вдоль всей длины бона.

Нами разработана система для автоматического улавливания и сбора, плавающих на поверхности воды нефтяных загрязнений [5], которая может быть использована для улавливания и удаления нефтепродуктов из сточных коллекторов, а также с поверхности открытых водотоков небольшой ширины. Система включает боновое заграждение, состоящее из полых поплавков, между которыми размещены продольные горизонтальные полосы, образующие вместе горизонтальные жалюзи, транспортерную ленту со сборными лопатками, установленную впереди бонового заграждения на барабанах, закрепленных на раме и приемное устройство с отстойной емкостью. Система также снабжена двумя электроприводами с двумя реле и датчиком.

Система работает следующим образом. На водоток устанавливают боновое заграждение, полые поплавки которого обеспечивают его плавучесть. Продольные горизонтальные полосы бонового заграждения соединяют тягой с электроприводом, при этом они в исходном состоянии повернуты таким образом, что между ними образуются щелевые зазоры, через которые свободно протекает вода водотока. Впереди бонового заграждения устанавливают поплавок механический датчик, который соединяют сигнальными проводами с двумя реле двух электроприводов. Затем, также впереди бонового заграждения закрепляют между боковыми поверхностями водотока раму, на которой закрепляют с возможностью вращения оси барабанов, на которые одевают транспортерную ленту, снабженную сборными лопатками с пружинами. Шкив крайнего барабана соединяют со шкивом электропривода цепной передачей. К противоположной боковой поверхности закрепляют приемное устройство, имеющее отстойную емкость. Поплавковый шибер приемного устройства настроен таким образом, что при отсутствии нефтяного загрязнения он закрывает поступление воды из своего водоприемного отверстия (находящегося на уровне воды в водотоке) в отстойную емкость. В случае попадания воды в отстойную емкость, при нарушении герметичности закрытия водоприемного отверстия, вода отводится сбросным сифоном в водоток ниже по течению за боновое заграждение. Если в воде, текущей по водотоку (сточному коллектору), не содержатся нефтяные загрязнения, то вода свободно перетекает сквозь щелевые зазоры между продольными горизонтальными полосами, бонового заграждения. При появлении на воде перед боновым заграждением пленки нефтяных загрязнений, т.к. плотность нефтяных загрязнений меньше плотности воды, срабатывает поплавок механический датчик и от него выдается управляющий сигнал на оба реле. Одно реле срабатывает и включает электропривод, который с помощью тяги поворачивает продольные горизонтальные полосы, что обеспечивает закрытие щелевых

зазоров бонового заграждения, т.е. предотвращается дальнейшее перемещение нефтяных загрязнений вниз по водотоку. Одновременно срабатывает второе реле, которое включает другой электропривод, который с помощью цепной передачи приводит в движение транспортерную ленту. Сборные лопатки транспортерной ленты перемещают нефтяные загрязнения к приемному устройству, достигнув боковой поверхности, лопатки складываются, а затем, пройдя точку контакта, под действием пружин, вновь принимают вертикальное положение. Нефтяные загрязнения имеют плотность меньше, чем плотность воды, поэтому поплавковый шибер начинает опускаться вниз, открывая водоприемное отверстие, через которое нефтяные загрязнения вместе с водой поступают в приемное устройство. Поплавковый шибер реагирует на различную толщину нефтяного загрязнения - чем больше поверхностный слой нефтяных загрязнений, тем глубже опускается поплавковый шибер и больше открывается водоприемное отверстие. Увеличение пропускной способности водоприемного отверстия обеспечивается дополнительной регулировкой поплавкового шибера. В приемном устройстве вода отстаивается, а нефтяные загрязнения скапливаются в его верхней части, откуда откачиваются насосным оборудованием. Отстоявшаяся вода опускается вниз в отстойную емкость, а из нее отводится сбросным сифоном в водоток ниже по течению за боновое заграждение.

По окончании сбора нефтяных загрязнений в приемную емкость, при отсутствии в воде нефтяных загрязнений, поплавковый механический датчик всплывает, его контакты размыкаются, срабатывают оба реле, которые отключают электроприводы, вследствие чего транспортерная лента останавливается, а продольные горизонтальные полосы поворачиваются и между ними образуются щелевые зазоры бонового заграждения, которые обеспечивают беспрепятственное течение воды вниз по водотоку.

Следует отметить, что нижние, незагрязненные слои водотока, при любом режиме работы системы протекают под боновым заграждением беспрепятственно, т.е. функционал водотока не снижается.

Система для автоматического улавливания и сбора, плавающих на поверхности воды нефтяных загрязнений повышает эффективность улавливания и сбора, плавающих на поверхности воды нефтяных загрязнений в сточных коллекторах и открытых водотоках небольшой ширины за счет автоматизации процесса улавливания и процесса сбора нефтяных загрязнений. Данная система является менее энергоемкой по сравнению с аналогами. Ее применение позволит снизить экологический ущерб при нефтяном загрязнении промышленных и открытых поверхностных водотоков.

ЛИТЕРАТУРА

- 1.Савенок, В.Е. Минимизация экологического ущерба при ликвидации аварийных разливов нефти. –«Вестник ПГУ». Серия Ф. Прикладные науки. Строительство. №6, 2010. – С.103-107.
- 2.RU 2006549 С1, МПК⁵ Е 02В 15/04, опубл.1994.01.30.
- 3.RU 02209876 С2 МПК⁷ Е02В15/10, С02F1/40, опубл.2003.08.10.
- 4.RU 2151840 С1, МПК⁷ Е02В15/04 опубл.2001.09.30.
- 5.Заявка на изобретение а20121697 ВУ, МПК Е02В 15/04. Система для автоматического улавливания и сбора, плавающих на поверхности воды нефтяных загрязнений/ Савенок В.Е., Шишакова А.А., Чепелов С.А. заявитель Витебский гос. ун-т им. П.М. Машерова – а20121697; Заявл. 05.12.12 // Приоритетная справка Нац. Центра интеллектуальной собственности РБ от 13.02.13.

SYSTEM FOR AUTOMATIC CATCHING AND GATHERING OF OIL POLLUTION

V.E. Savenok, A.A. Shishakova

Vitebsk State technological university, Vitebsk, Belarus

S.A. Chepelov

Vitebsk state university after P.M. Masherov, Vitebsk, Belarus

Increasing anthropogenous loading on environment leads to its pollution. Therefore, for all industrially-developed countries of the world, working out of new technologies of pollution abatement of environment is actual. An important link of a complex world problem of wildlife management is protection and rational use of water resources. Pollution of water ecosystems by oil and oil products, is now one of the main components of this problem. Ecological consequences of floods of oil have difficultly predicted character as it is impossible to consider all consequences of the oil pollution breaking natural processes and interrelations. Oil floods on water essentially change living conditions of all kinds of live organisms of water object. Influence of oil and oil products on water object is shown in deterioration of physical properties of water, a water poisoning with toxic substances, formation of a superficial oil film and a deposit at the bottom of a reservoir, lowering the maintenance of oxygen [1].

Now many technologies and the means intended for localisation and liquidation of oil pollution on water objects are developed. However, among them there are no enough effective remedies of double appointment which simultaneously both localised, and liquidated oil pollution and the petrosated sorbent from water objects.

For example, the device for gathering of oil from a water surface [2] which includes an infinite tape from a petroproof material with the cross-section folds, tense on leading and tension drums is known. Besides the device is supplied by a cylindrical squeezing roller and a petroreception tray. Folds absorb oil at tape movement through the pollution thus absorbing properties of a material of a tape do not change at a tape tension on drums. A device lack is its inability to catch and localise oil pollution.

The device for removal of oil products from a water surface [3] which includes a drum with the tape located on it executed in the form of the closed contour, placed on the bottom point of this contour the tension coil, the device for removal of oil products from a tape is known. The device is executed in the form of the cylinder which axis is located in parallel a drum axis. Also there is the reception tray established below the cylinder. The external surface of a tape is executed porous or can be fibrous. The cylinder is executed hollow with the punched lateral wall and established below a drum with gearing of a descending site of a tape with the cylinder. The device is not capable to localise oil pollution, its lack also is the small area of gathering of oil pollution, besides application of the given device on waterways is inexpedient since current presence on them does device work not effective.

The system for automatic catching and gathering of oil pollution [4] is known. The system contains, established at an angle to a direction of a current of a waterway, a slick bar. At bottom on a current of a waterway of an end face of a slick bar the settling capacity with an intake, having the waste device for tap of the cleared water back in the river more low on a current is located. The float slide gate an intake passes the polluted top sheet of water of the set thickness. The system provides productive and stable gathering floating on a surface of a waterway of oil pollution in the conditions of fluctuation of level of a water surface in a waterway. Lacks of the produced system is power consumption and complication of a construction as for its functioning it is necessary to construct synthetically to the in parallel basic waterway an additional waterway with a constant current and with the set discharge rate, thus the system constantly should be in operation, even at absence on a waterway of oil pollution. Besides, in the presence of a current, quality of gathering of oil pollution decreases, since with increase in speed of a current the size of oil pollution carried away under the check because a receiving device with a slide gate is not capable efficiently to assemble all oil pollution along all length of the check increases.

We develop system for automatic catching and the gathering floating on a water surface of oil pollution [5], which can be used for catching and removal of oil products from waste collectors, and also from a surface of open water currents of small width. The system includes a slick bar consisting of hollow floats between which the longitudinal horizontal strips forming together a horizontal jalousie, a conveyor belt with the modular shovels, established ahead a slick bar on the drums fixed on a frame and an intake with settling capacity are placed. The system also is supplied by two electric drives with two relays and the gauge.

The system works as follows. On a waterway establish a slick bar which hollow floats provide its buoyancy. Longitudinal horizontal strips of a slick bar connect obstacles draught to the electric drive, thus they in an initial condition are turned in such a manner that between them slot-hole backlashes through which waterway water freely proceeds are formed. Ahead a slick bar establish float the mechanical sensor which connect alarm wires to two relays of two electric drives. Then, also ahead a slick bar fix a frame on which fix with possibility of rotation of an axis of drums on which dress a conveyor belt supplied with modular shovels with springs between lateral surfaces of a waterway. A pulley of an extreme drum connect to a pulley of the electric drive chain transfer. To an opposite lateral surface fix an intake having settling capacity. The float slide gate an intake it is adjusted in such a manner that in the absence of oil pollution it closes water inflow from the water reception aperture (being on a water level in a waterway) in settling capacity. In case of water hit in settling capacity, at infringement of tightness of closing of a water reception aperture, water is taken away by a waste siphon in a waterway more low on a current for a slick bar. If in the water flowing on a waterway (a waste collector), oil pollution water freely flows through slot-hole backlashes between longitudinal horizontal strips of a slick bar do not contain. At occurrence on water before slick bar, films of oil pollution since the density of oil pollution is less than water density, works float the mechanical sensor and from it the operating signal on both relays stands out. One relay works and includes the electric drive which by means of draught turns longitudinal horizontal strips that provides closing of slot-hole backlashes a slick bar, as the further moving of oil pollution downwards on a waterway is prevented. Simultaneously works the second relay which includes other electric drive which by means of chain transfer actuates a conveyor belt. Modular shovels a conveyor belt move oil pollution to an intake, having reached a lateral surface of a shovel develop, and then, having passed a contact point, under the influence of springs, again accept vertical position. Oil pollution have density less, than the water density, therefore float slide gate starts to fall downwards, opening a water reception aperture through which oil pollution together with water arrive in an intake. The float slide gate reacts to a various thickness of oil pollution - the more a blanket of oil pollution, the falls float slide gate more deeply and more the water reception aperture opens. The increase in throughput of a water reception aperture is provided with additional adjustment of a float slide gate. In an intake water settles, and oil pollution accumulate in its top part, whence are pumped out by the pump equipment. The settled water falls downwards to settling capacity, and from it is taken away by a waste siphon in a waterway more low on a current for a slick bar.

Upon termination of gathering of oil pollution in reception capacity at absence in water of oil pollution, float the mechanical sensor emerges, its contacts are disconnected, work both relays which disconnect electric drives owing to what the conveyor belt stops, and longitudinal horizontal strips turn and between them slot-hole backlashes of a slick bar which provide an unobstructed current of water downwards on a waterway are formed.

It is necessary to notice that the bottom, not polluted layers of a waterway, at any operating mode of system proceed under *боявым* an obstacle free, as appointment a waterway does not decrease.

The system for automatic catching and the gathering floating on a water surface of oil pollution raises efficiency of catching and the gathering floating on a water surface of oil pollution in waste collectors and open waterways of small width at the expense of automation of process of catching and process of gathering of oil pollution. The given system is less power-intensive in

comparison with analogues. Its application will allow to lower an ecological damage at oil pollution of industrial and open superficial water currents.

THE LITERATURE

1. Savenok, V.E. Minimizatsija of an ecological damage at liquidation of emergency floods of oil. - «Bulletin PSU». Series F. Applied sciences. Building. №6, 2010. - C.103-107.
2. RU 2006549 C1, IPC⁵ E 02B 15/04, It is published 1994.01.30.
3. RU 02209876 C2 IPC⁷ E02B15/10, C02F1/40, It is published 2003.08.10.
4. RU 2151840 C1, IPC⁷ E02B15/04, It is published 2001.09.30.
5. The Demand for the invention a20121697 BY, IPC E02B 15/04. System for automatic catching and the gathering floating on a water surface of oil pollution / by Savenok V. E, Shishakova A.A., Chepelov S.A. the applicant Vitebsk state university after P.M. Masherov - a20121697; It is declared 05.12.12 // the priority inquiry of The National Centre of intellectual property Republic of Belarus from 11.02.13.

СПОСОБ ВЫДЕЛЕНИЯ МЕТАНОЛА ИЗ СТОЧНЫХ ВОД С ЦЕЛЮ ЕГО ДАЛЬНЕЙШЕГО РЕЦИКЛИНГА

THE METHOD OF PURIFICATION OF WASTE WATER FROM METHANOL AND FORMALDEHYDE

И.М. Арцукевич, И.Э. Гуляй

УО «Гродненский государственный университет им.Я.Купалы»
allmazz@tut.by

Используя разработанный и запатентованный эффективный, низкоэнергоемкий способ очистки сточных вод синтеза карбамидоформальдегидной смолы от метанола и формальдегида, выделен чистый метанол, который в дальнейшем может быть использован в качестве реагента.

Технологическая схема включает два этапа. Первый – формальдегид полностью удаляется из стоков в присутствии негашеной извести и гликолевого альдегида. При этом формальдегид путем самоконденсации превращается в смесь углеводов (тетрозы, пентозы, гексозы). Второй этап - низкотемпературная сепарация метанола, осуществляемая методом перегонки при пониженном давлении без подвода тепла извне.

На предприятиях по производству древесностружечных плит в цехах синтеза карбамидных смол образуются концентрированные сточные воды, которые содержат в своем составе соединения, обладающие сильным токсическим действием. По степени влияния на организм человека они относятся ко второму (формальдегид) и третьему (метанол) классу опасности. Кроме того, формальдегид внесен в список канцерогенных соединений.

Исследование сточных вод трех белорусских предприятий (ОАО «Мостодрев», ЗАО «Пинскдрев», ОАО «Мозырьдрев») показало, что их состав сходен, причем, формальдегид и особенно метанол присутствуют в крайне высоких концентрациях: 40-48 г/л и 130-210 г/л соответственно. Наличие в надсмольных водах высокой концентрации метанола объясняется тем, что данное соединение в концентрации 10- 15% присутствует в качестве ингибитора полимеризации формальдегида в исходном реагенте – формалине. Поскольку метанол в реакции синтеза смолы не участвует, то он целиком, без изменения, переходит в сточные воды.

Была реализована попытка методом дистилляции разделить сточные воды на две большие фракции: формальдегидную и метанольную. Способ основан на существенной разнице температур кипения формальдегида и метанола (-19.3°C и 64.5° С соответственно). Метанол мог бы рационально использоваться в дальнейшем в качестве технического продукта. Однако метод оказался безрезультатным. Как видно из рисунка 1, после перегонки фракции содержали не отдельные компоненты - формальдегид и метанол, - а их смесь. Т.е. сточные воды при перегонке не изменяли своего состава.

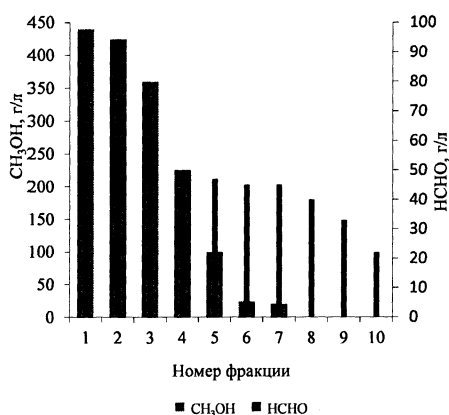
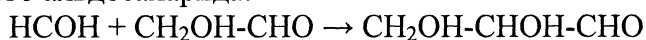


Рисунок 1 - Содержание метанола и формальдегида во фракциях, полученных с использованием метода дробной перегонки. Объем фракции – 100мл.

Далее была изучена возможность автокаталитической реакции формальдегида – превращение его в смесь сахаров. Процесс требует наличия в качестве катализатора оксида кальция. 30-минутная экспозиция при 80⁰-90⁰С приводила к превращению около 99% формальдегида в безвредные углеводы – смесь сахаров общего состава C_nH_{2n}O_n.

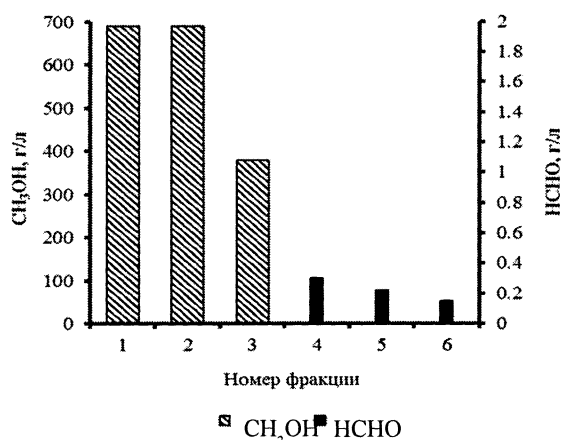
Несмотря на хорошие достигнутые показатели, высокая температура, необходимая для синтеза углеводов из формальдегида, делает способ энергозатратным. В связи с этим, возникла задача усовершенствования метода, прежде всего, снижения его энергоемкости.

Оказалось, что внесение в систему гликолевого альдегида резко активировало реакцию конверсии формальдегида в сахара и более чем в 2 раза снижало ее температуру. Согласно литературным данным, ГА в данной реакции играет ключевую роль – является «затравкой», запускает процесс синтеза сахаров. Он инициирует первую реакцию альдольной конденсации - связывает формальдегид с ГА с образованием глицеринового альдегида - простейшего безвредного альдосахарида:



Глицериновый альдегид в дальнейшем вновь конденсируется с формальдегидом. Таким образом, образуется смесь сахаров (тетрозы, пентозы) общей формулы C_nH_{2n}O_n, которая стабильна даже в очень разбавленных водных растворах.

Сепарация обработанных стоков смесью негашеной извести и гликолевого альдегида осуществлялась при комнатной температуре и пониженном давлении. Как видно из рис.2, используемый подход позволил отделить чистую метанольную фракцию, которую можно использовать в дальнейшем в качестве реагента.



Образовавшийся кубовой остаток удовлетворял условиям сброса его в городской коллектор или на биохимическую очистку. Метод нами запатентован [1], опробован в условиях производства ОАО «Мостодрев» и показал высокую эффективность.

ЛИТЕРАТУРА

1. Способ очистки сточных вод, содержащих формальдегид и метанол: пат.3278, C02F1/58, C02F1/04/ И.М. Арцукевич, Д.А. Опарин, И.Э Гуляй, И.И. Степуро, Л.Я. Пикуль; заявитель Институт биохимии НАН Беларуси. – №119, заявл. 29.01.93; опубл.30.03.2000 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2000. – № 1. – С.152.

THE USE OF THE LONG-TERM MONITORING DATA OF BELARUSIAN STATE UNIVERSITY IN THE PROGRAMS OF ENVIRONMENTAL REHABILITATION OF THE LARGEST IN BELARUS LAKE NAROCH (NATIONAL PARK "NAROCHANSKY")

B.V. Adamovich, T.V. Zhukova

Belarusian State University, belaqualab@gmail.com

Naroch is the largest waterbody in Belarus (80 sq. km). The lake is situated in the North-West of the republic (54° 52' N and 26° 50' E) within the drainage area of the Neman river which flows into the Baltic Sea. Because of some unique nature peculiarities, the lake is considered to be a national property of the country, and its protection from pollution and eutrophication is a task of state importance. For a long time the lake has been used for recreation. Since 1960s the Naroch has been treated as a republic health resort. Its importance grew after the Chernobyl Catastrophe in 1986, for the radioactive rainfall was rather insignificant on the territory of the Naroch region. So many people from affected regions can improve their health on the Naroch.

Lake Naroch also became the key element of the National park "Narochansky" that was formed in 1999. National Park "Narochansky" is the ownership of the government that's why the whole shoreline zone is 'communal'. One can see private land only within the settlements, where each house has a parcel of land in private ownership. There are two towns and 37 villages with approximately 15000 permanent residents altogether.

Today the recreation shoreline zone has numerous sanatoriums, health centers, camping grounds, etc. The number of people visiting the Naroch is up to 100-120 thousands a year. National Park provides a great variety of water activities: sport fishing, boating, waterskiing, different water attractions, which are common in the day-time.

On the other hand, being a typical waterbody for temperate zone Lake Naroch draw attention of scientists as well. In 1947 on the Naroch shore the Naroch Biological Station (NBS) of the Belarusian State University was founded. Further formation, development and outstanding scientific attainments, which made NBS world-wide famous, are inseparably associated with G.G. Vinberg, who in 1947 became the head of the Invertebrate Zoology Department and worked at the Belarusian State University for 20 years. The investigations of the water ecosystems functioning conducted at NBS were based on the energy approach elaborated by G.G. Vinberg. These investigations brought world-wide fame to the Belarusian scientists and Lake Naroch in the field of productional hydrobiology. Nowadays the full name of the NBS sounds as the Education and Research Center «Naroch Biological Station named after G.G. Vinberg».

The important role in the research work at NBS is played by the Research Laboratory of Aquatic Ecology of the Belarusian State University, that was formed in 1965 on the initiative of prof. G.G. Vinberg. As a matter of fact this Laboratory and NBS represent a united complex, that for many years (since 1967 till 2012) was headed by the corresponding member of the National Academy of Sciences of Belarus A.P. Ostapenya. The Laboratory of Aquatic Ecology has the direct relation to all fundamental and applied research work at NBS. The research field of the laboratory is closely connected with the study of biodiversity, long-time changes, mechanisms of substance and energy transformation in lakes. Major part of the investigations is held on Lake Naroch.

Since 1978 all-the-year-round regime observations on the lakes Naroch, Myastro and Batorino began, so from that time the unique database of long-term hydroecological monitoring rows is constantly replenishes. Since 1999 on the materials of monitoring observations and current research the annual "Bulletin of the ecological state of the lakes Naroch, Miastro, Batorino" is published. The "Bulletin..." reflects the modern state of the Naroch Lakes ecosystem and the tendencies and changes occurring in it.

The ERC "Naroch Biological Station named after G. G. Vinberg" is the place where numerous international and regional scientific conferences, meetings and seminars on the actual

ecological, biological and regional problems are held. It is necessary to mention here the International conference "Lake ecosystems: biological processes, anthropogenous transformation, water quality" that become traditional and is conducted each four years since 1999. These conference is very popular among hydrobiologists and usually collects participants from all regions of former Soviet Union as well as from other countries.

So, for more than 60 years Lake Naroch serves as a testing site for profound hydrobiological and limnological research that is conducted by the Naroch Biological Station and Laboratory of Aquatic Ecology of BSU. Such long rows of observations have an extraordinary scientific and practical value and serve the basis for understanding the biological self-cleansing processes, analyzing the recent state of lake ecosystems and predicting its alterations. As a result the Naroch enters the limited number of the most studied lakes in the world.

The monitoring data of the Naroch Lakes undoubtedly represent great scientific and practical value as it is the basis for the reliable analysis of the water ecosystem state and also helps to forecast changes caused by anthropogenic influence. The results of long-term hydrobiological observations form the unique database, that allows to track the evolution trends in polytypic lakes under anthropogenic influence and global climatic changes, so that it can be considered as national scientific property of Belarus. They are also necessary when developing lake management and restoration programs, cause together with the fundamental hydroecological research much efforts is put into the applied research work aimed at the water quality improvement in the Naroch Lake and preservation of its unique natural features. As a result, the main ways of nutrients and pollutants input in the lakes have been deciphered and quantitatively estimated. These materials provided a scientific basis for practical actions aimed at the Naroch Lakes protection from organic pollution and eutrophication, that were worked out within the framework of the "Plan of complex use and protection of water and land resources of the Naroch Lake's basin". Even partial and not always qualitative implementation of this plan has completely confirmed the eutrophication theory and allowed to turn the eutrophication process back.

After the National Park was formed, NBS and Laboratory of Aquatic Ecology render the methodical assistance to the scientific department of the National park "Narochansky" when developing and performing nature protection activities. The important practical value have the applied documents "Recommendations on preservation of natural potential of the lakes Naroch, Miastro and Batorino" and "Recommendations on the use of ecologically safe methods of Lake Naroch coastal recreational zones preservation from degradation".

The other line of activity is to assist in carrying out the research work at the biological faculty and scientific subdivisions of the Belarusian State University.

During the period of observation, the trophic state of the lake has been significantly altered for several times. In the 1970s the lake was exposed to anthropogenic eutrophication, caused mainly by the intensive development of agriculture and increasing recreational activity and till the mid 1980s we observed considerable decrease in water quality. Lake Naroch has changed from oligotrophic to mesotrophic. For prevention of ecosystem degradation, the government program of Naroch lakes restoration has been worked out in 1981. This program was carried out with the direct participation of scientists of the Laboratory of Aquatic Ecology and NBS. The hydrobiological data of long-term monitoring were of great use too.

The complex of environmental protecting measures covering the whole catchment area included deflection or partial deactivation of sewage, prohibition of agricultural use in the shoreline zone, replacing ploughed fields by meadows. Application of mineral fertilizers was strictly limited and stock buildings were either removed from the catchment area or completed with modern equipment. These measures took place in early 1980s, and this caused a decrease of external nutrient load approximately in 1/3 and stopped the deterioration of the lake. Since late 1980-s the data on nutrient load and the state of planktonic communities showed, that the trophic state of the lake has been considerably lowed. At that very time Zebra mussel invasion and rapid expansion in the lake took place. The redistribution of nutrient and energy flows in the ecosystem from the water mass to bottom layer due to a combination of environmental protective measures and the invasion

of Zebra mussel led to the phenomenon of benthification, that means an increase in the importance of benthic processes following increased water clarity promoted by nutrient reduction and *Dreissena* introduction (Mayer et al., 2006; Ostapenya, 2011). That showed the possibility of ecosystem processes reorganization and that in future there could happen the transition of most part of organic matter production back to water column. As a result the water quality and recreation potential of Naroch lake can decrease.

In order to save and rehabilitate the lake's ecosystem the second government program "National Lake Naroch Restoration Program 2005-2008" has been worked up. The program was aimed at nutrient load decrease and trophic state lowering. The Laboratory of Aquatic Ecology was among the organizations taking part in elaboration and implementation of the program. The program was based on the analysis of databases (rows of ecological observations for Lake Naroch), and study of merits and demerits of the Lake Naroch restoration government program held in the 1980s.

Both scientists and experts from different sectors of the national economy took part in National Lake Naroch Restoration Program development. Main priorities in the restoration and management of the lake were defined using the so-called "expert panel" method. This method has been developed in details for Lake Naroch when carrying out the research work on the INTAS-BELARUS project №-97-0306 in 1998–2000. Scientists in limnology and noted specialists in different sectors of the national economy (pisciculture, recreation activity, tourism) were brought into the project as experts. Conducting and analysis of the survey work on the project "Sense-of-Place Attitudes in the World's Temperate Lake Districts" in the Naroch Lakes district (held in 2001-2002) gave a possibility to compare the priorities in the lake restoration of experts, residents and people, taking their vacation in Naroch district.

At present time, there is a strong need in systematization of the accumulated information and in further development of restoration measures undertaken in 1980s and in 2000s.

Close cooperation between Laboratory of Aquatic Ecology, Naroch Biological Station and Ecology department of BSU works in many directions: solving scientific and practical problems (eutrophication and benthification processes, zebra mussel invasion and expansion and its influence on the ecosystem, prevention of ecosystem degradation, etc.), undertaking scientific expeditions and research work with students, conducting regularly international conferences.

The organization and carrying out of long-term monitoring of Lake Naroch by scientists of the central state university joins the education of biology students, post-graduate students and preparing of scientific dissertations with the effective participation in solving of practical ecological tasks. The history of Lake Naroch study and management shows the evidence of rationality of such approach and mutual understanding and cooperation of scientific and educational organizations with state institutions in the field of conservation of natural resources and water management.

ХИМИКО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКОЕ ОБОСНОВАНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ГЛИНИСТО-СОЛЕВЫХ ШЛАМОВ

ОАО «БЕЛАРУСЬКАЛИЙ» В КАЧЕСТВЕ СЫРЬЯ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА СОРБЕНТОВ РАДИОНУКЛИДОВ

CHEMICO-MINERALOGICAL BASIS OF CLAY-SALT SLIMES USING OF JSC "BELARUSKALI" AS A RAW MATERIAL FOR PRODUCTION OF SORBENTS OF RADIONUCLIDES.

Москальчук Л.Н., Баклай А.А., Леонтьева Т.Г.

ГНУ «Объединенный институт энергетических и ядерных исследований – Сосны»
НАН Беларуси, e-mail: leonmosk@tut.by, L.Maskalchuk@sosny.bas-net.by

В результате хозяйственной деятельности ОАО «Беларуськалий» по добыче и переработке сильвинитовых руд в Солигорском промышленном районе на начало 2012 года общее количество отходов в солеотвалах и шламохранилищах составляет 832,3 млн. т. (по данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь). Среди них общее количество глинисто-солевых шламов (ГСШ) составляет более 99,7 млн. т. При этом объемы накопленных отходов на полигонах хранения постоянно увеличиваются (ежегодно на 1,5–3 млн. т). По сравнению с 1995 годом общее количество ГСШ в шламохранилищах возросло на 37,2 млн. т.

В 2011 году наблюдалось снижение уровня переработки и вторичного использования отходов калийного производства (по сравнению с 2010 годом). Так из 26,0 млн. т. образовавшихся в 2011 году галитовых отходов было использовано лишь 3,1% (812,7 тыс. т галитовых отходов реализовано в основном коммунальным службам Беларуси, Украины, России и Молдовы). Глинисто-солевые шламы в 2011 году, как и ранее, не использовались.

Согласно оценкам национальных и международных экспертов промышленные отходы (галитовые и глинисто-солевые шламы), складированные на поверхности земли в Солигорском промышленном регионе, представляют значительную экологическую опасность. Учитывая данное обстоятельство, сложившаяся ситуация с размещением на поверхности земли промышленных отходов ОАО «Беларуськалий» оценена учеными и экспертами в области окружающей среды как критическая и требующая принятия кардинальных мер по дальнейшему предотвращению загрязнения окружающей среды.

Многочисленными научными исследованиями образцов ГСШ (отобранных из шламохранилища 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий») установлено, что по физическим свойствам ГСШ относятся к глинистым материалам. Твердая фаза ГСШ представляет собой тонкодисперсную фракцию: частицы размером менее 20 мкм составляют 70%, удельная поверхность составляет 40–45 м²/г. Химический состав образцов ГСШ (твердой фазы) изучен с помощью водной и соляной вытяжек, а нерастворимая часть – рентгенофазовым анализом. Химический анализ водной вытяжки твердой фазы ГСШ показал, что в его состав входят хлориды калия и натрия, массовая доля которых составляет соответственно 13,5 и 20,2%, а также нерастворимый осадок, массовая доля которого составляет 58,1%.

В таблице 1 приведены данные элементного состава нерастворимого остатка образца ГСШ, отобранного из шламохранилища 3-го рудоуправления ОАО «Беларуськалий».

Таблица 1 – Элементный состав образца ГСШ 3 рудоуправления ОАО «Беларуськалий»

Наименование образца	Содержание, %						
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
Глинисто-солевой шлам	27,0±2,1	7,0±1,1	6,9±1,2	16,5±2,4	4,1±1,0	8,9±1,2	1,2±0,1

Рентгенофазовый анализ нерастворимого остатка показал, что основными компонентами ГСШ являются кальцит, доломит, монтмориллонит, иллит и кварц. Остальные минеральные фазы (биотит, калиевый полевой шпат, серицит) находятся в незначительном количестве. На микронном уровне образец ГСШ характеризуется пластинчатой структурой, характерной для глинистых минералов. Отличительной особенностью данного образца является постоянство морфологических особенностей по всей исследуемой пробе, что является определяющим фактором в обеспечении высокой степени сорбции радионуклидов и в особенности цезия.

Фиксирующая способность ГСШ по отношению к радионуклиду ^{137}Cs из растворов сложного химического состава составляет 75–84% от его исходного содержания, а потенциал связывания радиоцезия $\text{RIP}(\text{K}) = 6300$ мэв/кг. Специфический состав и физико-химические свойства ГСШ обуславливают возможность модификации и синтеза из них широкой гаммы материалов различного целевого назначения.

В последние десятилетия наряду с отходами химических производств серьезную опасность для человека и окружающей среды представляют значительные объемы радиоактивных отходов, накопившихся в результате эксплуатации АЭС, исследовательских реакторов и других ядерно-энергетических установок. Поэтому разработка дешевых и эффективных сорбционных материалов для извлечения радионуклидов из водных растворов имеет особую актуальность в связи с необходимостью решения ряда технологических проблем, связанных с переработкой и безопасным захоронением жидких радиоактивных отходов АЭС.

Анализ научно-технической литературы по результатам изучения структуры и сорбционных свойств природных минералов свидетельствует, что наиболее перспективными для извлечения радионуклидов цезия и стронция, а также наиболее токсичных трансурановых элементов из жидких радиоактивных отходов являются алюмосиликаты (клиноптилолит, монтмориллонит, гидробионит, вермикулит, глауконит, иллит и др.). Поэтому для решения технологических задач АЭС по очистке жидких радиоактивных отходов, их иммобилизации и безопасному захоронению предполагается получать на основе ГСШ порошковые и гранулированные сорбенты радионуклидов.

В настоящее время для долговременного хранения низко- и среднеактивных отходов используются поверхностные хранилища. Их радиоэкологическая безопасность обеспечивается за счет высоких сорбционных свойств вмещающих пород и создаваемых инженерных барьеров (технических грунтов) с целью предотвращения возможной миграции радионуклидов. В мировой практике широкое распространение при создании инженерных барьеров получили бентонитовые глины, содержащие до 50–80% монтмориллонита. Благодаря наличию глинистых минералов ГСШ также могут служить эффективными противомиграционными материалами при создании инженерных барьеров и противодиффузионных экранов поверхностных хранилищ радиоактивных отходов.

В связи с имеющим место радиоактивным загрязнением почв и продолжающимся загрязнением окружающей среды радионуклидами в результате аварийных ситуаций на АЭС (авария на Чернобыльской АЭС и АЭС «Фукусима-1») разработка новых эффективных способов дезактивации (реабилитации) почв и безопасного захоронения радиоактивных отходов является весьма актуальной научной и прикладной задачей.

Для снижения миграции радионуклидов в почве и предотвращения загрязнения грунтовых и подземных вод радионуклидами, согласно многолетнему практическому опыту минимизации последствий аварии на Чернобыльской АЭС, эффективными сорбентами и почвенными мелиорантами являются глинистые минералы слоистой структуры типа 2:1 (монтмориллонит, вермикулит, иллит и др.), калийные удобрения для ^{137}Cs и карбонатные породы для ^{90}Sr . Прочность фиксации радионуклидов в глинистых минералах почвы определяет уровень их дальнейшей миграции за пределы радиоактивно загрязненной зоны. Следовательно, повышение содержания глинистых частиц и слоистых минералов в

загрязненных ^{137}Cs почвах может быть одним из основных факторов, который будет способствовать необменной сорбции цезия в почвах.

Технология получения композиционных материалов (сорбентов) различного назначения из ГСШ основана на простых технологических операциях с использованием физико-химических методов. При этом технологическая схема получения композиционных материалов различного назначения включает в себя водную обработку и кислотную активацию ГСШ. Водная обработка приводит к выщелачиванию хлоридов калия и натрия и ГСШ может быть использован в составе мелиорант-сорбентов, предназначенных для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами и мелиорации кислых почв. Обогащенные после водно-кислотной обработки ГСШ могут быть использованы в составе технического грунта. Выделенные из ГСШ после водно-кислотной обработки глинистые минералы (в основном иллит), могут быть использованы в качестве порошковых сорбентов для очистки жидких радиоактивных отходов, матрицы для иммобилизации радионуклидов, активной минеральной составляющей в гранулированном сорбенте, предназначенном для очистки жидких радиоактивных отходов от ^{137}Cs .

По данным Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь ежегодно в республику импортируется около 16,7 тыс. т бентонитовых глин, 6 тыс. т трепела, 377 тыс. т кварцевых песков и других природных материалов. Продукты на основе запасов ГСШ, накопившихся на ОАО «Беларуськалий» (при условии их переработки) в ряде случаев могут быть высококачественными заменителями импортируемых в республику вышеперечисленных материалов.

При этом использование ГСШ в качестве сорбентов радионуклидов различного целевого назначения будет иметь следующие экономические и экологические преимущества:

- ресурсосбережение (переработка и рациональное использование промышленных отходов);
- улучшение экологической ситуации в Солигорском промышленном районе;
- импортозамещение и низкая себестоимость за счет использования промышленных отходов и местного минерального сырья;
- соответствие разработанных сорбентов радионуклидов лучшим мировым аналогам.

Учитывая вышеизложенное, накопившиеся в Республике Беларусь отходы калийного производства (глинисто-солевые шламы) следует рассматривать как источник дешевого сырья для получения продуктов многоцелевого назначения: матричных материалов и сорбентов радионуклидов для иммобилизации жидких радиоактивных отходов, технических грунтов и барьерных материалов для безопасного хранения и захоронения радиоактивных отходов АЭС, мелиорант-сорбентов для реабилитации почв, загрязненных радионуклидами.

ТЕХНОЛОГИЯ ВЫДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ ИЗ ОТХОДОВ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛОКА

PROTEIN EXTRACTION TECHNOLOGY OF MILK RECYCLING WASTE

Т.В. Буткевич, В.П. Курченко

Белорусский государственный университет, Минск, E-mail: kurchenko@tut.by

Проблема переработки молочной сыворотки в Республике Беларусь актуальна в связи с значительным ростом производства молока, творога и творожных изделий, а также сыров. Увеличение количества сыворотки как побочного продукта переработки молока, приводит к загрязнению окружающей среды, так как ее дальнейшее использование составляет лишь 38,0%. Таким образом, проблема использования молочной сыворотки неразрывно связана с проблемой охраны окружающей среды. В ряде стран ведётся интенсивный поиск наиболее рациональных и высокоэффективных методов и технологий очистки высококонцентрированных сточных вод предприятий молочной промышленности. Наиболее распространёнными решениями в этой области являются сочетание классических методов очистки (механической, физико-химической, биологической и т.д.) с новыми методами (обратный осмос, ультрафильтрация, микрофильтрация, электродиализ, усовершенствованные биологические методы и др.). Анализ методов очистки сточных вод молочной промышленности показал, что наиболее перспективными технологиями являются физико-химические, биологические, комбинированные методы [1 - 3].

Сыворотка содержит до 30 % белков молока, которые обладают высокой пищевой и биологической ценностью, поэтому их выделение и очистка представляется весьма актуальной задачей. Для ее достижения, как правило, используют разнообразные хроматографические и другие методы, что позволяет получить белковые препараты с высокой степенью чистоты. Однако данные процессы требуют больших временных затрат и наличия специального оборудования. Более простыми являются методы селективного осаждения белков с использованием специфических реагентов. К подобным реагентам относится хитозан и его различные производные. Хитозан представляет собой природный полисахарид, получаемый в результате N-деацетилирования хитина. Основным мономером хитозана является 2-амино-2-дезоксиглюкопираноза. В кислых условиях аминогруппы хитозана находятся в протонированной форме, из-за чего данный биополимер является поликатионитом. Благодаря своему полимерному строению, наличию большого числа свободных гидроксильных и аминогрупп, хитозан эффективно связывает различные органические и неорганические соединения. К важным свойствам этого полисахарида относятся его низкая токсичность и способность к биоразложению [4, 5].

Механизм взаимодействия хитозана с белками сыворотки молока может быть различен. Так, возможно протекание реакции между карбонильной группой полисахарида и нуклеофильной группой аминокислоты, образование электростатических, гидрофобных и других типов взаимодействий между двумя биополимерами. В связи с этим, изучение факторов, влияющих на процесс взаимодействия различных форм хитозана: гелевой, гранулированной и криогелей с белками сыворотки молока, является необходимым условием разработки биотехнологии очистки сточных вод молокоперерабатывающих предприятий [6].

Целью данной работы являлось изучение сорбционной способности хитозана по отношению к различным белкам молочной сыворотки, а также факторов, определяющих эффективность данного процесса.

Материалы и методы

В работе использовали: концентрат сывороточных белков, полученный методом ультрафильтрации (КСБ-УФ-70, ОАО «Щучинский маслосырзавод», ТУ РБ 100377914.550-2008) с массовой долей белка 72,8%. Образцы хитозана различной молекулярной массы со степенью деацетилирования (СД) 86% получали ферментативным гидролизом

высокомолекулярного хитозана 200 кДа, СД 86% («Нерре», Германия) препаратом Целловиридин Г20х [6].

Для изучения взаимодействия хитозана с белками молочной сыворотки использовали 1% раствор КСБ в 0,1 М буфере MES-NaOH pH 6,2 в который вносили 50 мкл. 1% раствора хитозана. Конечный объем реакционной смеси составлял 1,0 мл. Для проведения реакции хитозан растворяли в 2% уксусной кислоте с последующим титрованием раствора 0,1 М NaOH до pH 6,2. Смесь инкубировали в течение 2 часов при температуре 30°C и центрифугировали 10 мин при 9000 g. Осадок ресуспендировали в 0,3 М карбонатном буфере pH 9,0 и центрифугировали 10 мин при 9000 g [6].

Для получения гранулированной формы хитозана в стакан с 1 М NaOH при медленном перемешивании вносили по каплям 5 % раствор хитозана в 1 М уксусной кислоте. Гранулы выдерживали в щелочи 12 часов и промывали водой до нейтральной реакции. Для сорбции β -лг к гранулам хитозана добавляли раствор КСБ и инкубировали в течение часа. После удаления надосадочной жидкости гранулы промывали 0,1 М буфером MES-NaOH, pH 6,2. Элюцию сорбированного белка проводили 0,5 М раствором NaCl в буфере.

Криогели на основе высокомолекулярного хитозана получали при соотношении амминные группы хитозана / альдегидные группы глутарового диальдегида 5 / 1 по ранее описанной методике [7]. Для выделения β -лг через колонку с криогелем пропускали молочную сыворотку, после чего сорбент промывали дистиллированной водой и элюировали связавшийся с криогелем белок 0,5 М водным раствором NaCl в 0,1 М буфере MES-NaOH, pH 6,2.

Полученные образцы белков анализировали с использованием неденатурирующего и денатурирующего электрофореза. Денситометрическую обработку электрофореграмм проводили с использованием специализированного программного обеспечения ImageQuant 5.1. Концентрацию белка измеряли методом Лоури [4].

Результаты и обсуждение

Изучение процесса взаимодействия раствора хитозана с белками молочной сыворотки проводили при комнатной температуре и постоянном перемешивании. Добавление хитозана в концентрации 0,5 мг/мл к 1% раствору сывороточных белков при pH 6,0 приводило к помутнению раствора, что связано с образованием нерастворимого белково-полисахаридного комплекса, который осаждался центрифугированием в течение 10 мин при 9000g. Результаты исследования показывают, что в растворе сывороточных белков хитозан селективно связывает β -лактоглобулин и образует при этом нерастворимый комплекс. Установлено, что максимальное количество β -лактоглобулина извлекается из 1% раствора белков молочной сыворотки при концентрации полисахарида 0,5 мг/мл. С увеличением молекулярной массы хитозана возрастает количество связанного белка, что, вероятно, связано с ростом числа сайтов связывания на поверхности полисахарида. Установлено, что основной вклад в процесс формирования нерастворимого комплекса хитозан- β -лактоглобулин вносят силы электростатического взаимодействия. Это подтверждается тем, что наиболее эффективно процесс связывания β -лактоглобулина хитозаном происходит в условиях, когда суммарный заряд белка отрицательный, а хитозан находится в протонированной форме. Кроме того, высокая ионная сила среды препятствует образованию нерастворимого комплекса, полностью подавляя протекание данного процесса при концентрации NaCl равной 0,2 М. Аналогичным образом на процесс комплексообразования влияют ионы Ca^{2+} , содержащиеся в нативной сыворотке.

Таким образом, использование раствора хитозана позволяет выделять 90 – 95 % β -лактоглобулина из смеси сывороточных белков с выходом 90%. Полученный белок, после удаления хитозана, может быть использован для получения биологически активных пептидов для пищевых добавок.

Использование гранулированной формы хитозана показало его высокую сорбционную емкость по отношению к β -лг. Необходимо отметить, что гранулированный хитозан не обладает абсолютной селективностью по отношению к β -лг. Кроме этого белка происходит частичное связывание и других сывороточных белков: БСА, α -ла и капа-казеина. Эту методику выделения из молочной сыворотки β -лг отличает простота использования и возможность регенерации гранулированной формы хитозана без использования дорогостоящего центрифужного оборудования.

Использовании криогеля в качестве сорбента для выделения β -лг из молочной сыворотки методом колоночной хроматографии позволил вести хроматографический процесс с высокой скоростью. При этом сорбент проявлял высокую селективность и большую емкость по белку.

Выводы

В растворе сывороточных белков хитозан связывает β -лактоглобулин и другие белки, образуя при этом нерастворимый комплекс. Установлено, что максимальное количество β -лактоглобулина извлекается из 1% раствора белков молочной сыворотки при концентрации полисахарида 0,5 мг/мл. С увеличением молекулярной массы хитозана возрастает количество связанного белка, что, вероятно, связано с ростом числа сайтов связывания на поверхности полисахарида. Показано, что основной вклад в процесс формирования нерастворимого комплекса хитозан-белки вносят силы электростатического взаимодействия. Это подтверждается тем, что наиболее эффективно процесс связывания β -лактоглобулина хитозаном происходит в условиях, когда суммарный заряд белка отрицательный, а хитозан находится в протонированной форме. Кроме того, высокая ионная сила среды препятствует образованию нерастворимого комплекса, полностью подавляя протекание данного процесса при концентрации NaCl равной 0,2 М. Аналогичным образом на процесс комплексообразования влияют ионы Ca^{2+} , содержащиеся в нативной сыворотке.

Применение различных форм хитозана: гелевой, гранулированной и криогелей при переработке молочной сыворотки дает возможность выделить из нее до 95% белка.

Таким образом, использование хитозана как селективного сорбента белков молочной сыворотки при переработке сточных вод предприятий молочной промышленности позволяет выделять белки без больших временных затрат и применения специального оборудования. Полученный белок, после удаления хитозана, может быть использован как в индивидуальном виде, так и в качестве добавки, повышающей биологическую ценность пищевых продуктов. При этом сам хитозан после регенерации может быть вновь использован в реакции.

Литература

1. И.Г. Лернер. Использование отходов молочной промышленности. М., 1964. С.3 - 16.
2. Промышленная переработка вторичного молочного сырья / А.Г. Храмцов, К.К. Полянский, С.В. Василисин, П.Г. Нестеренко. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1986. - с.8 - 15.
3. Богатова О.В., Догарева Н.Г. Химия и физика молока: учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2004. 137 с.
4. Madureira A. R., Pereira C. I., Gomes A.M.P., Pintado M. E., Malcata F.X. Bovine whey proteins – Overview on their main biological properties // Food Res. Int. 2007. V. 40. P. 1197–1211.
5. Головач Т.Н., Курченко В.П. Аллергенность белков молока и пути ее снижения // Труд. Белорусск. гос. ун-та. Сер.: Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем, 2010. – Т. 5, Ч. 1, С. 9–55.
6. Бакулин А.В., Гавриленко Н.В., Червяковский Е.М., Курченко В.П., Варламов В.П. Использование хитозана для выделения β -лактоглобулина из смеси белков молочной сыворотки // Биотехнология, 2011, – №1, С. 34–41.
7. Никоноров В.В., Иванов Р.В., Кильдеева Н.Р., Булатникова Л.Н., Лозинский В.И. Синтез и свойства криогелей хитозана, сшитого глутаровым альдегидом // Высокомолекулярные соединения. Сер.: А, 2010. – Т. 52, № 8, С. 1436–1443.

ОСОБЕННОСТИ ПОДГОТОВКИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ ГАЛЬВАНИЧЕСКИХ ШЛАМОВ ДЛЯ ДАЛЬНЕЙШЕЙ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЙ ПЕРЕРАБОТКИ

FEATURES OF PREPARATION OF COPPER-CONTAINING GALVANIC SLUDGE FOR FURTHER METALLURGICAL PROCESSING

А.С. Панасюгин, С.В. Григорьев, Д.П. Михалап, З.Н. Чипурко

Белорусский национальный технический университет, п-т Независимости, 65, 220013, г.

Минск, Беларусь, niilogaz@tut.by

Характерной чертой гальванического производства является вовлечение в технологический процесс значительного количества цветных металлов. Часть используемых цветных металлов переходит в отходы (гальваношламы), в большинстве случаев находящиеся в жидком агрегатном состоянии. В настоящее время в Беларуси у значительной части предприятий, имеющих гальванические производства малоэффективные очистные сооружения, и промышленные стоки утилизируются без надлежащего соблюдения экологических требований или остаются на территории предприятий в накопителях. Хранящиеся гальваношламы являются потенциальными источниками экологических катастроф для тех территориальных комплексов, где они расположены.

Состав шламов зависит от многих условий. На форму соединений значительное влияние оказывают используемые реагенты и кислотность среды, в которой проходила реакция осаждения гальванических шламов, температура и концентрация составляющих. Химический состав веществ, получаемых в результате осаждения, влияет на дальнейший способ утилизации гальваношламов. Это обусловлено тем, что шламы гальванических производств представляют собой лабильные системы, где тяжелые металлы в идеальном случае находятся в виде оводненных аммиакатов или полигидроксокомплексов.

Количество упоминающихся в литературе гидроксокомплексов для меди -11 [1,2]. В реальных объектах, содержащих одновременно несколько металлов-комплексобразователей, количество соединений данного типа более многообразно. Данные системы, с точки зрения экологии, опасны тем, что при любом, даже незначительном смещении pH в более кислую область, конденсированные формы легко переходят в растворимые соединения. В результате этого возрастает их подвижность и вероятность потери огромного количества цветных металлов, необходимых промышленности, а окружающая природная среда загрязняется высокотоксичными металлами, такими как хром, медь, железо, кобальт, никель, свинец, кадмий, цинк, олово.

Как показали анализы химического состава, гальваношламы ряда производств имеют достаточно высокое содержание меди. В этой связи встал вопрос определения пригодности гальваношламов для дальнейшей переработки с целью получения лигатур для нужд литейного производства Беларуси.

Известно, что для наиболее нагруженных машиностроительных деталей из железоуглеродистых сплавов основным методом повышения их эксплуатационной надежности является легирование цветными металлами, такими как медь. Наличие меди тормозит процесс сфероидизации графита, повышает прочность и износостойкость. В целом комплексное легирование медью способствующее повышению прочности и твердости отливки [3-5].

Как с точки зрения содержания целевого продукта (соединений меди), так и с точки зрения перспектив последующей переработки оказался шлам, образовавшийся после солянокислого травления печатных плат на основе фольгированного медью стеклотекстолита с последующим осаждением известковым молоком.

Как отмечалось выше, химический состав может оказывать сильное влияние на способы переработки гальванических шламов с целью последующего применения для нужд

металлургии. В проведения исследований было установлено, что ряд материалов на стадии сушки полученные субпродукты активно адсорбировали атмосферную влагу, увеличивая массу до 15%. Эффект сохранялся для образцов, прокаленный при всех технически возможных температурах - 300, 500, 700, 900 °С и не зависел от времени прокаливания. Поскольку ввод в высокотемпературную зону плавильной печи столь обводненного продукта чреват значительным парообразованием и взрывом, были предприняты шаги к устранению этого негативного явления.

В ходе предварительных исследований было установлено, что вышеуказанными негативными свойствами обладают в первую очередь шламы, образующиеся при осаждении известковым молоком сточных вод производства печатных плат с использованием соляной кислоты в качестве реакционной среды.

Для выяснения причин столь бурного влагопоглощения были проведены работы по определению удельной поверхности, химического и фазового состава.

Удельную поверхность ($S_{уд}$) определяли по низкотемпературной сорбции азота на экспресс - анализаторе «Micromeritics 2200», расчеты значений вели по методу БЭТ (Брунауэра -Эмметта -Теллора).

Фазовый состав определяли методом рентгенофазового анализа на дифрактометре "Simens 5000" с использованием медного катода при скорости сканирования 0,5 градуса в минуту.

Для определения химического состава гальвано-шлама был использован микроанализатор Inca Energy 350 (Oxford Instruments, Англия), сканирующего электронного микроскопа Vega LMV (Tescan, Чехия). Химический состав определяли по стандартной программе «Point and ID». Образец для исследования предварительно прессовался в таблетку диаметром 10 мм и высотой 2-3 мм на гидравлическом прессе при давлении 4,5 т/см . Анализировались участки поверхности образца размером 3,5х3,5 мм². Средние результаты вычислялись по данным измерений трех различных участков.

Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе «Derivatograph-Q 1500 D» при скорости нагрева 10/мин и массой навески образца 600 мг.

Результаты химического анализа (таблица 1) показали наличие в исходных образцах большего количества хлора и кальция.

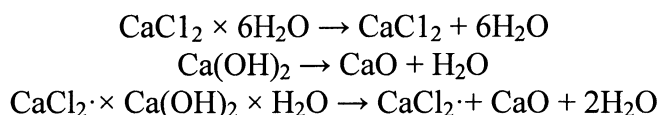
Таблица 1 - Результаты химического анализа

Образец	Элемент, %						
	C	O	Al	Cl	Ca	Fe	Cu
Исходный	4.84	13.7	0.25	46.65	20.8	0.15	13.61
120 °С	5.23	19.27	0.09	26.3	0.09	0.17	23.78
300 °С	3.81	22.63	0.09	17.4	0.21	0.11	22.49
500 °	4.69	17.27	0.09	17.12	0.2	0.25	22.0
700 °С	5.71	18.84	0.17	14.19	0.36	0.35	21.79

В процессе рентгенофазового анализа было выявлено наличие соединений CaCl_2 , $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$.

По данным ДТА эндо-эффект, относящийся к удалению адсорбированной воды, находится в интервале температур 100- 115 °С. Второй эндо- эффект смещен в более высокотемпературную область (290 - 320 °С). Судя по анализам кривой ДТГ, максимальное удаление воды происходит в интервале 290 - 320 °С. Вероятно, причиной этого является дегидротация $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, образующегося при осаждении в результате реакции нейтрализации соляной кислоты гидроксидом кальция ($2\text{HCl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$). Хлорид кальция является одним из известных осушителей, эффект сушки которого обусловлен химическим связыванием воды. При 290-320 °С происходит полное удаление кристаллогидратной воды. При температурах 445 °С и 670 °С происходит разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и $\text{CaCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$ с выделением воды.

Реакции термического разложения выявленных веществ протекают по следующим химическим уравнениям:



Анализ кривой ТГ позволил определить примерное содержание соединений кальция (табл. 2).

Таблица 2 Зависимость потери массы образца от температуры прокаливании

№ п/п	Вещество	Молекулярная масса	Потеря Воды, мг/г	Содержание, мг/г			
				вещество	Ca^{2+}	Cl^-	O^{2-}
1.	$\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	219	70	142.0	25.9	46.0	66.1
2.	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74	17	70.0	37.8	-	30.3
3.	$\text{CaCl}_2 \times \text{Ca}(\text{OH})_2 \times \text{H}_2\text{O}$	203	13	73.3	28.8	25.63	17.3
сумма			100	285,3	92.5	71.63	113.7

Известно, что CaCl_2 как соединение может существовать в достаточно большом температурном интервале. Этот факт вызывает дополнительные расходы, что делает процесс переработки экономически не целесообразным.

С учетом вышеизложенного был предложен ряд изменений, касающийся технологии осаждения. На первом этапе осаждение проводится при pH раствора 8,5-9,0, на втором полученный осадок подвергается промывке водой при pH 10,0-11,0.

Проведенные сорбционные измерения образцов обработанных по предложенному методу показал, что удельная поверхность прокаленных при 120-800 °С проходит через максимум после прокаливании при 300 °С, затем до 1,5 м²/г.

При нахождении на открытом воздухе в течение 3-х суток увеличение массы образцов составило не более 1,2%, что обусловлено особенностью пористой структурой смеси оксидов и имеет физическую природу, т.е не обусловлена химическим связыванием воды.

Литература

1. Смирнов Д.Н., Генкин В.Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М.: Металлургия, 1980.
2. Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. Л.: Химия, 1977.
3. Леках С.Н. Ресурсосберегающие технологии получения высококачественных чугунов для машиностроительных отливок. Мн., 1991.
4. Леках С.Н. Технология получения железоуглеродистых сплавов с использованием отходов производств // Литейное пр-во. 1993. № 5. С. 16–17.
5. Уткин Н.И. // Производство цветных металлов. М. "Интермет Инжиниринг", 2000.

РЕГЕНЕРАЦИЯ ЦИНКА ИЗ ОТРАБОТАННОГО ЦИНКАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

REGENERATION OF ZINC WASTE FROM ZINCATE ELECTROLYTE

Е.М. Мороз, А.А. Черник, И.М. Жарский

УО «Белорусский государственный технологический университет», e-mail:

moroz.elena@tut.by

Процесс цинкования занимает первое место по объемам производства среди гальванических покрытий в РБ, что приводит к образованию значительных объемов отработанных электролитов, содержащих ионы металла. Ввиду этого представляют интерес такие методы утилизации отработанных растворов, которые позволили бы обеспечить максимальную рекуперацию цинка. На предприятиях для решения этой задачи в основном применяют реагентный метод, что приводит к образованию большого количества гальванических шламов. Кроме того, реагентный метод дает в качестве конечного продукта соединения металла, а не металлический цинк, пригодный для реализации. Наиболее эффективным способом восстановления цинка из отработанных растворов является электролиз. Переработка отработанных электролитов электрохимическим методом позволяет получать цинк в виде металла и не создает вторичного загрязнения отработанных растворов.

В работе исследовалась возможность применения электролиза для извлечения цинка из отработанного цинкатного электролита, применяемого на ОАО «МАЗ», следующего состава, г/л: ZnO – 8 – 12, NaOH – 90 – 120, блескообразователь А1-ДМ – 10 – 12.

Для подбора материала электродов проводили поляризационные измерения. В качестве материала катода исследовали графит, сталь, титановую сетку, электрохимически осажденный никель и электрохимически осажденный цинк. В качестве материала анода – графит, сталь и никель, осажденный из низкотемпературного электролита никелирования. Результаты катодных поляризационных кривых показали, что минимальная поляризация наблюдается на электроде из титановой сетки. Наименьшая анодная поляризация наблюдается на никеле. По данным катодных поляризационных измерений установлено, что наиболее подходящей плотностью тока для извлечения Zn^{2+} следует считать плотность тока до $2,0 \text{ А/дм}^2$, выше этой плотности тока происходит интенсивное выделение водорода, что приводит к уменьшению выхода по току металла.

Согласно проведенным исследованиям, извлечение цинка из отработанного щелочного электролита цинкования проводили прямым электролизом со следующими парами электродов (табл. 1):

Таблица 1 – Пары электродов, используемые для проведения ряда электролизмов

Материал катода	Материал анода
Ti сетка	Сталь
Ni пенометалл	Сталь
Сталь	Сталь
Ti сетка	Электрохимически осажденный никель
Ni пенометалл	Электрохимически осажденный никель

При выборе материалов электродов учитывали следующие факторы: устойчивость и поведение данного материала в щелочной среде, минимальное напряжение на электролизере, механическую прочность и стоимость материала.

Проработку электролита осуществляли циклами в гальваностатическом режиме при комнатной температуре. Время проработки рассчитывали для осаждения 1 г металла. Процесс вели при постепенном снижении плотности тока с $2,0$ до $0,6 \text{ А/дм}^2$. Извлечение цинка осуществляли в динамическом режиме при использовании катода из Ti сетки и Ni пенометалла. Во время электролиза измеряли напряжение на ванне, по окончании каждой

проработки рассчитывали выход по току и степень извлечения цинка, количество пропущенного электричества, контролировали значение pH. Остаточную концентрацию ионов металла в исследуемом растворе определяли гравиметрическим и титриметрическим методами. Результаты исследований представлены в табл. 2.

Таблица 2 – Сравнительная характеристика показателей эксперимента

Показатель	Ti сетка/ Сталь	Ni пенометалл/ Сталь	Сталь/ Сталь	Ti сетка/ ЭХ никель	Ni пенометалл/ ЭХ никель
$C_0(\text{Zn}^{2+})$, г/л	10,08	10,08	10,08	10,08	10,08
$C_k(\text{Zn}^{2+})$, г/л	0,12	0,16	0,43	0,41	0,23
$\tau_{\text{эл-за}}$, ч	18,6	13	15,12	17	11
$V_{\text{тср}}(\text{Zn}^{2+})$, %	25,56	39,61	18,14	42,57	29,87
$S_{\text{ср}}(\text{Zn}^{2+})$, %	43,98	50,49	34,61	35,4	41,56
$U_{\text{ср}}$, В	3,04	2,56	3,14	2,43	3,14
Q , А·ч	1,81	1,13	1,75	1,10	1,43
W , Вт·ч/г	25,61	33,27	30,75	11,44	28,48

В работе установлено, что применение прямого электролиза при постепенном снижении плотности тока позволяет эффективно извлекать цинк из отработанного электролита щелочного цинкования. В качестве материала катода целесообразно использовать электрод с развитой поверхностью, в частности никелевый пенометалл. На этом материале цинк восстанавливается с высокой скоростью и высоким выходом по току, низким напряжением на ячейке, минимальными энергозатратами.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ОТХОДОВ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ИЗДЕЛИЙ СТРОИТЕЛЬНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

TECHNOLOGICAL TRENDS OF RESOURCE SAVING IN THE OBTAINING OF CERAMIC TILES FOR INTERIOR WALL FACING

Левицкий И. А., Павлюкевич Ю. Г., Кичкайло О. В.

УО «Белорусский государственный технологический университет»

e-mail: keramika@bstu.unibel.by

В производстве строительной керамики вторичные материалы и энергетические ресурсы играют большую роль: позволяют экономить традиционные виды сырья, выступают в роли добавок, улучшающих качество готовых изделий, снижают энергозатраты для производства продукции, ее себестоимость, и что особенно важно, затрагивают экологические аспекты природопользования. В свете этого, именно развитие ресурсосберегающих технологий в производстве строительной керамики является весьма актуальным.

Не менее важным является то, что использование таких материалов решает проблему утилизации продуктов, загрязняющих окружающую среду. Гальванические отходы металлургической промышленности являются многотоннажным продуктом, негативно влияющим на экологическую обстановку, хотя могут быть без какой-либо дополнительной обработки с успехом использованы в производстве строительной керамики.

Вместе с тем, указанные отходы содержат компоненты, позволяющие корректировать технологические свойства керамических масс, цветовые и физико-химические характеристики готовых изделий благодаря интенсификации процессов спекания и фазообразования.

В связи с этим задачей настоящего исследования является разработка технологии утилизации промышленных отходов – осадков сточных вод гальванических производств. Основными направлениями утилизации шламов гальванического производства являются технологии изготовления лицевого кирпича и архитектурно-строительной керамики; пористых заполнителей; керамической плитки для облицовки стен.

На основании анализа объемов образующихся осадков сточных вод, изучения их химического состава и токсикологических характеристик выбраны осадки следующих предприятий Беларуси: РУП «Гомельский станкостроительный завод им. Кирова» (далее ГСЗ), Гомельское ОАО «Ратон» (Ратон), РУП «Минский тракторный завод» (МТЗ), РУП «Гомельский завод литья и нормалей» (ГЗЛиН), РУП «Белорусский металлургический завод» (БМЗ) и ЗАО «Атлант» (Атлант).

Указанные осадки образуются при очистке сточных вод гальванических цехов методами электрокоагуляции, нейтрализации в электролизере с железными электродами, реагентной очистки с использованием ферроферригидрозоля, нейтрализации стоков известковым молоком. В соответствии с проведенными токсикологическими исследованиями все перечисленные осадки сточных вод отнесены к 4 классу опасности, за исключением отходов ЗАО «Атлант», которые принадлежат к 3 классу.

Все исследуемые отходы являются полидисперсными материалами с различным содержанием частиц и их агломератов размером от 0,2 до 60 мкм в зависимости от метода очистки сточных вод и получения осадков.

Анализ химического состава осадков сточных вод гальванических производств позволил классифицировать их по содержанию основного компонента на следующие группы:

- с высоким содержанием оксидов железа (46–68 %¹): осадки МТЗ, ГСЗ, Ратон;
- кальцийжелезосодержащий (22–37 % CaO; 22–25 % Fe₂O₃): осадки ГЗЛиН;
- кальцийжелезофосфорсодержащие (22–39 % CaO; 13–30 % Fe₂O₃; 11–28 % P₂O₅): осадки Атлант и БМЗ.

На основании природы реакций, положенных в основу очистки сточных вод промышленных предприятий, а также исследованного химического состава можно предположить, что отходы представляют собой смесь оксигидратов и гидроксидов металлов, главным образом, железа. Очевидно, что преобладание гидроксида железа в составе дисперсной фазы осадков будет определять их физико-технические свойства, хотя, судя по химическому и элементному составам осадков, системы многокомпонентны и будет иметь место фактор взаимовлияния. Учитывая также присутствие в железосодержащих осадках примесей ионов химических элементов, предполагается, что образующиеся оксигидраты и гидроксиды железа выступают в качестве сорбитов по отношению к другим ионам.

Для получения керамического кирпича, а также архитектурно-строительной керамики использовалось комбинирование глинистого сырья месторождений «Заполье», «Городное» (Республика Беларусь), «Новорайское» (Украина), отличающегося как по химическому и минеральному составу, так и по технологическим свойствам. Общее содержание глинистой составляющей масс находилось в пределах 70–95 %. В качестве компонента масс, обеспечивающего получение объемно окрашенных изделий с улучшенными физико-техническими характеристиками, применялся индивидуально каждый из рассмотренных выше осадков, содержание которого варьировалось от 5 до 50 %. Опытные образцы керамического кирпича изготавливались методом полусухого прессования, а архитектурно-строительной керамики – методом пластического формования и последующим обжигом в электрической печи в температурном интервале (950–1100)±10 °С.

Анализ результатов проведенных исследований позволил сделать вывод о возможности использования осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности при производстве экологически безопасных строительных материалов. Так, использование в качестве компонента керамической массы 15–25 % осадков сточных вод гальванических производств с высоким содержанием оксидов железа (осадки МТЗ, ГСЗ и Ратон) наряду с глинистой составляющей позволяют получать объемно окрашенную архитектурно-строительную керамику и кирпич насыщенных красно-коричневых и шоколадных тонов с высоким уровнем физико-технических свойств. Водопоглощение образцов составляет 13,8–14,9 %, механическая прочность при сжатии – 28,1–33,9 МПа, морозостойкость – более 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания. Керамические массы, содержащие до 25 % осадков Атлант, ГЗЛиН и до 15 % осадков МТЗ, ГСЗ и Ратон, могут рекомендоваться для производства керамического кирпича и камней. При этом изделия характеризуются следующими показателями свойств: водопоглощение 17,8–20,9 %, механическая прочность при сжатии 25,1–25,5 МПа, морозостойкость 50 циклов.

Осадки сточных вод гальванических производств, характеризующиеся высоким содержанием оксидов железа, соответствуют требованиям, предъявляемым к керамзитовому сырью, и использовались в качестве корректирующих добавок для регулирования вспучиваемости глин при производстве керамзитового гравия.

При получении керамзитового гравия использовалось легкоплавкое глинистое сырье белорусских месторождений: «Кустиха», являющееся основной сырьевой базой Петриковского керамзитового завода ОАО «Гомельский ДСК» и «Лукомль» – ОАО «Новолукомльский завод керамзитового гравия». В качестве корректирующей добавки применялись осадки сточных вод гальванических производств БМЗ и МТЗ в количестве 5–15 % с шагом 1 %.

¹ - здесь и далее по тексту приведено массовое содержание

Исследования показали, что введение гальванических осадков сточных вод в состав сырьевой смеси в исследованных пределах содержания при получении керамзитового гравия приводит к росту пористости образцов и снижению плотности, что является весьма актуальным в производстве искусственных пористых заполнителей. Наиболее плотная структура отвечает образцам, содержащим указанные выше отходы в количестве 5 %. В таких образцах пористость развивается на границах глинистых частиц, где, по всей вероятности, концентрация оксидов железа, вводимых осадками сточных вод, наибольшая. При введении отходов в количестве от 10 до 15 % характер пористости меняется. Поры более равномерно распределены по объему материала, появляются крупные пустоты размером до 1–2 мм. Однако при этом осадки сточных вод при их содержании более 10 % уменьшают интервал вспучивания сырьевой смеси, что может отрицательно сказаться на проведении процесса обжига в заводских условиях.

В результате оценки комплекса физико-химических и технологических свойств образцов определено оптимальное количество вводимых отходов: 8–10 % осадков БМЗ, 7–8 % осадков МТЗ для составов на основе глины «Кустиха» и 7–8 %, 6–7 % осадков соответственно для составов на основе глины «Лукомль». Интервал вспучивания для исследованных сырьевых смесей составил 1130–1160 °С.

Керамзитовый гравий оптимальных составов является экологически безопасным и характеризуется потерей массы после 20 циклов попеременного замораживания и оттаивания – 0,83 %, сопротивлением раздавливанию – 3,9 Н/мм², насыпной плотностью 515–560 кг/м³, содержанием водорастворимых сернистых и сернокислых соединений – не более 0,2 %, интервалом вспучивания сырьевой смеси – 1130–1160 °С.

Исследование возможного неблагоприятного влияния ионов тяжелых металлов, содержащихся в осадках сточных вод гальванических производств, на окружающую среду и экологическую безопасность продукции показало, что в водных вытяжках образцов керамического кирпича и керамзита их количество полностью удовлетворяет требованиям, предъявляемым Министерством здравоохранения Республики Беларусь по содержанию химических элементов в почве и воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

В качестве основного сырья при исследовании и разработке составов керамических масс для изготовления плитки для внутренней облицовки стен выбраны материалы, применяемые на ОАО «Керамин»: глина месторождения «Гайдуковка», глина марки Курдюм-3, каолин Жежелевского месторождения марки КЗ-1, песок кварцевый марки ВС-050-1, гранитоидные отсеvy Микашевичского месторождения, доломит. В качестве корректирующих добавок использовались осадки сточных вод гальванических производств Атлант и МТЗ в количестве 1,5–6,0 % с шагом 1,5 %. При этом осадок Атлант вводился в массы вместо доломита, а отходы МТЗ – сверх 100 %.

Достигаемый уровень свойств керамической плитки для внутренней облицовки стен при введении в состав масс указанных осадков сточных вод в количестве 1,5–6,0 % и температуре обжига 1100±10 °С характеризуется усадкой – 0,7–0,9 %, водопоглощением – 14,4–16,9 %, кажущейся плотностью – 1880–2020 кг/м³, открытой пористостью – 29,1–31,7 %, механической прочностью при изгибе – 15,7–20,1 МПа, термический коэффициент линейного расширения – $(7,41–7,63) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Качественный фазовый состав обожженных изделий представлен в основном кварцем ($\alpha\text{-SiO}_2$), анортитом ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), гематитом ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), клиноэнстатитом ($\text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$) и гиперстеном ($(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$).

Однако следует отметить, что применение в производстве керамической плитки отходов, получаемых путем реагентной очисткой сточных вод (МТЗ), приводит к нарушению реологических свойств шликеров и увеличению их влажности на 10–12%, что затрудняет их использование. Для производства плитки для внутренней облицовки стен рекомендуются отходы, получаемые фильтрацией осадков сточных вод без использования

коагулянтов (Атлант) и не оказывающие существенного влияния на технологические характеристики шликеров (текучесть, загустеваемость, влажность).

Анализ результатов комплексных исследований позволяет сделать вывод о возможности использования осадков сточных вод гальванических производств в керамической промышленности при производстве объемно окрашенного керамического кирпича и архитектурно-строительной керамики, пористых заполнителей, а также керамической облицовочной плитки. Организация рециклинга позволит не только использовать образуемые отходы, но и решить вопросы ресурсосбережения и экологической безопасности.

ПОЛУЧЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ ВАНАДИЯ ИЗ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ ОТХОДОВ

VANADIUM COMPOUNDS RECEIPT FROM VANADIUM CONTAINING WASTES

Е.В. Крышилович, И.И. Курило, И.М. Жарский

Белорусский государственный технологический университет, Минск

helb@yandex.ru

Как известно, промышленные отходы химических производств, как правило, обогащены отдельными элементами по сравнению с усредненным содержанием этих элементов в земной коре в большей степени. Поэтому вовлечение в хозяйственный оборот в качестве вторичного сырья отходов производства и потребления обеспечивает эффективное решение задач ресурсосбережения и охраны окружающей среды. Это касается, в первую очередь, невозобновляемого минерального сырья, в том числе, промышленных отходов, содержащих цветные и редкоземельные металлы. В некоторых случаях переработка отходов с целью выделения ценных компонентов значительно продуктивнее, чем добыча их из руд.

К таким ценным компонентам относятся соединения ванадия, содержание которого в земной коре незначительно и оценивается в 0,02%. Главным источником ванадия являются железные руды, в которых содержание ванадия колеблется от 0,1 до 0,2%. Хотя запасы ванадия в мире достаточно высоки, он относится к редким металлам. Это объясняется отсутствием рудных месторождений, содержащих более 1–2% ванадия и обеспечивающих рентабельность его добычи.

Среди источников вторичного ванадиевого сырья важное место занимают твердые отходы сжигания мазутов на энергетических установках ТЭС, а также отработанные ванадиевые катализаторы (ОВК) сернокислотного производства. Содержание оксида ванадия (V) в отходах ТЭС в среднем составляет 5–15%, а в отработанных катализаторах 5–10%. Для этого вида отходов не требуются затраты на добычу и обогащение, что необходимо при переработке минерального сырья. Затраты на переработку ОВК и выделение содержащихся в них ванадийсодержащих компонентов в 2–3 раза меньше затрат на их добычу, обогащение минерального сырья и его последующую переработку. Расход топлива на переработку снижается на 10–40%, а удельные капиталовложения – на 30–50%. В целом это огромный резерв повышения эффективности добычи ценного сырья. Кроме того, использование традиционных технологий добычи и переработки рудного сырья приводит к образованию огромных объемов вторичных ресурсов и отходов производства, являющихся техногенными загрязнителями окружающей среды соединениями ванадия. Ванадийсодержащие вещества токсичны: токсическая доза для человека составляет 0,25 мг, летальная – 2–4 мг, для V_2O_5 предельно допустимая концентрация в воздухе – 0,1–0,5 мг/м³. Соединения ванадия могут поражать органы дыхания, пищеварения, систему кровообращения и нервную систему, а также вызывать воспалительные и аллергические заболевания кожи.

На ряде предприятий Республики Беларусь, занимающихся производством серной кислоты, широко используются ванадиевые катализаторы (ВК) типа сульфованадата на силикагеле. Срок службы катализаторов составляет 1–2 года на верхних полках контактного аппарата и 4–5 лет – на нижних полках. Общее потребление катализатора на одном предприятии Республики Беларусь составляет 100 тонн в год.

Существующие в настоящее время различные физико-химические методы переработки ОВК условно можно разделить на пирометаллургические и гидрометаллургические. К проблемам пирометаллургических методов следует отнести необходимость использования высоких температур и давлений, сложность аппаратного оформления, однократное использование крайне агрессивных реагентов-окислителей (например, Cl_2), выброс в атмосферу значительных количеств токсичных обжиговых газов.

Более перспективными являются гидрометаллургические методы, сущность которых состоит в обработке дезактивированной контактной массы водными растворами кислот, щелочей, солей с последующей обработкой растворов выщелачивания различными химическими и физико-химическими методами с целью выделения основных компонентов ОВК или получения сырья для синтеза ВК. Применение гидрометаллургических методов позволяет предотвратить образование токсичных газообразных веществ, использовать доступные, экологически безопасные рабочие растворы, организовать многократный цикл использования рабочих растворов.

Усредненный состав ОВК, образующихся на ОАО «Гродно-Азот», установленный на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-5610 LV, оснащенный системой элементного анализа EDX JED-2201, в пересчете на оксиды выражается следующим образом (масс.%): SiO_2 – 40,43; SO_3 – 25,47; K_2O – 10,95; V_2O_5 – 7,49; Na_2O – 2,71; FeO – 0,74; ZnO – 0,68; Al_2O_3 – 0,64; CuO – 0,41; CaO – 0,17; остальное – соединения углерода.

Как показали проведенные исследования, в составе ОВК в значительных количествах присутствует сера и кислород, и, вследствие этого, металлы, входящие в состав катализатора (K, Al, Ca, Fe, Cu, Zn), находятся в основном в виде сульфатов и полисульфатов, хорошо растворимых в воде. V_2O_5 может входить в состав ОВК как в чистом виде, так и в виде ванадатов перечисленных металлов. Частично восстановленный V_2O_5 также может находиться в виде сульфата ванадила VOSO_4 . Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что состав ОВК представлен главным образом нерастворимыми и плохо растворимыми соединениями (SiO_2 , V_2O_5). Наличие V_2O_5 , кислотного оксида в составе ОВК обуславливает кислую среду при их растворении в воде, то с точки зрения экономики более целесообразно использовать не щелочное, а кислотное выщелачивание ОВК.

Проведенные ранее исследования [1] позволили предложить следующую схему переработки ОВК: 1) измельчение ОВК; 2) растворение ОВК в воде при Т:Ж = 1:5; 3) восстановительное выщелачивание при Т:Ж = 1:5; 4) отделение твердого остатка после выщелачивания; 5) термогидролитическое выделение соединений ванадия (V) из растворов с предварительным окислением соединений ванадия до степени окисления +5; 6) отделение V_2O_5 от раствора.

Для оптимизации данной схемы переработки был проведен ряд исследований.

Растворы, полученные после выщелачивания ванадийсодержащего сырья, в зависимости от способа выделения одновременно могут содержать различные соединения ванадия (2+, 3+, 4+, 5+). Для извлечения ванадия из растворов в виде товарного продукта – пентаоксида ванадия или солей ванадия – необходимо обеспечить окисление ванадия до V^{5+} . Далее выделение пентаоксида ванадия из растворов осуществляется достаточно полно при кипячении его насыщенных растворов. Окисление различных валентных форм ванадия до +5 осуществляется достаточно просто. Основной проблемой при выделении пентаоксида ванадия из ОВК является его полное выделение из композиции катализатора, что затруднено из-за ограниченной растворимости V_2O_5 .

Экспериментальные исследования показали, что на растворимость V_2O_5 в значительной мере влияет кислотность среды. Максимальная растворимость V_2O_5 достигается в сильноокислой среде ($\text{pH} < 1$) и составляет 5,8 г/дм³. Для подкисления использовали серную кислоту, введение которой в растворы выщелачивания существенно не влияет на их ионный состав и приводит к образованию сульфатов ванадила (VOSO_4), более растворимых в водных растворах, чем V_2O_5 . Растворимость ОВК за счет этого также увеличивается и составляет 53–54% (масс.) вместо 35–37,5% (масс.) при растворении в воде.

Установлено, что дисперсность ОВК в значительной мере влияет на степень выделения соединений ванадия из них [1]. Поэтому в схему переработки введена ультразвуковая обработка растворов первичного выщелачивания. Дисперсность частиц растворов выщелачивания после обработки ультразвуком увеличивается и составляет 50–250 нм по сравнению с 1000–1500 нм для образцов, измельченных на шаровой мельнице. Наложение ультразвукового поля способствует увеличению скорости растворения ОВК более чем в 40 раз по сравнению с необработанными

ультразвуком образцами, общая потеря массы ОВК увеличивается с 35–37,5% (масс.) до 58–60% (масс.), степень извлечения ванадийсодержащих соединений увеличивается до 90% (масс.).

Поскольку перевод ванадия в другие, более растворимые валентные формы (степень окисления ванадия <5) приводит к интенсификации процесса выщелачивания, то с этой целью проводилось изучение дополнительного восстановительного (вторичного) выщелачивания соединений ванадия из ОВК с использованием различных восстановителей: щавелевой кислоты, тиосульфата и сульфита натрия, серы, диоксида серы и сульфата гидразония.

Использование различных восстановителей в процессе вторичного выщелачивания приводит к разной степени выделения соединений ванадия из ОВК.

Установлено, что при введении в растворы выщелачивания V_2O_5 из ОВК солей гидразония наблюдается процесс активного окисления ионов $N_2H_5^+$, сопровождающийся выделением газообразного азота. Растворы приобретают ярко-голубое окрашивание, что характерно для соединений ванадия (IV). Использование сульфата гидразония в качестве восстановителя в растворах выщелачивания позволяет достичь наиболее высокой степени выделения соединений ванадия из ОВК по сравнению с другими восстановителями. Однако из-за высокой токсичности гидразина и его соединений не рекомендуется их использование в промышленных масштабах.

Более предпочтительным восстановителем в процессе переработки ОВК является сульфит натрия. Оптимальным для восстановления является содержание SO_3^{2-} в растворе в количестве 0,01 моль/дм³ и время восстановления до 45 минут. Увеличение содержания восстановителя в растворе и продолжительности процесса не приводит к росту растворимости, что объясняется протеканием процессов комплексообразования [2]. Этим же объясняется и уменьшение количества выделенных соединений ванадия при повышении концентрации сульфита натрия и увеличении продолжительности проведения процесса восстановления.

При использовании в качестве восстановителя диоксида серы возможность образования комплексов значительно снижается из-за отсутствия в растворах выщелачивания достаточного количества ионов натрия, поэтому при увеличении времени восстановления и количества восстановителя повышается и степень выделения соединений ванадия.

Таким образом, в результате проведенных исследований предложена следующая схема химической переработки ОВК: 1) измельчение ОВК; 2) растворение ОВК в воде при Т:Ж = 1:5, pH 1,2–1,3 и наложении ультразвукового поля (время обработки 5 мин) [1]; 3) восстановительное выщелачивание при Т:Ж = 1:5 в 0,01 М раствор Na_2SO_3 ; 4) отделение твердого остатка после выщелачивания; 5) термогидролитическое выделение V_2O_5 из растворов (с предварительным окислением соединений ванадия до степени окисления +5); 6) отделение V_2O_5 от раствора. Использование предложенного способа позволяет повысить степень извлечения V_2O_5 до 98% от его исходного содержания в ОВК. Остаточное количество V_2O_5 в твердых остатках ОВК после выщелачивания не превышает 0,28% от общей массы, что позволяет использовать их в различных промышленных производствах без каких-либо экологически неблагоприятных последствий. Кроме того, предложенный способ переработки позволяет решить проблемы ресурсосбережения и импортозамещения в промышленности Республики Беларусь.

Литература

1 Крышилович Е.В., Орехова С.Е., Курило И.И. Оптимизация процессов выделения соединений ванадия из отработанных ванадиевых катализаторов // Вес. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2011. – № 3. – С. 32–36.

2 Миролубов В.Р., Подвальная Н.В., Волков В.Л. Ионный состав сернокислых растворов ванадия (V) и растворимость в них поливанадатов // Журнал неорганической химии – Т. 50. – №1, Москва. – 2005. – С. 111–116.

СТРУКТУРА И МЕТОДЫ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ОБУВНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

POLYMER COMPOSITES BASED ON WASTE OF NATURAL AND SYNTHETIC SHOE MATERIALS

К.С. Матвеев, Е.А. Ковальчук, А.К. Новиков, А.С. Логунова

*Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета»
nil@technopark-vitebsk.by, info@technopark-vitebsk.by*

При разработке технологии рециклинга отходов производства встает вопрос о количественном и качественном составе, образующихся отходов на предприятиях. С целью реализации поставленной задачи, направленной на разработку технологии переработки искусственных и синтетических обувных материалов, был произведен сбор информации о количестве образующихся отходов на предприятиях обувной промышленности.

Типичную структуру отходов образующихся на обувных предприятиях можно представить на примере отходов в ОАО «Труд» (табл. 1) и отходов в ОАО «Лидская обувная фабрика» (табл. 2).

Таблица 1 – Данные о количестве образующихся отходов в ОАО «Труд»

№ п/п	Наименование отходов	Класс опасности	Количество тонн в год
1	Обрезь хромированная спилковая (юфть)	4	40,0
2	Обрезь хромовая	4	1,0
3	Обрезь от кож для низа обуви	н/о	10,0
4	Отходы картона обувного СОП	4	30,0
5	Отходы подошвенной резины	н/о	2,0
6	Отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое	3	7,0
7	Отходы (обрезки х/б материалов)	3	3,0
8	Полиуретан	3	5,0
9	Отходы искусственных кож	3	8,0
	ВСЕГО		106,0

Таблица 2 – Данные о количестве образующихся отходов в ОАО «Лидская обувная фабрика»

№ п/п	Наименование отходов	Класс опасности	Количество тонн в год
1	Отходы полиуретана, пенополиуретана	3	7,5
2	Отходы подошвенной резины	н/о	8,5
3	Отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое (а также отходы эластичного пенополиуретана, искусственной и синтетической кожи)	3	23,0
4	Резиновая крошка	н/о	1,5
5	Отходы подошвенной резины	н/о	8,5
6	Куски и лоскут кожевенные	4	7,0
7	Отходы хромовой кожи	4	31,2
8	Обрезь хромированная спилковая	4	13,4
	ВСЕГО		100,6

На основании представленных данных в табл. 1 установлено, что из всего объема образующихся отходов 37,7 % составляют отходы обрезки хромированной спилковой, отходы картона обувного марки СОП – 28,3 %, обрезь от кож для низа обуви – 9,4 %.

Из данных табл. 2 следует, что наибольший удельный вес составляют отходы хромовой кожи – 31 %, далее следуют отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое (а также отходы эластичного пенополиуретана, искусственной и синтетической кожи) – 22,9 % и на третьем месте по количеству образующихся отходов находится обрезь хромированная спилковая – 13,3 %.

В СООО «ЧЕВЛЯР» из всего объема образующихся отходов 55,5 % составляют отходы хромовой кожи, незагрязненные отходы картона без пропитки и покрытия – 13,8 %, отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 11,5 % и отходы термопластических материалов для задников и подносков – 9,6 %.

На ОАО «Гродненская обувная фабрика» «Неман» на первом месте по количеству образующихся отходов состоят отходы хромовой кожи – 53,9 %, на втором месте резиновая пыль – 11,9 % и на третьем месте отходы картона обувного марки СОП – 11,4 %.

На ЗАО СП «Отико» наибольший удельный вес в общем объеме образующихся отходов составляют отходы хромовой кожи – 67,8 %, на втором месте отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 10,1 % и на третьем месте отходы полиуретана и пенополиуретана – 6,9 %.

На ОАО «Красный Октябрь» на первом месте по количеству образующихся отходов находятся отходы хромовой кожи – 33,6 %, на втором месте прочие незагрязненные отходы картона без пропитки и покрытия – 29,4 % и на третьем месте отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 24,7 %.

На СООО «Белвест» в наибольшем количестве образуются отходы хромовой кожи, которые составляют 44,2 % от общего объема отходов, на втором месте прочие незагрязненные отходы картона, которые составляют 26,7 % и на третьем месте отходы бумаги и картона с пропиткой и покрытием прочие, объем которых составил 8,1 %.

На частном предприятии «Сан-Марко» наибольший удельный вес в общем объеме образующихся на предприятии отходов производства составляет лоскут от кож для верха обуви и подкладки – 43,7 %, затем следуют отходы бумаги и картона с пропиткой и с покрытием – 22,0 % и на третьем месте находятся отходы термопластических материалов для задников – 18,8 %.

Анализ данных по количеству и ассортименту отходов производства, образующихся на предприятиях обувной промышленности, показал, что на первом месте находятся отходы хромовой кожи для верха и подкладки обуви, на втором месте в большинстве случаев находятся отходы картона с полимерной пропиткой и с клеевым покрытием, третье место разделили отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое и отходы полиуретана, а также эластичного пенополиуретана.

Проведенный анализ структуры отходов, образующихся на различных предприятиях, показывает, что реальной переработке подвергаются лишь те отходы, которые отличаются, так называемой, «чистотой» состава. Например, без проблем перерабатываются отходы полимерных материалов (если они не загрязнены другими отходами), отходы натуральных материалов (без полимерных покрытий и пропиток), отходы бумаги и картона. Все остальные материалы практически никак не подвергаются переработке и их стремятся утилизировать на полигонах твердых бытовых отходов (полигон ТКО и ТБО) на основании получения в областных комитетах природных ресурсов и охраны окружающей среды разрешения на их размещение на объектах захоронения.

Однако вывозить отходы искусственных и синтетических материалов на полигоны для захоронения категорически запрещено, поскольку в настоящее время для их производства в основном используется поливинилхлорид (ПВХ) или полиуретан, а по классу опасности опасных отходов практически все отходы полимерных материалов относятся к III классу и вывоз таких отходов на полигон строго регламентирован.

Ужесточение условий хранения и утилизации отходов, содержащих полимерные материалы, ставят обувные предприятия в сложные условия. С одной стороны, для производства конкурентоспособной продукции необходимо расширять ассортимент изделий, имеющих в своем составе синтетические материалы. С другой стороны, эти материалы практически никто не принимает в переработку, а из-за неразлагающихся полимерных компонентов их недопустимо подвергать традиционному захоронению под землей на полигонах твердых бытовых отходов.

Отходы, содержащие искусственные и синтетические компоненты, отличаются особой сложностью утилизации. Объясняется это тем, что большая часть отходов представляет собой смесь полимерных материалов в виде прочного соединения (или перемешивания) с другими видами материалов. Ситуация осложняется еще тем, что расширяющийся ассортимент выпускаемых и применяемых материалов, как раз связан с использованием различных видов пропитанных, дублированных синтетических и искусственных материалов.

Полноценный рециклинг в отношении таких отходов, возможен лишь посредством применения химических методов переработки, осуществляемых при помощи различных растворителей, что позволяет в результате рециклинга получать исходные полимерные компоненты. Но, такого вида производство, эффективно лишь при утилизации больших однообразных партий отходов, которые возможны при применении однотипных по цвету и составу материалов. Самым оптимальным решением проблемы было бы строительство перерабатывающего предприятия, которое утилизировало бы отходы обувного производства. Но и в этом случае вначале было бы необходимо собирать однообразные отходы, чтобы потом перерабатывать однообразную партию. Связано это с большой производительностью перерабатывающих агрегатов, которые обеспечивают экономический эффект процессов рециклинга. К сожалению, в настоящее время экономическое положение не позволяет осуществить строительство подобных перерабатывающих заводов в каждом областном центре Республики Беларусь. А те предприятия, которые занимаются переработкой, сталкиваются с вышеуказанной проблемой при утилизации небольших объемов отходов.

Выходом в данной ситуации может являться внедрение на каждом обувном предприятии термомеханического способа рециклинга отходов, осуществляемого на экструдерах шнекового типа. Преимущества подобного метода заключаются в его универсальности, позволяющей достаточно быстро переходить с переработки одного вида отходов на другой, а также возможность перерабатывать отходы синтетических и искусственных материалов. Суть подобного метода заключается в следующем: отходы производства, если они имеют в своем составе хотя бы один термопластичный компонент, подвергают измельчению на дробилке роторно-ножевого типа; после этого, измельченные отходы засыпают в бункер шнекового экструдера, где термопластичный компонент переходит в вязко-текучее состояние и, перемешиваясь с отходами не термопластичного (или имеющего более высокую температуру плавления) компонента, образуется композиционный материал. Данная технология рециклинга является экологически безопасной, если использовать добавки-реагенты, а полученные по разработанной технологии подошвенные материалы гигиенически безопасны.

Для обеспечения возможности адаптации разработанных технологий термомеханического метода в республиканском инновационном унитарном предприятии «Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета» создан экспериментально-производственный участок по разработке технологий рециклинга отходов. Имеющийся комплект оборудования обеспечивает измельчение любых, в том числе и крупногабаритных, отходов до необходимой степени дисперсности. Экструзионное оборудование различного типа позволяет обеспечить апробацию технологий в условиях мелкосерийного производства. После апробации в условиях, максимально приближенных к условиям предприятия-заказчика технология и, разработанная нормативная документация передается заказчику.

ОБЕЗВОЖИВАНИЕ ОТХОДОВ КОЖЕВЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

DEHYDRATION OF LEATHER INDUSTRY WASTES

Михайловский Ю.И., Новиков А.К.

*Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк
Витебского государственного технологического университета»
nil@technopark-vitebsk.by*

На сегодняшний день одной из основных задач предприятий кожевенного производства, является внедрение рентабельных технологий переработки своих отходов. В случае с недублеными отходами, перспективным направлением является получение белковых добавок в комбикорма, либо самих комбикормов. Так в исходных (влажных) отходах гольевых мездры, обрезы и спилка содержится от 10 до 23 % белка, а в сухом виде содержание белка составляет 50-90%.

Проблемной операцией в процессе переработки отходов кожевенного производства, является их обезвоживание, которые в исходном состоянии имеют до 98% влажности с большим количеством технической жидкости. Для обезвоживания отходов мездрения разработан шнековый дегидратор с диаметром шнека 100 мм, который предназначен для обезвоживания отходов кожевенного производства, предварительно измельченного, разбавленного водой (при необходимости) и обработанного флокулянтom. Дегидратор может также применяться на очистных сооружениях жилых комплексов (хозяйственно-бытовые стоки), бумажных фабрик (мелкие кусочки бумаги, клеевая масса, ПАВ), кондитерских фабрик (смесь ила, жировой массы, какао, сахара, муки).

На рисунках 1, 2 и 3 представлена 3d модель дегидратора с обозначением его основных элементов.

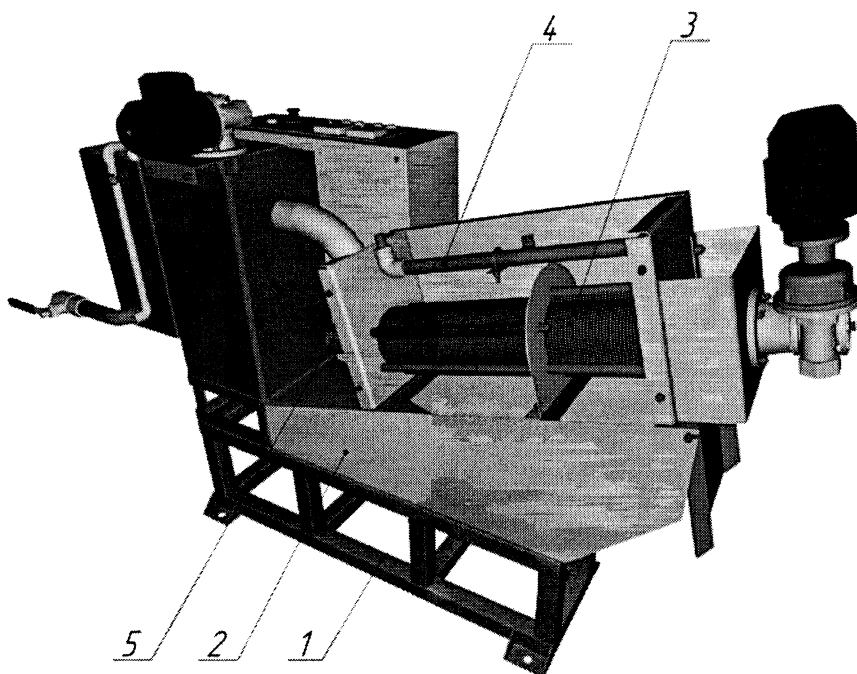


Рисунок 1 – Основные элементы дегидратора

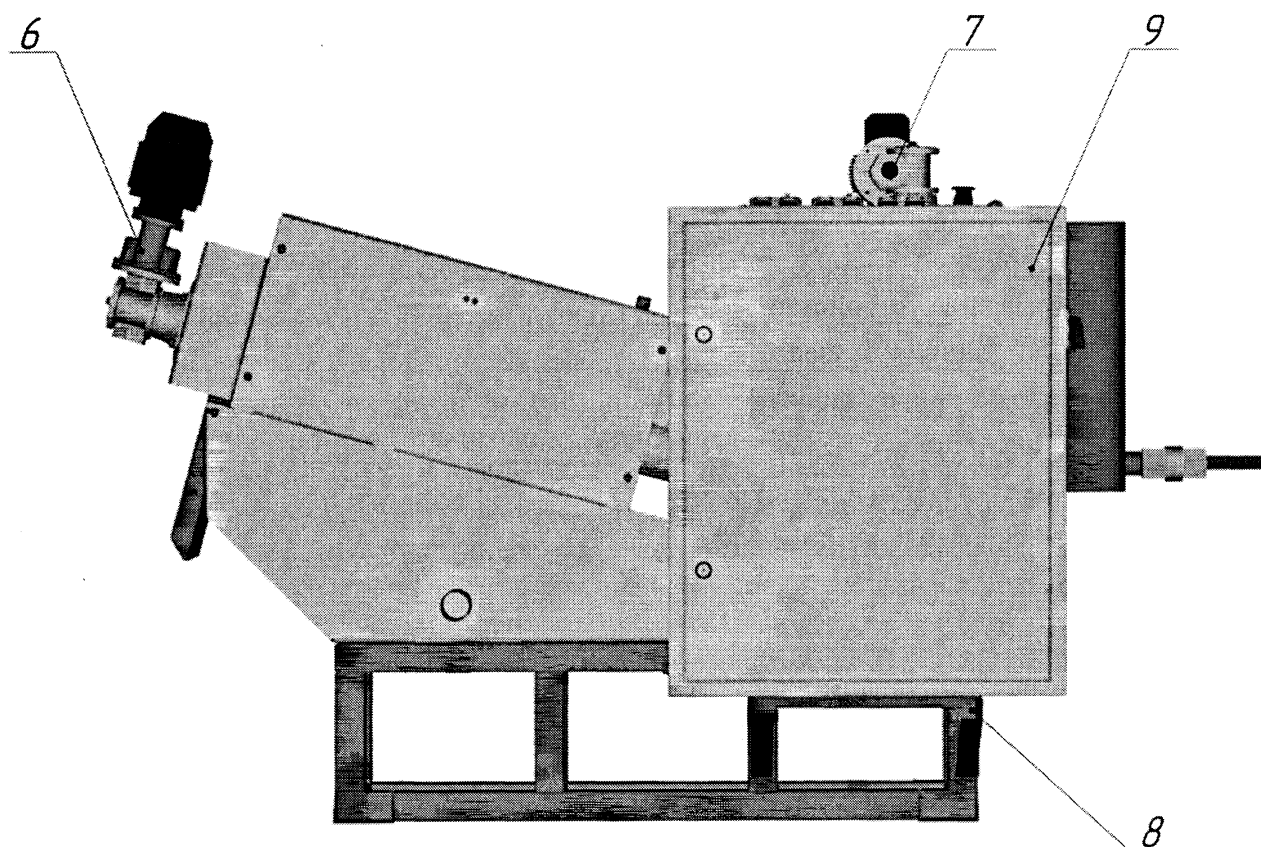


Рисунок 2 – Основные элементы дегидратора

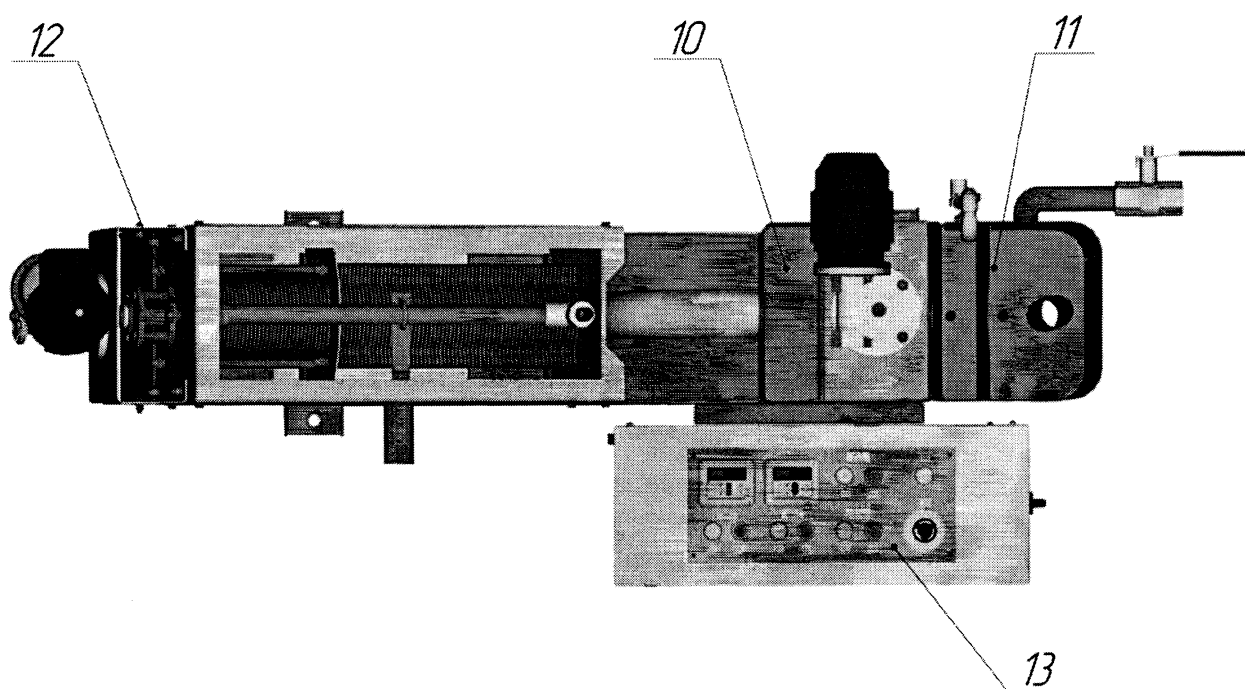


Рисунок 3 – Основные элементы дегидратора

В таблице 1 приведены наименования основных элементов дегидратора.

Таблица 1 – Обозначение элементов

Позиция	Элемент дегидрататора
1	Рама-подставка
2	Корпус
3	Материальный цилиндр
4	Промывное устройство
5	Подшипниковый узел
6	Силовой привод шнека
7	Силовой привод мешалки
8	Рама крепления шкафа управления
9	Шкаф управления
10	Бак флокуляции
11	Бак подачи осадка
12	Прижимное устройство
13	Панель управления

Дегидратор представляет собой установку, состоящую из сварной рамы-подставки 1, на которой закреплен корпус 2, подставка под баки. В свою очередь к корпусу 2 монтируется материальный цилиндр 3 с силовым приводом шнека 6. К подставке под баки приварен точечной сваркой бак флокуляции 10, к которому, приварен бак подачи осадка 11.

На сварную раму-подставку 1, через раму крепления шкафа управления 8, закреплен шкаф управления 9, внутри которого находится пускорегулирующая аппаратура. На верхней стенке шкафа монтируется панель управления 13, на которой установлены кнопки включения и выключения приводов шнека, мешалки, насоса подачи отходов, насоса подачи флокулянта. Также установлены управляющие панели частотных преобразователей шнека и мешалки для регулировки частоты вращения их приводов.

Осадок, после обработки флокулянтном, подается в обезвоживающий барабан, состоящий из шнека, подвижных и неподвижных колец. В процессе обезвоживания фильтрат вытекает из зазоров между кольцами. По направлению шнека ширина зазоров уменьшается от 0,5 мм в зоне сгущения до 0,3 мм в зоне обезвоживания и в конце до 0,15 мм. Шаг витков шнека так же уменьшается, создавая давление в зоне обезвоживания, в то время как объем уменьшается. На конце шнека установлена прижимная пластина, которая позволяет регулировать внутреннее давление в барабане. Такой тип установок предназначен для обезвоживания осадков с концентрацией взвешенных частиц от 2000 мг/л до 35000 мг/л [1].

Технология обезвоживания шнековыми дегидраторами относительно новая, что подтверждается ограниченным предложением на рынке данных устройств. При этом устройство обладает рядом преимуществ по отношению к другим методам – возможность обезвоживания осадка с низкой концентрацией, минимум промывочной воды, простота конструкции и обслуживания, небольшие габариты, высокая энергоэффективность. Особенным конструкторским решением представленного дегидрататора является то, что почти все детали выполняются из листового материала (корпус, витки шнека, баки и др.), что является весьма технологичным и экономически выгодным решением.

Список использованных источников.

1 «Амкон» [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.amcon-dewatering.ru/decisions/> – Дата доступа 22.03.2012.

ПЕРЕРАБОТКА ФОСФОГИПСА НА ПОЛИМИНЕРАЛЬНЫЕ ГИПСОВЫЕ ВЯЖУЩИЕ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОЙ ДЕГИДРАТАЦИИ

М.И. Кузьменков, Н.Г. Стародубенко, А.А. Сакович, О.В. Беланович
*УО «Белорусский государственный технологический университет», РБ, 220050, ул.
e-mail unibel.chitym@tut.by,*

Л.Ю. Москвин
ООО «ИнноТека», moskvin@mail.ru

Гипсовые вяжущие, как известно, по сравнению с другими видами минеральных вяжущих характеризуются значительно меньшими энергетическими затратами на их производство. Однако из-за низкой стоимости энергоносителей в прежние времена этому важному достоинству не придавалось должное внимание. И поэтому многие виды строительных материалов производились на основе портландцемента, энергозатраты на производство которого примерно в 5 раз выше по сравнению со строительным гипсом. В ФРГ производство гипсовых вяжущих составляет 25-27% от общего объема минеральных вяжущих, что позволяет снизить объемы использования портландцемента, производство которого связано с высокими энергозатратами. В России производство гипсовых вяжущих в общем объеме производства минеральных вяжущих составляет около 5 %. Доля гипсовых вяжущих в общем объеме производимых в РБ цемента и извести составляет около 1 %. Принимая во внимание, что энергозатраты производства гипсовых вяжущих ниже, по сравнению с портландцементом, целесообразность расширения их выпуска является очевидной.

Использование природного гипсового камня в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих является на сегодняшний день преобладающим, однако в связи с дефицитом природного гипсового сырья перспективным является вовлечение техногенного отхода – фосфогипса – в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих.

Недостаточные масштабы производства гипсового вяжущего в Республике Беларусь не позволяют наращивать объемы выпуска гипсокартонных листов, которые являются важнейшим видом получаемых из него строительных материалов.

По выпуску гипсокартонных листов РБ выглядит значительно хуже соседних стран. Так, если в среднем по РБ на одного жителя приходится 1 м кв. гипсокартонных листов, то в соседних странах этот показатель в три раза выше.

Фосфогипс - неизбежный крупнотоннажный отход производства экстракционной фосфорной кислоты. В мире ежегодно образуется около 100 млн. т фосфогипса и он практически весь (99 %) направляется в отвалы или сбрасывается в море. В России ежегодно образуется до 11 млн. т. таких отходов. По содержанию основного компонента фосфогипс относится к гипсовому сырью I сорта. Уровень использования фосфогипса в России в прошлые годы достигал около 2,5 млн. т/год.

К настоящему времени разработаны различные способы переработки фосфогипса на гипсовые вяжущие, но если с технологической точки зрения эта проблема решается, то с экономической стороны указанные способы не выдерживают конкуренции по сравнению с традиционными способами получения гипсовых вяжущих из природного гипсового камня.

С нашей точки зрения, прорыв в этой области может быть сделан за счет отказа от термических методов получения гипсовых вяжущих, которые априори являются более энергоемкими.

В отвалах ОАО «Гомельский химический завод», занимающих площадь в 130 га, уже накопилось 20 млн. тонн фосфогипса и в ближайшее время ежегодный их прирост будет составлять порядка 700-750 тыс. тонн.

В этой связи актуальным является на первом этапе сокращение его дальнейшего накопления за счет крупнотоннажной технологии переработки свежего фосфогипса на гипсовые вяжущие и регулятор сроков схватывания в производстве цемента.

Целесообразность использования фосфогипса в качестве сырья для производства гипсовых вяжущих обусловлена тем, что природный гипсовый камень в Республике Беларусь отсутствует, а потребность в нем удовлетворяется за счет импорта.

Себестоимость 1 т гипсового вяжущего, произведенного из фосфогипса, будет ориентировочно в 2 раза ниже выпускаемого на ОАО «Белгипс» из импортного природного гипсового камня.

Кроме этого, для производства гипсового вяжущего будет использоваться местное сырье, и переработка его с помощью эффективного водоотнимающего средства не требует затрат тепловой энергии.

Потребность в природном гипсовом камне для производства гипсовых вяжущих составляет около 105 тыс. тонн в год.

Согласно действующему законодательству, ОАО «Гомельский химический завод» ежегодно платит экологический налог за складирование фосфогипса более 500 тыс. у.е. в год. Кроме того, затраты завода на эксплуатацию природоохранных объектов и выполнение мероприятий по охране окружающей среды ежегодно составляют более 5 млн. 500 тыс. у.е.

На кафедре химической технологии вяжущих материалов Белорусского государственного технологического университета в течение последних лет были проведены поисковые исследования, направленные на разработку технологии переработки фосфогипса на гипсовые вяжущие.

Используя серную кислоту в качестве водоотнимающего средства, разработаны технологические параметры процесса химической дегидратации фосфогипса Гомельского химического завода и Воскресенского НПО «Минудобрения». Установлено, что полученное смешанное гипсовое вяжущее является нормальтвёрдеющим, имеет водопотребность 0,5, коэффициент размягчения 0,37, а по прочностным характеристикам не уступает строительному гипсу марок Г13 – Г 15 и может быть использовано для устройства наливных полов. Технологический процесс характеризуется простотой аппаратного оформления, отсутствием вредных газовых выбросов и твердых отходов.

Для доведения выполненных перспективных поисковых исследований до законченного технического решения научный коллектив приглашает заинтересованные организации к взаимовыгодному сотрудничеству.

PHOSPHORUS GYPSUM PROCESSING INTO POLYMINERAL GYPSUM BINDING MATERIALS BY MEANS OF CHEMICAL DEHYDRATION

M.I. Kuzmenkov, N.G. Starodubenko, A.A. Sakovich, O.V. Belanovich
“Belarusian state technological university”, e-mail unibel.chtvm@tut.by

L.Yu. Moskvina
“InnoTeka”, e-mail moskvina@mail.ru

Gypsum binding materials are characterized by lower energy consumption for their manufacturing in comparison with other types of mineral binders. But there was not much attention paid to this quality in former times because energy sources were cheap enough. That's why most types of building materials were produced on Portland cement base and energy consumption for its production are approximately 5 times higher than those of gypsum cement. In Germany the production of gypsum binding materials comprises 25-27% from total volume of mineral binding materials, this allows to reduce Portland cement volume which is very energy-intensive in production. In Russia, production of gypsum binders comprises 5 % from total volume of binding materials production. Share of gypsum binders comprises 1% from total volume of cement and lime produced in the Republic of Belarus. Considering the fact, that energy consumption for producing of gypsum binders is lower than that of Portland cement, reasonability of expansion of their production is obvious.

The use of natural gypsum rock as a raw material for producing gypsum binders is prevailing today, but because of the lack in natural gypsum rock it is promising to involve technogenic waste - phosphogypsum - as a raw material for producing of gypsum binding materials.

The lack of manufacturing of gypsum binder in the Republic of Belarus makes impossible increasing output of gypsum plasterboards, which are the most important type of building materials.

In comparison with neighboring states Belarus is not in very favorable situation in manufacturing gypsum plasterboards. In the Republic of Belarus the average share of gypsum plasterboards is 1 m² per person; in neighboring states this share is 3 times higher.

Phosphogypsum - is inevitable large-capacity waste from production of extraction phosphoric acid. About 100 million tonnes of phosphogypsum are made in the world annually, and practically all this amount (99%) is spoilt or thrown down to the sea. In Russia 11 million tons of this kind of wastes is formed annually. According to the content of main component, phosphogypsum is considered to be the 1st grade raw material. The level of phosphogypsum use in Russia in former years reached 2, 5 million tonnes per year.

Today there have been developed various ways of phosphogypsum processing into gypsum binding materials. This problem can be solved from the technological point of view, but economically, these ways do not stand competition in comparison with traditional ways of producing of gypsum binding materials from natural gypsum rocks.

From our point of view, the brake in this field can be done in case of avoiding thermal methods of gypsum binding materials manufacturing.

In dumps of public corporation “Gomel chemical plant”, area 130hectars, there have been deposits of 20 million tonnes of phosphogypsum, and its annual increase will be about 700-750 thousand tonnes.

In this connection, it is actual to reduce its further accumulation in cause of large capacity technology of fresh phosphogypsum processing into gypsum binders and regulator of setting terms of cement.

Reasonability of phosphogypsum use as raw material for binder's production is determined by the absence of natural gypsum rocks in the Republic of Belarus, and its import meets the demands of the country.

Cost price of 1 tone of gypsum binder produced from phosphogypsum will be 2 times lower than that of from imported natural gypsum rocks.

Besides, for manufacturing gypsum binders local raw materials will be used, and its processing by means of effective dehydrating means don't require thermal energy consumption.

The need in natural gypsum rock for gypsum binders manufacturing is about 105 thousand tons.

According to the current law, public corporation "Gomel chemical plant" annually pays ecological tax of 500 \$ for stacking phosphogypsum. Besides, plant expenses on exploitation of nature protected objects and environmental protection measures are about 5 million 500 thousand \$ annually.

At the department of chemical technology of binding materials of BSTU, research investigations for development phosphogypsum processing technology into gypsum binders have been carried out.

Using sulfuric acid as dehydrating means, there have been developed technological parameters of chemical dehydration of phosphogypsum at Gomel chemical plant and Voskresenski SPA "Minudobreniya". It is determined, that obtained mixed gypsum binding material is normal hardening and has water demand 0, 5, softening factor 0, 37; its strength properties are equivalent to gypsum cement G13 - G15 and can be used for self-levelling floors. Technological process is characterized by simple equipment, absence of gas and hard wastes.

For completing perspective researching investigations, scientists of Belarusian state technological university invite interested organizations for mutually beneficial cooperation.

СЕКЦИЯ «РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЕ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ»

SESSION " RESOURCE SAVING IN INDUSTRY"

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРКА МАНЕВРОВЫХ ЛОКОМОТИВОВ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЯХ

OPTIMIZATION OF THE PARK SHUNTING LOCOMOTIVES IN INDUSTRIAL ENTERPRISES

В. М. Овчинников, Е. В. Шкрабов

*Белорусский государственный университет транспорта, г.Гомель
shevgen@tut.by*

Одним из возможных мероприятий, направленных на экономию светлых нефтепродуктов на промышленных предприятиях, является оптимизация эксплуатируемого парка локомотивов. В настоящее время на таких предприятиях используются различные локомотивы, такие как ТГК, ТГМ23, ТЭМ2, ТЭМ2у, ТЭМ18, ТГМ4, ТГМ6, ЧМЭЗ. Мощность их от 184 до 1000 кВт.

Однако проведенные исследования работы локомотивов на промышленных предприятиях показали, что мощность эксплуатируемых локомотивов часто не соответствует выполняемым операциям. Рассмотрим сложившуюся ситуацию на примере одного из обследованных предприятий. На предприятии используется локомотив ТЭМ2 мощностью 882 кВт. Однако выполняемые им работы не обеспечивают использование полной мощности тепловоза. Локомотив выполняет операции по подаче вагонов на выгрузку и по перестановке вагонов. В связи с малым объемом производства эксплуатация локомотива осуществляется в режимах, далеких от номинального, что ведет к увеличению расхода топлива.

В результате проведенного анализа работы локомотива с использованием микропроцессорного устройства бортовой диагностики основного и вспомогательного оборудования тепловоза была построена диаграмма распределения позиций контроллера машиниста (ПКМ) за время наблюдений (1 неделя), (рис. 1).

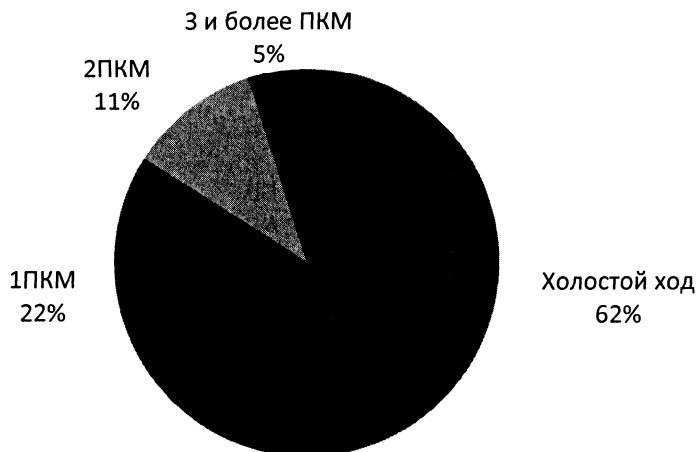


Рисунок 1 – Распределение времени работы по позициям контроллера машиниста при выполнении работ на промышленном предприятии

Как видно из диаграммы, более 60 % работы локомотива приходится на работу, на холостом ходу. 22 % времени локомотив работает на первой позиции, на третьей позиции и более локомотив работает около 5 % времени. При этом максимально зафиксированная позиция контроллера машиниста при выполнении работ является пятая. Исходя из данных о распределении мощности локомотива по позициям контроллера машиниста, приведенных в таблице 1, максимальная реализованная мощность, таким образом, составила 395 кВт.

Таблица 1 – Распределения мощности и частоты вращения двигателя в зависимости от позиции контроллера машиниста

ПКМ	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Частота вращения, об./мин.	300	300	300	330	400	480	570	650	750
Мощность, кВт.	–	35	97	150	274	395	574	732	882

Таким образом, для выполнения работ на данном предприятии возможно применение локомотива меньшей мощности. Одним из таких локомотивов является локомотив белорусского производства ТМЭЗ с силовой установкой мощностью 403 кВт. Проанализировав поля удельных расходов топлива для локомотивов ТЭМ2 и ТМЭЗ в зависимости от мощности локомотива и частоты вращения можно сделать вывод, что минимальное удельное значение расхода топлива приходится на эксплуатацию на 6–7 ПКМ для локомотива ТЭМ2. Эксплуатация же локомотива на позициях 1–4 ведет к значительному увеличению удельного расхода топлива. Удельные расходы топлива для данных локомотивов представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Максимальный удельный расход на позициях контроллера машиниста

ПКМ		1	2	3	4	5	6	7	8
Удельный расход топлива, г/кВтч	ТЭМ 2	299,2	272,0	258,4	244,8	224,4	217,6	217,6	224,4
	ТМЭЗ	211,6	221,1	208,5	215,2	215,7	216,2	217,0	219,2

Средний расход топлива за сутки работы составляет 163,2 кг/сут. При использовании локомотива ТМЭЗ, за счет меньшего удельного расхода топлива и эксплуатации на позициях приближенным к номинальным, а также меньшего расхода на холостом ходу, расход топлива составит 123,4 кг/сут. Кроме того, следует также отметить меньший объем масла в системе смазки тепловоза ТМЭЗ и меньший расход масла на угар. Кроме того, за счет применения тосола в системе охлаждения тепловоза, наличия топлива и масла подогревателей, возможна эксплуатация данного локомотива в зимнее время без «горячего простоя». Горячий простой – режим работы для поддержания теплоносителя двигателя в заданных пределах в период эксплуатации с отрицательными температурами. На сегодняшний день норма на горячий простой для тепловоза ТЭМ2 составляет 10 кг/ч. Таким образом годовая экономия топлива ориентировочно составит 19 т/год, что в денежном выражении составит около 150 млн. рубл.

Все вышеперечисленные факторы делают данный локомотив оптимальным для использования в условиях малых объемов работы. Вопрос эксплуатируемого парка маневровых локомотивов на промышленных предприятиях требует глубокого изучения. Оптимально подобранные типы маневровых локомотивов обеспечат значительную экономию горюче-смазочных материалов, что в свою очередь уменьшит конечную стоимость продукции и увеличит ее конкурентоспособность.

ТЕХНОЛОГИЯ УПАКОВЫВАНИЯ ВЫСОКОЗАСТЫВАЮЩИХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

TECHNOLOGY OF PACKING OF HIGH-STIFFENING OIL PRODUCTS

П.В. Коваленко

Полоцкий государственный университет

E-mail PV.Kovalenko@mail.ru

Аннотация: Большое разнообразие существующих способов упаковки высокозастывающих нефтепродуктов (ВЗНП) связано с их специфическими свойствами.

В статье рассмотрены различные виды тары и способы, используемые в промышленности для упаковки ВЗНП. Предложена новая технология упаковки этих нефтепродуктов в полиэтиленовую пленку. Показано, что преимуществом полиэтиленовой пленки является возможность ее утилизации вместе с такими продуктами, как битум и его композиции, позволяет сократить затраты труда на освобождение продукта от тары при его использовании у потребителя, исключить загрязнение окружающей среды твердыми отходами.

Ключевые слова: битум, специальные нефтепродукты, теплообменные процессы, высокозастывающие нефтепродукты, транспортный процесс, упаковка, технология, экология.

Высокозастывающими называются нефтепродукты, у которых температура застывания выше температуры окружающей среды. К ним относятся нефтяные битумы, композиции на их основе, парафины и некоторые другие нефтепродукты. Такие свойства этих нефтепродуктов, как химическая стойкость, низкая теплопроводность, водо- и паронепроницаемость, высокая адгезия, эластичность обусловили их широкую область применения в трубопроводном транспорте, строительстве, медицине и других областях.

Все ВЗНП получают и потребляют в «горячем» жидком виде, а перевозят их в основном в твердом упакованном виде.

Для обеспечения транспортного процесса ВЗНП в твердом состоянии (технологии, состоящей из различных стадий начинающейся с подготовки груза к перемещению и заканчивающейся его выгрузкой у потребителя) необходимо осуществить их формование в виде определённого конечного объёма. При этом любые схемы формования включают в себя теплообменные процессы, направленные на охлаждение продукта до температуры окружающей среды, обеспечивающей переход в твердое состояние с целью их упаковки в различные упаковочные материалы для сохранения их качеств и обеспечения необходимых условий транспортного процесса. Исключить операцию упаковки твердых ВЗНП из транспортного процесса невозможно по ряду причин. Например, невозможно организовать транспортный процесс твердых ВЗНП в жидком виде, при транспортировании на большие расстояния, при экспортных поставках, доставке в отдаленные районы с перевалкой с одного вида транспорта на другой.

В тоже время используемые, в настоящее время, виды тары создают большое число проблем на всех стадиях транспортного процесса. Например, при использовании бумажной тары для упаковки битума, возникают следующие проблемы:

- мешки, при наливке битума, иногда разрываются, а продукт разливается, что приводит к его потерям и загрязнению рабочей площадки;

- при, транспортировании, в летнее время болванки битума, упакованные в бумагу, слипаются, образуя монолит, который для выгрузки дробят вручную, что снова приводит к загрязнению окружающей среды твердыми отходами битума и его потерям;

- бумажная тара является одной из причин пожаров при перевозке битума по железной дороге, что также приводит к загрязнению окружающей среды;

-потребителю болванки битума перед закладкой в плавильные котлы необходимо освобождать ее от бумаги и дробить на мелкие куски, при этом вместе с не утилизируемой бумажной тарой выбрасывается прилипший к ней битум и образовавшаяся при дроблении крошка, что также приводит к потерям битума и загрязнению окружающей среды твердыми отходами.

Общие потери битума при упаковывании, перевозке и подготовке к потреблению достигают 15% [1]. Кроме того, безвозвратно теряется около 8 кг бумаги на 1 т битума. Для компенсации этих потерь должно работать крупное битумное производство, внося свой немалый вклад в загрязнение окружающей среды вредными парами и твердыми отходами.

Металлические бочки применяют, как правило, для перевозки битумов в отдалённые районы Севера и на экспорт. Утилизация этой тары или её возврат практически невозможны, в то же время её цена превышает стоимость продукта. При сравнительно небольших объёмах битума, перевозимого в бочках, их использование приводит к большим потерям металла и образованию в экологически уязвимых районах бесчисленных свалок использованных бочек. Захламление этих районов не утилизируемой тарой и остатками битума в бочках, которые составляют около 4...6%, превратилось в очень серьёзную экологическую проблему.

По имеющимся в литературе сведениям [2] пары, выделяющиеся из горячих битумов, содержат парафино-нафтеносодержащие, полициклические ароматические углеводороды и гетероциклические соединения. Среди них наибольшей канцерогенной активностью обладает 3-4-бензпирен (бенз- α -пирен).

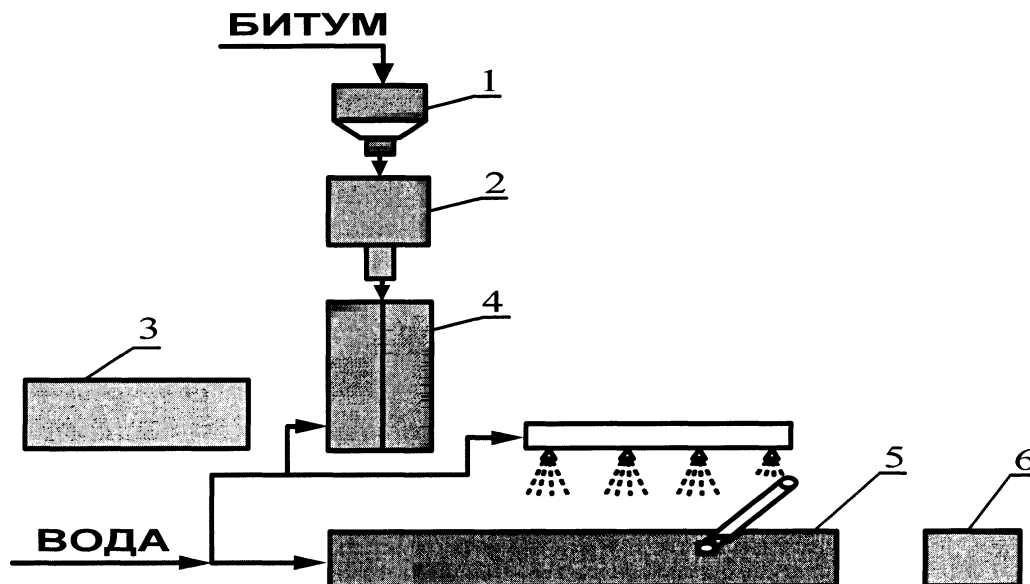
Проведённые ВНИИУС обследования битумных установок показали, что концентрация бензапирена в парах, выделяющихся при заливке горячего битума в бумажные мешки, бочки, бункера и битумовозы, колеблется от 0,2 до 125 мг/м³ [3].

В США предельно допустимую концентрацию паров битумов предложено установить равной 0,2 мг/м³, так как, по данным Национального управления по безопасности и охране здоровья, контакт с битумом может привести к раковым заболеваниям [2].

Таким образом, несовершенство используемых в промышленности способов упаковывания, хранения и транспортирования ВЗНП обусловлено применяемой тарой. В качестве упаковочного материала может быть использована полиэтиленовая пленка, которая выгодно, отличается от традиционных упаковочных материалов:

- ее можно использовать вместе с битумом, благодаря чему не происходит загрязнение окружающей среды твердыми отходами;
- отсутствуют потери битума при подготовке к потреблению;
- улучшаются свойства битумных мастик;
- отсутствует потребность в ручном труде при освобождении битума от упаковки;
- при потреблении битума, происходит утилизация тары;
- при транспортировании, упаковки не слипаются и не возгораются.

В Полоцком государственном университете (ПГУ) разработан способ и различные модификации установок для упаковывания строительного битума в рукавную полиэтиленовую пленку. Блок - схема установки по упаковыванию битума в полиэтиленовую пленку представлена на рис.1.



1 – Битумная емкость; 2 – Дозатор; 3 – Узел формирования блока пакетов; 4 – Форма с блоком упаковок; 5 – Узел охлаждения; 6 – Узел формирования транспортного пакета.

Рисунок 1 – Блок - схема установки по упаковыванию битума в полиэтиленовую пленку.

Упаковывание строительного битума по технологии ПГУ [4,5] производится в полиэтиленовый рукав, который раздувается сжатым воздухом и поперечными термосварными швами разделяется на секции. Блок из нескольких секций отделяется от рукава и размещается вертикально в разъемной металлической форме. В секции блочной тары заливаются одновременно равные дозы битума при орошении пленки водой, затем форма раскрывается, и блок с битумом в пленке соскальзывает в ванну с водой для доохлаждения.

Разработанная технология позволяет:

- упаковывать битум без его предварительного охлаждения;
- снизить выброс вредных паров в 8 раз за счет использования герметичной упаковки;
- снизить затраты электроэнергии в 12 раз за счет использования двустадийной технологии упаковывания;
- сократить время погрузки и разгрузки;
- исключить операции утилизации тары и дробления битума;
- исключить загрязнение окружающей среды твердыми отходами;
- использовать вторичный полиэтилен в качестве тары с возможностью последующего его использования совместно с битумом.

Список использованных источников

1. Бронштейн, И. С. Транспорт и хранение нефтепродуктов: тематический обзор / И.С.Бронштейн // Транспорт и хранение нефтепродуктов и углеводородного сырья. – Москва: ЦНИИТЭНефтехим, 1985. – С. 30 – 32.
2. Бактимирова, Т.Г. Нефтепереработка и нефтехимия / Т.Г. Бактимирова . – Москва: Химия, 1999. – 62 с.
3. Инвентаризация источников выбросов бенз (А) пирена на Мозырском НПЗ: отчет о НИР /Всесоюз. науч.-исслед. ин-т углеводородного сырья; рук. темы Г.М. Кавиев. – К., 1991. – 53 с. – № ГР 14836945.
4. Способ упаковывания тугоплавких битумов в термопластичную пленку: пат. 1535759 СССР, МПК 5 В 65 В 9/10 / З.С. Теряева, В.К. Липский, С.С. Шалаев, П.И. Швед;

заявитель Новополоц. политех. ин-т. – № а 1472481; заявл. 23.12.85; опубл. 15.09.89 // Открытия. Изобрет./ Госкомизобретений. – 1990. – № 2. – С. 189.

5. Установка для упаковывания битума в термопластичную рукавную пленку: пат. 133 Респ. Беларусь, МПК5 В 65 В 9/10 / З.С. Теряева, В.К Липский, В.В.Ковалевский, В.Г.Тетерук, П.В.Коваленко; заявитель Новополоц. политех. ин-т. – № а 484053; заявл. 15.06.90; опубл. 23.01.93 // Афіцыйны бюл / Белгоспатент. – 1993. – № 3. – С. 125.

МАТЕРИАЛЫ С ПРИМЕНЕНИЕМ ВТОРИЧНОГО ПОЛИСТИРОЛА

MATERIALS USING RECYCLED POLYSTYRENE

Г.Я. Мусафирова

Гродненский государственный университет. Я. Купалы, musafirova_gy@grsu.by

Полимерные материалы благодаря своим уникальным физико-химическим, технологическим и потребительским свойствам находят широкое применение во всех отраслях народного хозяйства. Пластики являются серьезными конкурентами металлу, стеклу, керамике. При сохраняющихся темпах роста производства полимеров удельный вес отходов полимеров постоянно растет, что приводит к непрерывному накоплению полимерных отходов. В связи с этим важнейшей проблемой для современной полимерной промышленности является вторичная переработка (рециклинг) пластмасс. Рециклинг полимеров актуален не только с позиции охраны окружающей среды, но и связан с тем, что в условиях дефицита полимерного сырья вторичные полимеры являются мощным сырьевым и энергетическим ресурсом. Однако следует отметить, что, несмотря на современные достижения науки и техники, 61% мировых полимерных отходов вывозится на свалки, утилизируется путем сжигания в виде энергии в среднем 25%, подвергается рециклингу различными способами только 15% образующихся полимерных отходов [1].

В связи с этим рециклинг полимерных отходов и получение новых материалов с их применением является перспективным направлением современного материаловедения.

С использованием оригинального метода подбора взаимодействующих компонентов по признаку термодинамической совместимости разработаны материалы защитно-герметизирующего назначения на основе вторичного полистирола, каучука синтетического натрийбутадиенового и нефтяного битума, обладающие высокой герметизирующей способностью, адгезией к металлу, дереву, бетону, стойкостью в средах, а также клеи на основе вторичного полистирола и отходов пенополистирола с высокой адгезионной способностью к дереву и бетону. Оптимально совместимые с полимерной основой составы растворителей рассчитаны методом графического анализа в координатах трехмерных параметров растворимости взаимодействующих компонентов. Экспериментальную оценку термодинамической совместимости ударопрочного полистирола (в т.ч. вторичного) с органическими растворителями проводили по результатам набухания и растворения в них исследуемых полимеров.

Разработанные герметики представляют собой растворенную (совмещенную) при стандартных условиях смесь вторичного ударопрочного полистирола (отходов пенополистирола) и каучука синтетического натрий бутадиенового в соотношении (2-3):1 [2], а также отходы пенополистирола (в т.ч. вторичный ударопрочный полистирол, каучук синтетический натрийбутадиеновый и нефтяной битум – в соотношении (6,5-7):(2-2,5):1 [3]. Эффект совмещения разных по физико-химической природе полимеров достигается за счет рассчитанных графическим методом оптимально-совместимых смесей экологически безопасных растворителей.

Одним из направлений рециклинга полимерных отходов может также являться использование их при получении полимерцементных бетонов и растворов.

Традиционные материалы на основе минеральных вяжущих – бетоны и растворы – по физико-механическим свойствам характеризуются высокой прочностью при сжатии и низкой при изгибе и растяжении, высоким модулем упругости и малой деформативностью, низкой адгезией к другим материалам и невысоким сопротивлением ударным воздействиям, наличие пор в затвердевшем бетоне и растворе и химический состав затвердевшего вяжущего определяют их ограниченную морозостойкость и невысокую химическую стойкость. Полимерные материалы, в отличие от традиционных материалов на основе минеральных вяжущих, обладают высокой прочностью при растяжении и изгибе. более

низким модулем упругости и большой деформативностью, высокими адгезионными свойствами и высокой химической стойкостью [4]. Таким образом, получение материалов на основе минеральных и органических вяжущих, с тем чтобы максимально использовать лучшие качества каждого компонента и свести к минимуму его отрицательные свойства являются перспективным направлением строительного материаловедения.

Полимерцементный материал – искусственный материал, состоящий из вяжущего органического и минерального происхождения в определённом соотношении. В отличие от обычных строительных материалов, полученных на основе только минерального вяжущего, в полимерцементных материалах сочетается двойное действие вяжущих, что позволяет получать материалы с улучшенными свойствами: они имеют меньшую массу, обладают большей прочностью, повышенной износостойкостью.

Следует отметить, что полимерные добавки вводят в строительные материалы в небольших количествах (1-5% от массы минерального вяжущего) с целью их пластификации или гидрофобизации [4]. В полимерцементных растворах полимер влияет на физико-химические процессы твердения минерального вяжущего и изменяет структуру затвердевшего раствора, входя в него в виде самостоятельной фазы. Прослойки полимера, связывая минеральные составляющие раствора, повышают его прочность при растяжении и изгибе.

Полимерцементный материал получали смешением тонкодисперсного полимера с цементом до однородного состояния и последующим постепенным добавлением воды затворения. Полимер вводили в количестве 2% и 5% от массы минерального вяжущего ($P/C = 0,02; 0,05$). Готовую модифицированную смесь укладывали в формы в виде балочек размером 40х40х160 мм и кубов размером 70х70х70 мм и уплотняли на виброплощадке в течение ≈ 1 мин. Далее образцы помещали в пропарочную камеру на 12 часов с температурой 80-85⁰С. Спустя 28 суток были проведены физико-механические исследования полученных образцов. Для определения прочностных показателей использовался пресс ВМ-3,4Д; при испытаниях нагрузку постепенно увеличивали до разрушения образцов.

Таким образом, проведенные эксперименты по определению физико-механических образцов показали, что оптимальный состав микс вяжущего: $P/C=0,02$ (при таком соотношении наблюдается повышение прочностных характеристик исследуемого материала (8,05 МПа – предела прочности при изгибе, 96,2 МПа – при сжатии)).

При дальнейшем увеличении содержания полимерной составляющей до 5% наблюдалось существенное снижение прочности полученных образцов на сжатие (на 18%) и изгиб (на 4,2%). Это объясняется тем, что полученные полимерцементные смеси обладают повышенной вязкостью. В связи с этим для снижения вязкости смеси и увеличения её удобоукладываемости и формовкости в полимерцементную смесь, содержащую 5% полимера, вводили дополнительное количество воды (8,4%), что способствовало увеличению водоцементного отношения, повышенному содержанию пор и капилляров в готовых образцах и потере их прочности.

Полистирол – гидрофобный полимер, поэтому при увеличении его содержания повышается воздухоовлечение: при перемешивании смесь насыщается воздухом, в результате чего в полимерцементном материале образуются мелкие поры, распределенные по объему, что и вызывает уменьшение средней плотности исследуемых образцов, увеличение их водопоглощения и, соответственно, снижает их прочностные характеристики.

Таким образом, чтобы уменьшить воздухоовлечение полимерцементной смеси необходимо для её приготовления применять лопастные мешалки или вибросмесители, высокочастотное вибрирование, а для жестких смесей трамбование и вибропрессование. Следует также отметить, что при увеличении содержания полимерной составляющей необходимо применять пластифицирующие добавки, что позволит сохранить или снизить водоцементное отношение полимерцементной смеси, увеличить прочностные характеристики исследуемых материалов и улучшить их гидрофизические показатели.

Литература

1. Утилизация и вторичная переработка тары и упаковки из полимерных материалов: учебное пособие / А.С. Клинков, П.С. Беляев, В.К. Скуратов, М.В. Соколов, В.Г. Однолько. – Тамбов: Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2010. – 100 с.
2. Патент РБ № 7687 от 16.08.2005 г. по заявке № а20020400. // Полимерная композиция для защитно–герметизирующих покрытий / Мусафирова Г.Я., Неверов А.С. (BY)
3. Патент РБ № 10284 от 28.09.2007 г. по заявке № а20050163. // Полимерная композиция для защитно–герметизирующих покрытий / Мусафирова Г.Я., Неверов А.С. (BY)
4. Попов К.Н. Полимерные и полимерцементные бетоны, растворы и мастики: Учеб.пособие для СПТУ. / К.Н. Попов. – М.: Высш. Шк., 1987. – 72 с.

УПРАВЛЕНИЕ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ ВТОРИЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ СТЕКЛОПЛАСТИКОВ

MANAGEMENT STRUCTURE AND PROPERTIES OF SECONDARY COMPOSITES BASED ON GLASS-REINFORCED PLASTIC

А.В. Спиглазов, Е.И. Кордикова, Я.И. Поженько

Белорусский государственный технологический университет

Введение. Волокнистые композиционные материалы на основе стеклянных волокон и термореактивной матрицы обладают высокой прочностью и стойкостью к иным факторам воздействия. Однако в виду природы матричного полимера и высоких показателей физико-механических свойств данные материалы вторичной переработке не подлежат. Для вторичного использования наиболее привлекательна волокнистая составляющая таких композиций. При утилизации волокнистой фракции отходов стеклопластиков путем изготовления стеклоармированной композиции и формования изделий в качестве матрицы целесообразно использовать некондиционные отходы термопластичных полимеров и их смеси. Прочность вторичного композиционного материала пропорциональна доле волокон, длина которых превышает эффективную [1]. При совмещении хрупких стеклянных волокон с полимерными расплавами интенсивность разрушения волокон возрастает по мере увеличения вязкости полимерного расплава и доли вводимых в него волокон. Присутствие в композиции значительной доли коротких волокон обуславливает более интенсивное изнашивание рабочих поверхностей оборудования.

Цель исследования – повышение прочности вторичного композиционного материала, получаемого в результате утилизации изделий из стеклопластиков за счет оптимизации процессов измельчения и совмещения с расплавом термопластичного полимера волокнистой массы. Для решения поставленной цели при утилизации изделий из волокнистого композиционного материала предложена следующая схема (рисунок 1). Волокнистую фракцию, выделенную из измельченного продукта, совмещают с измельченными отходами термопластичных полимеров в дисковом экструдере, и из полученной в экструдере пластицированной композиции (вторичного композиционного материала) формуют изделие.

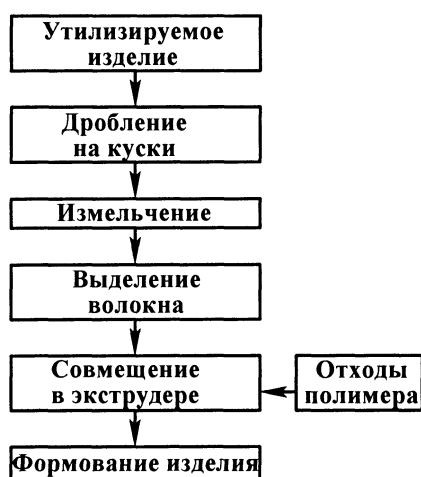


Рисунок 1 – схема метода переработки стеклопластиков

Измельчение. Утилизируемый продукт разрезают на куски, затем куски обрабатывают в ударно-центробежной мельнице с отражателями. Армирующие волокна в полной мере реализуют свою прочность в композиционном материале лишь в том случае, если их длина L не меньше эффективной, зависящей от прочности и диаметра волокна и от прочности адгезионной связи его с матрицей [2]. В зависимости от режимов работы мельницы в измельченной массе могут быть получены волокна разной длины, в том числе связанные с исходным термореактивным полимером, и с размерами меньшими эффективной длины за счет интенсивного механического воздействия. Для подбора подходящих режимов обработки кусков утилизируемого изделия в ударно-центробежной мельнице, обеспечивающие длину волокон равной и больше эффективной, необходимы трудоемкие эксперименты.

Была предложена модель оптимизации режимов мельницы, основанная на разнице энергий хрупкого разрушения составляющих композиционного материала. Для разрушения матричного вещества (и связи между волокнами) кинетическая энергия частиц матрицы в момент удара об

отражатель ударно-центробежной мельницы должна превышать удельную энергию разрушения этого компонента. Волокна при этом не должны разрушаться, поэтому их кинетическая энергия должна быть меньше удельной энергии хрупкого разрушения. Отсюда следует приближенные соотношения между показателями свойств компонентов и частотой вращения n ротора ударно-центробежной мельницы с радиусом R , при которых обеспечивается разрушение матрицы, но волокна не разрушаются, а именно:

$$30\sigma_m / (\pi R \sqrt{E_m \rho_m}) \leq n \leq 30\sigma_b / (\pi R \sqrt{E_b \rho_b}) \quad (1)$$

где σ_m , σ_b , E_m , E_b , ρ_m , ρ_b – разрушающие напряжения при растяжении, модули Юнга и плотности матрицы (индекс «м») и армирующих волокон (индекс «в») в утилизируемом изделии из волокнистого композита соответственно.

Если выполняется условие (1), то в процессе измельчения создаются наиболее благоприятные условия для отделения волокнистой фракции от матрицы. При этом доля волокон, длина которых превышает эффективную длину во вторичном композиционном материале, оказывается наибольшей по сравнению с иными режимами измельчения. Применение соотношения упрощает задание частоты вращения ротора, необходимой для выделения таких волокон, и сокращает затраты времени на отработку подходящих режимов.

Вывод подтвержден экспериментально. Получены данные для мельницы с радиусом диска $R = 250$ мм, стеклопластиков на основе смолы ПН-1 и вторичной композиции с использованием смеси термопластичных полимеров АБС-полипропилен представлены в таблице 1.

Из соотношения (1) следует, что наиболее благоприятные режимы обеспечиваются в диапазоне частот вращения ротора $750 \text{ об/мин} \leq n \leq 2850 \text{ об/мин}$, при среднем значении равном 1800 об/мин . Из таблицы 1 и рисунка 2а видно, что при значении $n = 1800 \text{ об/мин}$, доля волокон P , длина которых превышает эффективную, близка к максимальной (примерно 0,5) для продукта, получаемого из утилизируемого изделия. В продукте, получаемом в ударно-центробежной мельнице при частоте вращения ротора менее 750 об/мин , т.е. менее нижней границы в соотношении (2), наблюдается значительная доля неизмельченных кусков. При частоте вращения ротора более 2850 об/мин , т.е. больше верхней границы в соотношении (1), в измельченном продукте преобладают мелкие фракции в виде смеси коротких волокон и частиц матричного полимера.

Таблица 1 – Показатели структуры и прочности вторичного композиционного материала

Показатель	Частота вращения ротора, об/мин						
	750	1200	1600	1800	2000	2400	2850
Доля волокон, длина которых больше эффективной, мас. %	12	34	46	51	48	38	16
Изгибающее напряжение при разрушении, МПа	24	36	42	45	41	39	28

Из таблицы 1 видно, что вторичная волокнистая композиция, полученная по предлагаемому способу, содержит наибольшую (из числа исследованных вариантов) долю волокон (51% мас.), длина которой превышает эффективную, и прочность ее при изгибе также наибольшая.

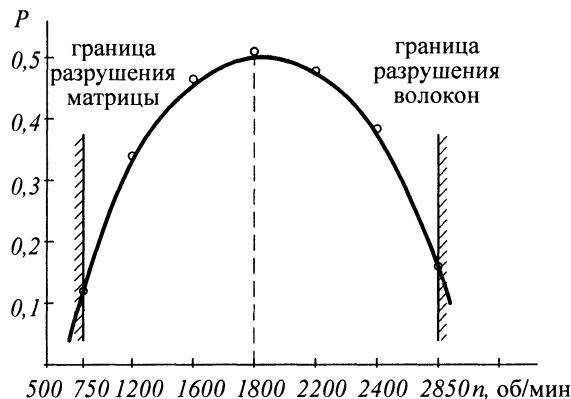
Совмещение. Метод переработки вторичной волокнистой композиции включает несколько стадий. Дозированный ввод и пластикацию термопластичного матричного полимера или смеси полимеров в червячном экструдере-пластикаторе. Дозированный ввод армирующих волокон и совмещение их с расплавом матричного полимера или их смеси в рабочей полости дискового экструдера-смесителя. Вывод пластицированной композиции из рабочей полости экструдера-смесителя через калибрующее отверстие и формирование изделия из полученной композиции. Дисковые экструдеры позволяют при относительно малых энергозатратах и низкой стоимости рабочих элементов (что позволяет не учитывать их износ) достигать высоких значений накопленной деформации сдвига, характеризующей смесительный эффект (волокна равномерно перемешиваются с расплавом матричного полимера). Достижение высокой

производительности осуществляется за счет увеличения частоты вращения диска и уменьшения зазора между диском и корпусом. Что приводит к росту скорости сдвига и к разрушению армирующих волокон [2]. Данное противоречие устраняется за счет оптимизации режимов совмещения по критерию максимума целевой функции:

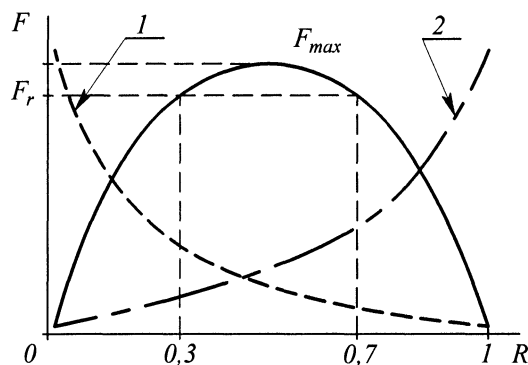
$$F(D, r, \omega, h, d, \mu, n) = \dot{\gamma}(D, r, \omega, h, d, \mu, n) \cdot P_s(D, r, \omega, h, d, \mu, n), \quad (2)$$

где D – диаметр диска; r – радиальное расстояние от точки оси входного отверстия для ввода армирующих волокон до оси выходного отверстия экструдера-смесителя; ω – угловая скорость диска; h – ширина рабочей полости экструдера-смесителя (зазор между корпусом и диском); d – диаметр выходного отверстия; μ и n – коэффициент консистенции и показатель степени в законе течения пластицированной композиции.

Накопленную деформации сдвига $\dot{\gamma}(D, r, \omega, h, d, \mu, n)$ и доля волокон, длина которых больше эффективной $P_s(D, r, \omega, h, d, \mu, n)$, входящих в формулу (2), определяют, используя известные зависимости ее от параметров рабочей полости дискового экструдера и угловой скорости вращения диска [2]. В центральной части рабочей полости дискового экструдера скорости сдвига меньше, чем на периферии. При низких скоростях сдвига меньше разрушительное воздействие полимерного расплава при смешивании с армирующими волокнами. Однако если волокна вводят в дисковый экструдер вблизи от оси диска, то накопленная деформация сдвига композиции до выхода ее из экструдера может оказаться недостаточной для качественного совмещения расплава с армирующими волокнами: они могут быть не полностью покрыты матричным полимером. Волокна, не связанные полимером, имеют низкий армирующий эффект, а прочность композиции может оказаться даже ниже прочности матричного полимера. Анализ целевой функции с использованием указанных выше соотношений показывает, что наибольший эффект достигается если армирующие волокна вводятся в рабочую полость дискового экструдера на расстоянии 0,3–0,7 радиуса диска.



а) доля волокон



б) целевая функция

Рисунок 2 – критерии эффективности процесса измельчения (а) и совмещения (б) (1 – длина волокон в композиции 1 – накопленная деформация сдвига;)

Проверку качества смешения осуществляли для композиций на основе смеси термопластичных полимеров полипропилен-АБС (продавки) с содержанием волокна 50 % мас.

Таблица 2– Характеристики структуры и свойств материала

Показатель	Положение точки ввода волокнистой массы		
	0,2R	0,5R	1R
Длина волокон среднее значение, мм	7,0	5,5	1,1
доля фракции менее 4 мм, % масс.	25	45	95
Среднее значение прочности, МПа			
при растяжении	12	25	19
при изгибе	24	45	32

Структуру волокнистого наполнителя в композиции определяли по методу выжигания матричного полимера. Измеряли длину волокон, находили ее среднее значение и долю волокон, длина которых меньше эффективной (4 мм). Результаты испытаний представлены в таблице 2. Приведенные данные свидетельствуют, что наибольшую эффективность по физико-механическим показателям материала в изделии обеспечивает ввод волокнистой массы на расстоянии 0,5R от оси дискового экструдера, это полностью соответствует полученным аналитическим данным. Из результатов сравнения следует, заявленная цель исследования достигается.

Заключение. Оптимизация режимов процесса измельчения и совмещения дает возможность вдвое увеличить прочностные характеристики вторичного композиционного материала. Полученные аналитические зависимости позволяют отказаться от проведения трудоемких экспериментальных исследований по отработке режимов технологического процесса.

Список литературы

1. Ставров В.П. Механика композиционных материалов: учебное пособие. – Минск: БГТУ, 2008. – С. 165.
2. 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;

СТРУКТУРА И МЕТОДЫ РЕЦИКЛИНГА ОТХОДОВ ОБУВНЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

POLYMER COMPOSITES BASED ON WASTE OF NATURAL AND SYNTHETIC SHOE MATERIALS

К.С. Матвеев, Е.А. Ковальчук, А.К. Новиков, А.С. Логунова

*Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк
Витебского государственного технологического университета»
nil@technopark-vitebsk.by, info@technopark-vitebsk.by*

При разработке технологии рециклинга отходов производства встает вопрос о количественном и качественном составе, образующихся отходов на предприятиях. С целью реализации поставленной задачи, направленной на разработку технологии переработки искусственных и синтетических обувных материалов, был произведен сбор информации о количестве образующихся отходов на предприятиях обувной промышленности.

Типичную структуру отходов образующихся на обувных предприятиях можно представить на примере отходов в ОАО «Труд» (таблица 1) и отходов в ОАО «Лидская обувная фабрика» (таблица 2).

Таблица 1 – Данные о количестве образующихся отходов в ОАО «Труд»

№ п/п	Наименование отходов	Класс опасности	Количество тонн в год
10	Обрезь хромированная спилковая (юфть)	4	40,0
11	Обрезь хромовая	4	1,0
12	Обрезь от кож для низа обуви	н/о	10,0
13	Отходы картона обувного СОП	4	30,0
14	Отходы подошвенной резины	н/о	2,0
15	Отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое	3	7,0
16	Отходы (обрезки х/б материалов)	3	3,0
17	Полиуретан	3	5,0
18	Отходы искусственных кож	3	8,0
	ВСЕГО		106,0

Таблица 2 – Данные о количестве образующихся отходов в ОАО «Лидская обувная фабрика»

№ п/п	Наименование отходов	Класс опасности	Количество тонн в год
9	Отходы полиуретана, пенополиуретана	3	7,5
10	Отходы подошвенной резины	н/о	8,5
11	Отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое (а также отходы эластичного пенополиуретана, искусственной и синтетической кожи)	3	23,0
12	Резиновая крошка	н/о	1,5
13	Отходы подошвенной резины	н/о	8,5
14	Куски и лоскуты кожаные	4	7,0
15	Отходы хромовой кожи	4	31,2
16	Обрезь хромированная спилковая	4	13,4
	ВСЕГО		100,6

На основании представленных данных в таблице 1 установлено, что из всего объема образующихся отходов 37,7 % составляют отходы обрезки хромированной спилковой, отходы картона обувного марки СОП – 28,3 %, обрезь от кож для низа обуви – 9,4 %.

Из данных таблицы 2 следует, что наибольший удельный вес составляют отходы хромовой кожи – 31 %, далее следуют отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое (а также отходы эластичного пенополиуретана, искусственной и синтетической кожи) – 22,9 % и на третьем месте по количеству образующихся отходов находится обрезь хромированная спилковая – 13,3 %.

В СООО «ЧЕВЛЯР» из всего объема образующихся отходов 55,5 % составляют отходы хромовой кожи, незагрязненные отходы картона без пропитки и покрытия – 13,8 %, отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 11,5 % и отходы термопластических материалов для задников и подносков – 9,6 %.

На ОАО «Гродненская обувная фабрика» «Неман» на первом месте по количеству образующихся отходов состоят отходы хромовой кожи – 53,9 %, на втором месте резиновая пыль – 11,9 % и на третьем месте отходы картона обувного марки СОП – 11,4 %.

На ЗАО СП «Отико» наибольший удельный вес в общем объеме образующихся отходов составляют отходы хромовой кожи – 67,8 %, на втором месте отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 10,1 % и на третьем месте отходы полиуретана и пенополиуретана – 6,9 %.

На ОАО «Красный Октябрь» на первом месте по количеству образующихся отходов находятся отходы хромовой кожи – 33,6 %, на втором месте прочие незагрязненные отходы картона без пропитки и покрытия – 29,4 % и на третьем месте отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое – 24,7 %.

На СООО «Белвест» в наибольшем количестве образуются отходы хромовой кожи, которые составляют 44,2 % от общего объема отходов, на втором месте прочие незагрязненные отходы картона, которые составляют 26,7 % и на третьем месте отходы бумаги и картона с пропиткой и покрытием прочие, объем которых составил 8,1 %.

На частном предприятии «Сан-Марко» наибольший удельный вес в общем объеме образующихся на предприятии отходов производства составляет лоскут от кож для верха обуви и подкладки – 43,7 %, затем следуют отходы бумаги и картона с пропиткой и с покрытием – 22,0 % и на третьем месте находятся отходы термопластических материалов для задников – 18,8 %.

Анализ данных по количеству и ассортименту отходов производства, образующихся на предприятиях обувной промышленности, показал, что на первом месте находятся отходы хромовой кожи для верха и подкладки обуви, на втором месте в большинстве случаев находятся отходы картона с полимерной пропиткой и с клеевым покрытием, третье место разделили отходы (обрезки) всех видов тканей при раскрое и отходы полиуретана, а также эластичного пенополиуретана.

Проведенный анализ структуры отходов, образующихся на различных предприятиях, показывает, что реальной переработке подвергаются лишь те отходы, которые отличаются, так называемой, «чистотой» состава. Например, без проблем перерабатываются отходы полимерных материалов (если они не загрязнены другими отходами), отходы натуральных материалов (без полимерных покрытий и пропиток), отходы бумаги и картона. Все остальные материалы практически никак не подвергаются переработке и их стремятся утилизировать на полигонах твердых бытовых отходов (полигон ТКО и ТБО) на основании получения в областных комитетах природных ресурсов и охраны окружающей среды разрешения на их размещение на объектах захоронения.

Однако вывозить отходы искусственных и синтетических материалов на полигоны для захоронения категорически запрещено, поскольку в настоящее время для их производства в основном используется поливинилхлорид (ПВХ) или полиуретан, а по классу опасности опасных отходов практически все отходы полимерных материалов относятся к III классу и вывоз таких отходов на полигон строго регламентирован.

Ужесточение условий хранения и утилизации отходов, содержащих полимерные материалы, ставят обувные предприятия в сложные условия. С одной стороны, для производства конкурентоспособной продукции необходимо расширять ассортимент изделий, имеющих в своем составе синтетические материалы. С другой стороны, эти материалы практически никто не принимает в переработку, а из-за неразлагающихся полимерных компонентов их недопустимо подвергать традиционному захоронению под землей на полигонах твердых бытовых отходов.

Отходы, содержащие искусственные и синтетические компоненты, отличаются особой сложностью утилизации. Объясняется это тем, что большая часть отходов представляет собой смесь полимерных материалов в виде прочного соединения (или перемешивания) с другими видами материалов. Ситуация осложняется еще тем, что расширяющийся ассортимент выпускаемых и применяемых материалов, как раз связан с использованием различных видов пропитанных, дублированных синтетических и искусственных материалов.

Полноценный рециклинг в отношении таких отходов, возможен лишь посредством применения химических методов переработки, осуществляемых при помощи различных растворителей, что позволяет в результате рециклинга получать исходные полимерные компоненты. Но, такого вида производство, эффективно лишь при утилизации больших однообразных партий отходов, которые возможны при применении однотипных по цвету и составу материалов. Самым оптимальным решением проблемы было бы строительство перерабатывающего предприятия, которое утилизировало бы отходы обувного производства. Но и в этом случае вначале было бы необходимо собирать однообразные отходы, чтобы потом перерабатывать однообразную партию. Связано это с большой производительностью перерабатывающих агрегатов, которые обеспечивают экономический эффект процессов рециклинга. К сожалению, в настоящее время экономическое положение не позволяет осуществить строительство подобных перерабатывающих заводов в каждом областном центре Республики Беларусь. А те предприятия, которые занимаются переработкой, сталкиваются с вышеуказанной проблемой при утилизации небольших объемов отходов.

Выходом в данной ситуации может являться внедрение на каждом обувном предприятии термомеханического способа рециклинга отходов, осуществляемого на экструдерах шнекового типа. Преимущества подобного метода заключаются в его универсальности, позволяющей достаточно быстро переходить с переработки одного вида отходов на другой, а также возможность перерабатывать отходы синтетических и искусственных материалов. Суть подобного метода заключается в следующем: отходы производства, если они имеют в своем составе хотя бы один термопластичный компонент, подвергают измельчению на дробилке роторно-ножевого типа; после этого, измельченные отходы засыпают в бункер шнекового экструдера, где термопластичный компонент переходит в вязко-текучее состояние и, перемешиваясь с отходами не термопластичного (или имеющего более высокую температуру плавления) компонента, образуется композиционный материал. Данная технология рециклинга является экологически безопасной, если использовать добавки-реагенты, а полученные по разработанной технологии подошвенные материалы гигиенически безопасны.

Для обеспечения возможности адаптации разработанных технологий термомеханического метода в республиканском инновационном унитарном предприятии «Научно-технологический парк Витебского государственного технологического университета» создан экспериментально-производственный участок по разработке технологий рециклинга отходов. Имеющийся комплект оборудования обеспечивает измельчение любых, в том числе и крупногабаритных, отходов до необходимой степени дисперсности. Экструзионное оборудование различного типа позволяет обеспечить апробацию технологий в условиях мелкосерийного производства. После апробации в условиях, максимально приближенных к условиям предприятия-заказчика технология и, разработанная нормативная документация передается заказчику.

РЕСУРСО- ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ НАНЕСЕНИЯ АНТИКОРРОЗИОННЫХ ЦИНКОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА СТАЛЬНЫЕ ДЕТАЛИ

RESOURCE AND ENERGY SAVING TECHNOLOGIES FOR OBTAINING ZN ANTICORROSIVE COATINGS ON METAL ARTICLES

В.М. Константинов, Д.В. Гегеня, И.А. Булойчик

Белорусский национальный технический университет

Современные условия производства диктуют определенные требования к параметрам технологических процессов, заключающиеся в снижении энергоемкости и повышении экологической безопасности производства. Существует множество технологий нанесения коррозионностойких цинковых покрытий. Большинство из них характеризуется высокой энергоемкостью и повышенной экологической опасностью, что в условиях современного производства требует замены на экономически более выгодный процесс. В настоящий момент, на рынке цинковых услуг РБ лидирующие позиции отведены технологиям горячего цинкования в расплавах и гальванике. Однако, при реализации данных технологий на производстве значительные затраты идут на разработку систем очистки и регенерации отходов, от данного типа производств, что влечет за собой дополнительные экономические потери. В связи с этим возникает необходимость поиска новых способов нанесения защитных цинковых покрытий, которые, кроме снижения энергоемкости и экологической опасности процесса, позволят повысить эксплуатационные характеристики обработанных изделий.

По технологической гибкости процесса (например, возможность интеграции в общий цикл термической обработки изделия), а также с точки зрения наибольшей экологической безопасности, интерес представляет процесс термодиффузионного цинкования (ТДЦ) в порошковых средах. Данный способ позволяет получать коррозионностойкие диффузионные слои на изделиях практически любой конфигурации и размера. Особенностью данного метода цинкования является обеспечение диффузионного взаимодействия между насыщаемой поверхностью и насыщающим веществом, в результате чего происходит формирование интерметаллидных диффузионных слоев, обладающих значительно более высокими эксплуатационными характеристиками по сравнению с покрытиями из чистого цинка (табл. 1).

Таблица 1 – Свойства гальванических покрытий и диффузионных слоев, полученных способом термодиффузионного цинкования в порошковых насыщающих средах.

Тип покрытия	Микротвердость (МПа)	Толщина слоя (мкм)	Температура формирования (°C)
Гальваника	300-380	3-30	15-25
ТДЦ	3360-5250	20-80	350-600

Микроструктура цинкового диффузионного слоя представлена последовательно расположенными α , γ , δ – фазами с различным соотношением концентраций железа и цинка, в то время как микроструктура гальванического цинкового покрытия представляет собой слой чистого цинка на поверхности детали без диффузионного взаимодействия между атомами цинка и железа.

Помимо более высокой стойкости к истиранию, данный тип покрытий так же обладает повышенной коррозионной стойкостью за счет формирования на поверхности диффузионного слоя в процессе коррозионного воздействия плотных защитных пленок, предотвращающих подвод кислорода, тем самым, препятствуя дальнейшему протеканию

коррозионных процессов. Благодаря формированию интерметаллидного слоя данный тип покрытия обеспечивает одновременно, как активную (катодную) так и пассивную (барьерную/ пленочную) защиту от коррозии, за счет формирования на поверхности изделия плотной защитной пленки из продуктов взаимодействия интерметаллидного слоя и окружающей среды (это комплексные соединения, представляющие собой гидроксиды цинка, гидроцинкаты, ряд солей цинка и множество других соединений на базе Fe, Zn, O, H, ZnH, Zn(OH). Данная пленка служит барьером для дальнейшего проникновения коррозионной среды в диффузионный слой и, соответственно, металлическую основу.

Температурный интервал процессов ТДЦ составляет от 300 до 600 °С в зависимости от времени выдержки и ряда специфических технологических параметров процесса. Широкий интервал рабочих температур ТДЦ дает принципиальную возможность совместить операции окончательной термической обработки стальных деталей с процессом ТДЦ. Проведенный теоретический анализ процессов, протекающих при отпуске закаленной стали позволил предложить несколько вариантов включения диффузионного цинкования в общий цикл термической обработки стальных изделий (рис 1).

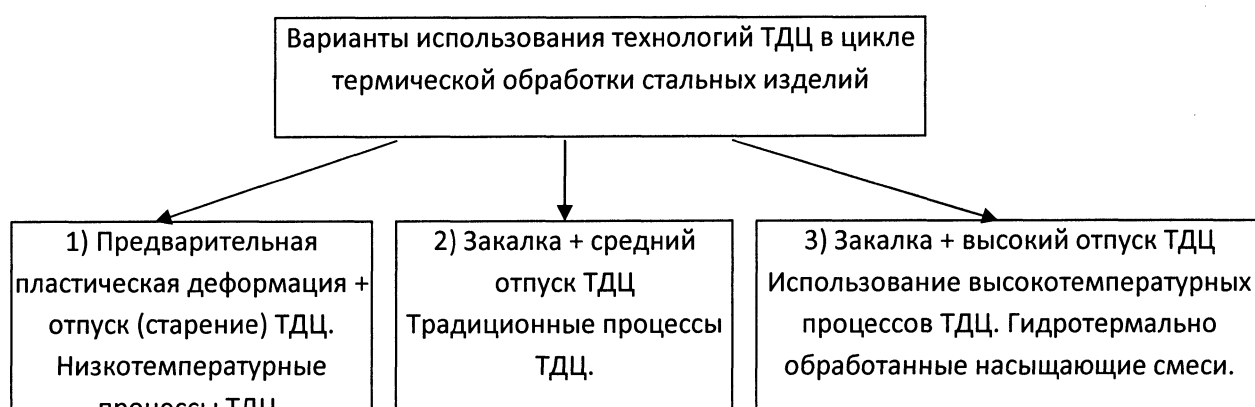


Рисунок 1 - Реализация процессов диффузионного цинкования в общем цикле термической обработки ряда металлоизделий.

Совмещение процессов старения а так же низкого отпуска с ТДЦ целесообразно при необходимости антикоррозионной защиты стальных деталей для которых температурный интервал окончательной термической обработки находится не ниже 300°С. Активность протекания диффузионных процессов при ТДЦ в большей степени зависит от давления паров цинка внутри насыщающего пространства, а так же количества кислорода, способствующего окислению насыщаемой поверхности и препятствующему протеканию диффузионных процессов между металлической основой и цинком [1]. С целью обеспечения возможности протекания диффузионных процессов между насыщающей смесью и стальной основой при минимальном давлении паров цинка, процесс ТДЦ целесообразно проводить с использованием вакуумных систем либо продувкой инертными газами, вытесняющими кислород из рабочего пространства контейнера [2]. Использование процессов ТДЦ для замены высокого отпуска закаленных сталей возможно с использованием гидротермально обработанных насыщающих смесей. Порошок цинка, предварительно обработанный парами воды, имеет температуру плавления значительно превышающую температуру плавления чистого цинка, предотвращая спекание насыщающей смеси. Наиболее эффективно процессы ТДЦ можно реализовывать при замене среднего отпуска, характерной завершающей термической обработки для снятия внутренних напряжений большинства упругих элементов (граверные шайбы пружины). Реализация данных процессов осуществима при использовании стандартных режимов диффузионного цинкования в порошковых насыщающих смесях и не требует сложных систем контроля атмосферы и подготовки насыщающей смеси. На кафедре "Материаловедение в машиностроении" был разработан и

внедрен в производство совмещенный технологический процесс термической обработки и ТДЦ граверных шайб. После интегрированного цикла термической и антикоррозионной обработки эксплуатационные характеристики данного типа изделий соответствовали параметрам, регламентируемым соответствующей нормативно-технической документацией.

Создание в Республике Беларусь ряда предприятий, осуществляющих горячее цинкование металлоконструкций выявило острую проблему переработки и утилизации отходов, образующихся при проведении процесса горячего цинкования. Технологий высокоэффективной переработки указанных отходов на территории Беларуси в настоящее время нет. С целью экономии затрат на переработку и утилизацию отходов от производств горячего цинкования актуальным является использование части отходов (изгарь, дресс, зола и пыль) для приготовления цинксодержащих порошковых сред, для осуществления термодиффузионной обработки изделий.

В состав изгари кроме цинка, оксида цинка, алюминия, углерода и других элементов входит также и хлор (табл. 2). Известно, что при термодиффузионном цинковании в качестве активатора используют различные галогениды, в частности хлористый аммоний, в состав которого входит хлор, являющийся поставщиком ионов цинка к поверхности цинкуемого изделия.

Таблица 2 - Химический состав изгари

Наименование элементов	Zn	O	C	Si	P	S	Cl
№ п/п	1	2	3	4	5	6	7
Содержание элементов, % по массе	65.66	22.22	6.68	0.64	0.05	0.10	2.80
Наименование элементов	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Al	Pb
№ п/п	8	9	10	11	12	13	14
Содержание элементов, % по массе	0.10	0.10	0.10	0.27	0.46	0.63	0.16

Согласно данным [3], добавка изгари в количестве 20% в насыщающие среды Zn и гартцинк позволяет получить покрытия такой же толщины ($\approx 95 - 105$ мкм), как и при добавке активатора (NH_4Cl), в количестве 2% в смеси состава (% по массе): 98% Zn и 98% гартцинк.. Исходя из вышеизложенного, использование изгари в составе порошковых композиций для термодиффузионного цинкования, как цинксодержащего и активирующего компонента насыщающей смеси является эффективным решением по использованию отходов производств горячего цинкования.

Рациональное применение технологий термодиффузионного цинкования для антикоррозионной обработки элементов металлоконструкций позволяет существенно повысить энергоэффективность производства и снизить затраты и используемые материалы и сырье.

Литература

1. Е.В. Проскуркин, Н.С. Горбунов, Диффузионные цинковые покрытия, Москва, Металлургия 1972, 248с.
2. Константинов В. М., Булойчик И.А. Анализ способов интенсификации диффузионных процессов при цинковании на различных стадиях химико-термической обработки // Межведомственный сборник научных трудов «Металлургия», Вып. 34, Мн. 2012, с. 88-95.
3. Урбанович Н.И., Гегеня Д.В. Изучение возможности использования изгари в составе насыщающих смесей для активации процесса диффузионного насыщения // Металлургия, № 34, 2012. С.168-172.

ТЕРМОСТОЙКИЕ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ СОСТАВА (2 – X) MgO·X(MnO, FeO, CuO, ZnO)·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0–2) И ПРОЦЕССЫ ИХ ОБРАЗОВАНИЯ

(2 – X) MgO·X(MnO, FeO, CuO, ZnO)·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0–2) THERMORESISTANT ELECTROINSULATING CERAMIC MATERIALS AND PROCESSES OF THEIR FORMATION

Салычиц О.И.

Белорусский государственный технологический университет
oliSa_@list.ru

К материалам, получаемым из неорганических веществ и используемым в промышленности, относится керамика, в том числе керамика специального назначения – магниевый алюмосиликат Mg₂Al₄Si₅O₁₈ (кордиерит), обладающий термостойкостью и электроизоляционными свойствами. Повышенная пористость, невысокие механическая прочность и плотность кордиеритовой керамики в сочетании с высокой энергоемкостью производства (температуры синтеза кордиерита 1350–1450°C) приводят к ограничению ее применения.

С целью улучшения свойств кордиерита проведен синтез магнийалюмосиликатных систем (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂ (X = 0; 0,5; 1; 1,5), полученных в результате постепенной эквимолекулярной замены MgO в составе Mg₂Al₄Si₅O₁₈ на оксиды переходных металлов RO (R–Mn (II), Fe (II), Cu (II) и Zn) вплоть до полного замещения MgO в магнийалюмосиликатной системе. По классификации, принятой при изучении керамических материалов оксиды железа (II) и марганца (II) относятся к оксидам основной природы, а оксиды меди (II) и цинка – к оксидам амфотерной природы.

Целью работы было определение закономерностей процессов фазообразования в модифицированных магнийалюмосиликатных системах (2–X)MgO·XRO·2Al₂O₃·5SiO₂, 0 < X < 2 (R – Mn (II), Fe (II), Cu (II), Zn), их кинетических закономерностей и тепловых эффектов, а также зависимости свойств кордиеритоподобных керамических материалов от природы модифицирующих оксидов.

Физико-химические свойства (водопоглощение, открытая пористость, кажущаяся плотность, предел механической прочности на изгиб и сжатие), температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и удельное объемное электрическое сопротивление (ρ_v) синтезированных материалов определяли по методикам, утвержденным в области исследования керамики. Комплексное исследование структуры, фазового состава и процессов фазообразования проводилось методами рентгенофазового анализа (РФА), комплексного термического анализа, ИК-спектрокопии, сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием химического анализа (EDX) системы JED–2201 JEOL, дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

При изучении спексаемости керамических масс критериальными характеристиками являются огневая усадка, водопоглощение, открытая пористость и кажущаяся плотность. Результаты определения указанных характеристик синтезированных материалов позволили установить их зависимость от количества модифицирующей добавки, температуры обжига и температуры измерения. Установлено интенсифицирующее влияние всех модифицирующих добавок на степень спекания всех исследованных материалов. Интервал температур обжига (°C), характеризующийся максимумом усадочных явлений, возрастает в ряду модифицирующих оксидов слева направо: MnO (1000–1100) → FeO(1100–1150) → ZnO (1100–1200). Установленная закономерность удовлетворительно выполняется для всех исследуемых критериальных характеристик спекания (водопоглощение, кажущаяся плотность).

Методами рентгенофазового анализа, ИК-спектроскопии с использованием данных EDX химического анализа системы JED-2201 JEOL установлены закономерности процессов фазообразования, происходящих при обжиге смесей $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, в зависимости от природы модифицирующих (замещающих) оксидов. В системах модифицированных оксидами элементов основной природы (MnO и FeO), образуются твердые растворы алюмосиликатного ряда $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ ($0,5 < y < 1,5$) с кольцевым строением кремнийкислородного радикала, рентгенографически близкие высоко- и низкотемпературным модификациям алюмосиликата магния $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами амфотерной природы (ZnO и CuO), характеризуется присутствием силикатов и твердых растворов алюминатов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ ($0,25 < x < 0,75$).

Изучение кинетики фазообразования в реакционных смесях состава $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, проводилось методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) в изотермических условиях. Изотермический обжиг образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2 / 1300 с программным управлением при температурах от 900 до 1350 °C с шагом 50 °C в течение от получаса до 3,0 ч через каждые 30 минут. При определении скорости фазообразования методом РФА условия получения рентгенограмм для всех образцов были одинаковыми. Процесс фазообразования при всех температурах протекал в течение первых 30–45 мин, затем он замедлялся, постепенно приближаясь к завершению. Наибольшая скорость взаимодействия характерна для составов, модифицированных оксидами основной природы. Предложены уравнения процессов фазообразования $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ в системах $(2-X)\text{MgO} \cdot X\text{RO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Экспериментально установлено соответствие закономерностей протекания реакций фазообразования в исследуемых системах кинетическим уравнениям анти-Гинтслинга-Броунштейна для твердых растворов алюминатов и соединений алюмосиликатного ряда низкотемпературной модификации и анти-Яндера для твердых растворов алюмосиликатов высокотемпературной модификации. Установленное соответствие позволяет считать возможным применение диффузионной модели для описания механизмов лимитирующих стадий процессов фазообразования в них. В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранных кинетических моделей получены значения констант кинетических уравнений (K) и энергий активации (E_A) процессов образования $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$. Интенсификация реакций фазообразования в модифицированных системах подтверждается увеличением значений констант скоростей процессов образования $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ по сравнению с исходной немодифицированной системой. Первичным компонентом твердого раствора во всех исследуемых системах является алюминат RAl_2O_4 .

Методом ДСК определены тепловые эффекты процессов фазообразования $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (ΔH°_T), позволившие рассчитать отсутствующие в литературных источниках стандартные теплоты образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов ($\Delta H^\circ_{f, 298}$). Полученные данные позволили установить взаимосвязь между значениями стандартных теплот образования алюминатов $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ и алюмосиликатов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ и природой модифицирующих оксидов. По мере нарастания амфотерных свойств оксидов, образующих алюминаты, увеличиваются абсолютные значения их стандартных теплот образования (значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ для FeAl_2O_4 , CuAl_2O_4 и ZnAl_2O_4 соответственно – 2018; – 2029; – 2074 кДж/моль). Экзотермичность образования соединений алюмосиликатного ряда, содержащих оксиды MnO, FeO (менее основной природы по сравнению с оксидом MgO) повышается, что позволяет считать образование твердых растворов алюмосиликатов $\text{Mg}_{2-y}\text{R}_y\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ по сравнению с образованием $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ энергетически более предпочтительным. Значения $\Delta H^\circ_{f, 298}$ твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (R – Mn (II), Fe (II)) свидетельствуют об их энергетической устойчивости по отношению к простым веществам, однако процессы образования твердых растворов $\text{Mg}_{1-x}\text{R}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ (R – Mn (II), Fe (II)) в исследуемых системах сопровождаются выделением меньшего количества

теплоты по сравнению с процессами образования твердых растворов $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Zn_xAl_2O_4$. Это позволяет считать, что меньшая энергетическая устойчивость образующихся продуктов $Mg_{1-x}Mn_xAl_2O_4$ и $Mg_{1-x}Fe_xAl_2O_4$ обуславливает в условиях синтеза их дальнейшее взаимодействие с образованием твердых растворов алюмосиликатов $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$.

По результатам высокотемпературных калориметрических исследований установлен характер взаимосвязи термодинамических и кинетических параметров процессов фазообразования в модифицированных магнийалюмосиликатных системах. Для малоэкзотермических процессов фазообразования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов низкотемпературной модификации характерна прямая пропорциональная зависимость между тепловым эффектом и энергией активации исследуемого процесса. Для процессов фазообразования алюмосиликатов высокотемпературной модификации, протекающих при более высоких температурах и сопровождающихся выделением большего количества теплоты, установлено уменьшение энергии активации процесса при увеличении абсолютной величины его теплового эффекта.

Установлено, что ТКЛР модифицированных керамических композиций уменьшается по ряду модифицирующих оксидов $ZnO - FeO - MnO$, а цинк- и марганецсодержащие композиции имеют более высокое $((0,3-3,5) \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см})$ по сравнению с кордиеритом $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ($3,2 \cdot 10^{10} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) удельное объемное электрическое сопротивление. Снижение ТКЛР керамических композиций обусловлено большей степенью ковалентности связи в оксидах ZnO , FeO и MnO по сравнению с MgO , что объясняется усилением поляризационных процессов, обусловленных электронной структурой атомов Zn , Fe и Mn . Ковалентность связи $Cu-O$ больше ковалентности связи $Mg-O$. Однако в случае образцов, модифицированных оксидом меди, вероятно, более существенное влияние на ТКЛР оказывает строение кристаллической решетки материала (образующегося твердого раствора $Mg_{1-x}Cu_xAl_2O_4$). Большие размеры ионов Zn^{2+} и Mn^{2+} по сравнению с ионом Mg^{2+} и строение внешних электронных оболочек способствуют снижению подвижности примесных и собственных ионов проводимости, что может быть связано с особой энергетической устойчивостью nd^5 и nd^{10} - конфигураций, соответствующих половинному и полному заполнению d -орбитали. Электросопротивление образцов материалов, содержащих в своем составе оксиды железа и меди (II), оказывается несколько меньшим по сравнению с другими образцами. С одной стороны, это можно объяснить, менее энергетически устойчивым строением внешней электронной оболочки соответствующих ионов по сравнению с ионами марганца и цинка, а, с другой стороны, возможным образованием свободных электронов в результате процессов взаимных превращений: $Cu^{+2} \leftrightarrow Cu^+$ и $Fe^{+2} \leftrightarrow Fe^{+3}$ в образцах материалов, модифицированных оксидами меди (II) и железа (II).

Установлено улучшение физико-химических, тепло- и электрофизических (температурный коэффициент линейного расширения $(0,7-2,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; удельное объемное электросопротивление $(0,3-3,5) \cdot 10^{11} \text{ Ом} \cdot \text{см}$) свойств керамических материалов состава $(2-X)MgO \cdot XRO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($R - Mn$ (II), Fe (II), Zn) по сравнению с используемым в настоящее время аналогом $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ (кордиерит). Все исследуемые материалы, полученные в интервале температур обжига ($1050-1200^\circ\text{C}$) имеют механическую прочность на изгиб $60,0-91,5 \text{ МПа}$, что в $1,2-2,1$ раза превышает механическую прочность алюмосиликата магния.

Проведенные комплексные исследования позволили установить интенсифицирующее действие модифицирующих оксидов на процессы фазообразования в системах $(2-X)MgO \cdot XRO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$ ($R - Mn$ (II), Fe (II) и Zn), приводящее к снижению температуры синтеза керамических материалов на $100-250^\circ\text{C}$. Анализ основных характеристик исследованных процессов (энергий активации процессов образования и стандартных теплот образования $\Delta H^\circ_{f, 298}$ твердых растворов $Mg_{1-x}R_xAl_2O_4$ и $Mg_{2-y}R_yAl_4Si_5O_{18}$), а также установленное улучшение свойств синтезированных материалов в сочетании с уменьшением энергоемкости их производства позволяют сделать вывод о

целесообразности использования оксидов ZnO, FeO, MnO [Патент РБ № 12848 // Б.И. № 1. 2010. С. 88.] для модифицирования системы $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ с целью получения термостойкой электроизоляционной керамики и снижения энерго- и ресурсоемкости ее производства по сравнению с применяемыми в настоящее время аналогами (кордиерит $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$).

ФОСФАТСОДЕРЖАЩИЕ ПИГМЕНТЫ ДЛЯ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТАЛЛОВ С УЛУЧШЕННЫМИ АНТИКОРРОЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

PHOSPHATE CORROSION-RESISTING PIGMENTS FOR PAINT COATINGS OF METALS

В.А. Ашуйко, Н.П. Иванова, О.И. Салычиц, Л.Н. Новикова

Белорусский государственный технологический университет (г. Минск)

[oliSa @list.ru](mailto:oliSa@list.ru)

Коррозионное разрушение металлов, происходящее при воздействии агрессивных сред (атмосфера, химические производства), вследствие химических и электрохимических процессов, протекающих на поверхности металлов, является одной из важнейших научно-технических и экономических проблем, приобретающих особую актуальность в последние годы в связи с все более интенсивным развитием металлоемких отраслей промышленности, а также ужесточением условий эксплуатации металлов, как в промышленности, так и в городском хозяйстве. Согласно данным отраслевых литературных источников ежегодно около четверти всего произведенного в мире металла разрушается в результате взаимодействия металлических конструкций с коррозионной средой. Восстановление оборудования, различных конструкций и сооружений, изготовленных из металла, требует значительных материальных затрат. Прямые потери от коррозии составляют в среднем около 4–5% национального дохода промышленно развитых стран. Однако, во многих случаях вследствие косвенных расходов, вызванных простоями технологических линий, снижением производительности оборудования и качества производимой продукции, нанесенный ущерб может в несколько раз превышать затраты на ремонт и восстановление металлических конструкций и оборудования.

Наиболее доступным для широкого круга потребителей и в некоторых случаях более предпочтительным способом защиты металлов от коррозии является нанесение на поверхность металлических изделий защитных лакокрасочных материалов (лаки, краски, грунтовки, эмали и др.). Важной составной частью лакокрасочных покрытий являются пигменты – вещества, обеспечивающие цветность и коррозионную устойчивость лакокрасочных материалов. Эффективность лакокрасочных покрытий в настоящее время оценивается как комплекс функциональных (противокоррозионных, декоративных, износостойких и пр.), экономических и экологических показателей.

В наибольшей степени современным требованиям по универсальности применения, низкой токсичности, невысокой стоимости, технологическим свойствам и ингибирующей активности отвечают пигментные фосфаты. Противокоррозионное действие пигментов этого (ингибирующего) типа обусловлено способностью фосфатов к комплексообразованию, результатом которого является формирование на поверхности металлического субстрата пленок, пассивирующих коррозию. Кроме того, в условиях коррозионного процесса полифосфатные ионы деполимеризуются и генерируют активные фосфатные радикалы, которые способствуют формированию новых пассивирующих участков на корродирующей поверхности. Однако ингибирующая эффективность фосфатов во многом зависит от концентрации ингибитора в составе лакокрасочного покрытия или композиции пигмента.

Добавление соединений переходных элементов в состав пигментных фосфатов позволит не только скорректировать ингибирующую активность фосфатов, но и расширить цветовую гамму используемых лакокрасочных материалов.

Цель настоящей работы – синтез пигментов, содержащих фосфаты и другие соединения переходных металлов (титанаты, карбиды, оксиды, комплексные соединения), обеспечивающих антикоррозионные свойства ЛКМ, и изучение их свойств.

Синтезированы пигменты, включающие соединения переходных металлов в различных степенях окисления – фосфаты, титанаты, карбиды, оксиды, комплексные

соединения $(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2, \text{CaTiO}_3, \text{WC}, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{NiO}, \text{ZnO}, [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3)$ с различным содержанием компонентов. Выбор исходных компонентов обусловлен их низкими химической активностью и водорастворимостью и высокой коррозионной стойкостью. Синтез компонентов, составляющих пигментную часть ЛКМ, $(\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2, [\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_6](\text{OH})_3)$ проводили по разработанным лабораторным методикам. Приготовление композиций пигментов осуществляли путем смешения индивидуальных веществ (реактивов марки ч.д.а. или синтезированных веществ), в соответствии с заданной рецептурой. Составляющие пигментной части измельчали на вибрационной центробежно-шаровой мельнице до определенного зернового состава (размер частиц 40–80 мкм) и взвешивали. Смесь взвешенных компонентов подвергали совместному сухому помолу в лабораторной одностаканной планетарной мельнице фирмы «FRITSCH» до остатка на сите с сеткой № 0063 – 1–2 %. Маслосмолность пигментов I и II рода определяли по стандартной методике (ГОСТ 21119). Значение водородного показателя (pH) водных вытяжек (10 % водных суспензий синтезированных пигментов) определяли с использованием pH-метра HI-221 и прибора для титрования TitroLine Easy. На основании проведенных исследований установлено, что композиции синтезированных пигментов зеленого, серо-голубого и коричневого цветов обладают низкими водорастворимостью ($\text{PP} = 1, 02 \cdot 10^{-15} - 4,72 \cdot 10^{-32}$) маслосмолностью I ($(16,0 \pm 0,7 - 40,0 \pm 1,2)$ г/100 г пигмента) и II рода ($(31,0 \pm 0,5 - 83,0 \pm 2,0)$ г/100 г пигмента). pH водных вытяжек пигментов составил 6,0–9,5.

Большинство коррозионных процессов, протекающих в условиях эксплуатации металлов в различных средах (морская вода, атмосфера, химические производства), носят электрохимический характер. Поэтому противокоррозионную эффективность пигментов исследовали электрохимическим (потенциодинамическим) методом по анодной и катодной поляризации стали марки Ст3 с площадью рабочей поверхности 1 см^2 (рабочий электрод) в суспензиях пигментов в 0,5 М растворе хлорида натрия, а также по изменению электродных потенциалов стали в суспензиях синтезированных пигментов во времени. Для оценки противокоррозионных свойств пигментов предварительно проводили электрохимические исследования коррозионной стойкости металла в среде раствора хлорида натрия в отсутствие пигмента. Потенциодинамические поляризационные кривые снимали в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом при скорости разверстки потенциала 2 мВ/с, используя программатор IPC-ProM. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Все потенциалы, приведенные в работе, пересчитаны в шкалу нормального водородного электрода. Температуру поддерживали с точностью $\pm 10^\circ\text{C}$, используя термостат марки U2C.

Экстраполяция линейных анодных и катодных tafelевских участков поляризационных кривых на стационарный потенциал позволила определить плотности тока коррозии, ток коррозии (при рабочей площади электрода 1 см^2) и потенциал коррозии стали в среде хлорида натрия. Количественно действие пигментов-ингибиторов на скорость коррозионного процесса характеризовали весовым K_m и глубинным Π показателями, величиной защитного эффекта Z и коэффициентом защитного действия γ . Скорость коррозии (весовой и глубинный показатель) определены по плотности тока коррозии.

Установлено, что, в суспензиях пигментов скорость коррозии снижается в 2–11 раз в зависимости от состава пигмента. Пигменты, содержащие гексабензоат железа (III), характеризуются невысокими показателями коррозионной стойкости, что обусловлено, прежде всего, повышенной кислотностью их водных суспензий (pH водных вытяжек составил 6,0). Пигменты, содержащие ортофосфаты никеля (II), цинка и железа (II) в композиции другими соединениями переходных металлов, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты от коррозии 51–91 %. На основании полученных результатов было принято решение о целесообразности дальнейшей работы в направлении разработки составов пигментов, содержащих фосфаты различных переходных металлов.

Исследованы физико-химические свойства и коррозионная стойкость фосфатсодержащих пигментов в композиции с оксидами переходных металлов. Синтезировано 12 композиций пигментов, включающих фосфаты переходных металлов ($\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$) и оксид цинка, с различным содержанием фосфатной составляющей (от 20 до 80 мас.%). Определены маслосмолемкость I и II рода и pH суспензий синтезированных композиций пигментов. Величина pH суспензии всех синтезированных пигментов составила 6,9–7,9. Маслосмолемкость I и II рода синтезированных композиций пигментов составила ((15,0±0,5–33,0±1,0) г/100 г пигмента) и ((59,0±1,–125,0±2,0) г/100 г пигмента) соответственно. Наибольшая маслосмолемкость I и II рода характерна для составов пигментов, содержащих фосфат никеля. В целом по ряду фосфатов $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ – $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ наблюдается снижение маслосмолемкости фосфатсодержащих пигментов, что коррелирует с результатами исследования маслосмолемкости фосфатов в отсутствие их композиции с ZnO.

Оценку защитных свойств синтезированных композиций пигментов проводили с использованием метода измерения электродного потенциала стали в суспензиях пигментов. Измерения электродных потенциалов стальной пластинки (рабочий электрод) с площадью рабочей поверхности – 4 см² проводили при непосредственном погружении в раствор электролита (в суспензиях пигментов и в растворе NaCl без пигмента) при непрерывном перемешивании и наложении внешнего тока поляризации 0,04 А. В качестве электрода сравнения использовали насыщенный хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ. Известно, что эффективные ингибиторы коррозии, как правило, смещают электродный потенциал в положительную сторону и при достижении защитной концентрации это смещение довольно устойчиво и во времени. Из приведенных данных следует, что для всех пигментов, содержащих фосфаты, в начальный момент времени (до 5 мин) происходит значительное смещение величины электродного потенциала в отрицательную область от –159 до –410 мВ.

На основе разработанных составов пигментов, содержащих $\text{Ni}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ в композиции с оксидом цинка, изготовлены образцы грунтовок. Противокоррозионную эффективность полученных покрытий исследовали электрохимическим методом по анодной поляризации стали с покрытием (системы металл – покрытие) в насыщенном растворе хлорида натрия. В качестве объектов исследования использовали пластинки из углеродистой стали 08кп толщиной 0,8–1,0 мм, размером 15×70 мм с нанесенным с двух сторон грунтовочным покрытием, содержащим разработанные составы пигментов. В данном случае измерения проводили в потенциостатическом режиме при ступенчатом изменении потенциала через 20 мВ с выдержкой тока при каждом потенциале в течение 1 мин. После погружения образца в раствор определяли величину равновесного потенциала в течение 5 минут. Измерение стационарных потенциалов системы металл – покрытие проводили при температуре 20±2°C в шкале хлорсеребряного электрода сравнения в течение 24 часов. Потенциал металла измерялся через 1, 3, 5, 10, 15, 30, 60 мин, 1 сут. Снятие анодных поляризационных кривых проводили с использованием потенциостата ПИ–50–1 и программатора задающего напряжения ПР–8. Испытания проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке.

Не смотря на то, что электродный потенциал не является абсолютным показателем стойкости металла в данной среде, по его установившемуся значению и характеру зависимости от времени можно судить о поведении металла в данной среде. Установлено смещение величины электродного потенциала стали, как с одно- так и двухслойным покрытием толщиной 21±5 мкм и 47±7 мкм соответственно, в положительную сторону. В ряду синтезированных композиций пигментов, содержащих фосфат цинка – фосфат железа (II) – фосфат никеля (II), наблюдается увеличение степени смещения поляризационных кривых в область меньших токов и повышение коррозионной стойкости системы металл – покрытие. Увеличение количества фосфатной составляющей в композиции пигмента более 40 мас.% приводит к снижению эффективности ингибирования.

Разработанные пигменты, содержащие фосфаты никеля (II) и железа (II) в композиции с оксидом цинка, характеризуются малым током коррозии и высокой эффективностью защиты 71–99 %, что обуславливает целесообразность использования фосфатсодержащих пигментов в комплексе с другими соединениями переходных металлов в составе ЛКМ в качестве эффективного средства противокоррозионной защиты.

ГОМОГЕНИЗАЦИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СПЛАВОВ СИСТЕМЫ ВИСМУТ—СУРЬМА

HOMOGENISATION OF THE BISMUTH – ANTIMONY ALLOYS

В.Г. Шепелевич

Белорусский государственный университет,

E-mail: Shepelevich@bsu.by

Сплавы системы висмут-сурьма, содержащие 8 – 15 ат. % Sb, благодаря своим кинетическим свойствам (удельному электросопротивлению, дифференциальной термо-э.д.с., коэффициенту теплопроводности и др.) находят широкое применение в приборостроении, в том числе и создании термоэлектрических устройств, работающих при температурах ниже комнатных [1, 2]. Однако сплавы системы висмут – сурьма склонны к образованию при кристаллизации дендритной и ячеистой структуры, влияющей на их кинетические свойства и ухудшающей термоэлектрические параметры. В связи с этим в данном сообщении представлены результаты исследования стабильности дендритной структуры и влияния гомогенизации на кинетические свойства сплавов висмута с концентрацией сурьмы 8 – 12 ат. %.

Поликристаллические сплавы Bi – (8 – 12) ат. % Sb приготовлены литьем в графитовую изложницу. Средняя скорость охлаждения расплава 10^2 К/с. Исследование дендритной структуры проводили с помощью растровой электронной микроскопии, металлографического и рентгеноспектрального анализов. Удельное электросопротивление ρ , магнетосопротивление β , коэффициент Холла R и дифференциальную термо-э.д.с. α исследуемых образцов измеряли в интервале 77 – 293 К компенсационным методом..

В литых образцах сплавов Bi – (8 – 12) ат. % Sb образуется дендритная структура. Расстояние между главными осями соседних дендритов находится в пределах 25 – 50 мкм. Рентгеноспектральные исследования поликристаллического сплава Bi – 9 ат. % Sb показали, что концентрация сурьмы в центре дендритов составляет ≈ 20 ат. %, а в междендритных областях достигает ≈ 2 ат. %.

Литые поликристаллические подвергались гомогенизационному отжигу. Магнетосопротивление и абсолютная величина коэффициента Холла исследуемых поликристаллических сплавов при гомогенизации сначала монотонно увеличиваются, а затем не изменяются. Более сложно при гомогенизации изменяется удельное электросопротивление: для сплава с 8 ат. % Sb уменьшается на несколько процентов, для сплава с 12 ат. % Sb при низких температурах увеличивается, а при комнатных – незначительно уменьшается. Значения кинетических коэффициентов литых поликристаллов при 77 К до и после гомогенизации при 538 К в течение 20 ч, представлены в таблице.

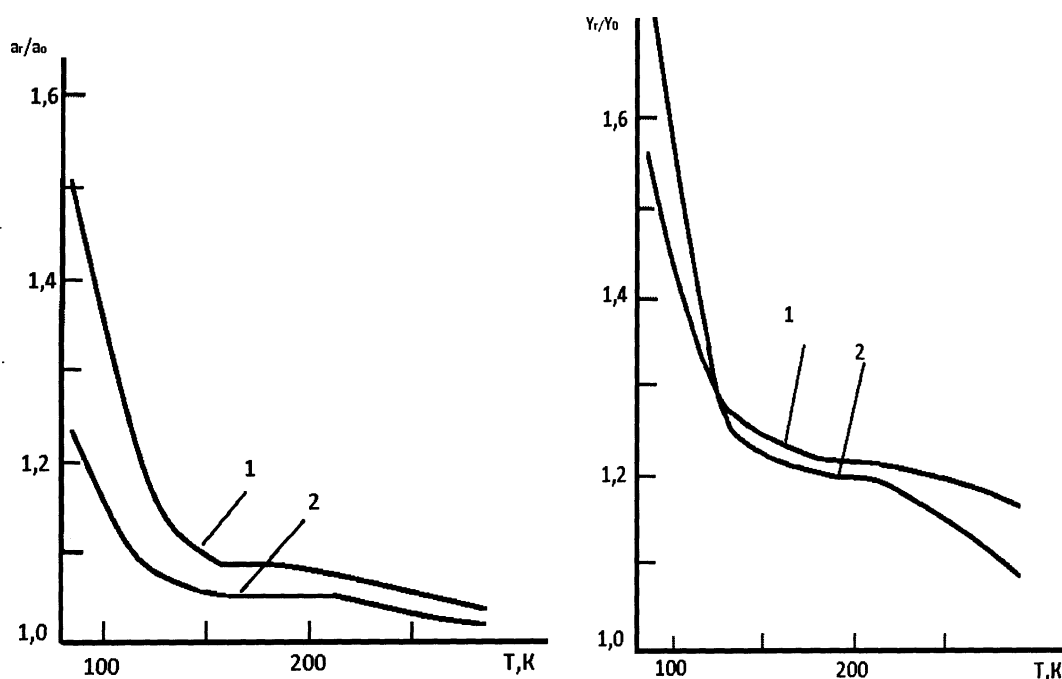
Таблица. Кинетические коэффициенты сплавов висмута с сурьмой, измеренные при 77 К до и после гомогенизации

Концентрация сурьмы	Состояние сплава	Уд.электросопр. ($\rho \cdot 10^8$, Ом·м)	Магнетосопрот. β	Кэфф. Холла ($R \cdot 10^6$, м ³ /Кл)
8	Исходное	137	0,200	-14,8
8	Гомогенизированное	127	0,380	-23,8
12	Исходное	161	0,105	-12,5
12	Гомогенизированное	213	0,430	-51,3

Процессы переноса в сплавах системы висмут – сурьма определяются электронами и дырками, концентрации которых равны. Расчет по двухзонной изотропной модели показал, что в процессе гомогенизации сплавов происходят уменьшения концентрации носителей зарядов и увеличение их подвижностей.

Легирование висмута сурьмой до 10 ат. % приводит к уменьшению концентрации электронов и дырок и увеличению их подвижностей [3]. При дальнейшем увеличении содержания сурьмы наблюдается увеличение концентрации носителей тока и уменьшение их подвижности. Дендритная ликвация в исследуемых сплавах вызывает образование областей, обогащенных и обедненных сурьмой, поэтому в дендритных образцах концентрация носителей заряда будет более высокой, а их подвижность – более низкой, чем в сплавах с однородным распределением сурьмы. При гомогенизации происходит постепенное уменьшение областей с повышенной и пониженной концентрацией сурьмы, что приводит к уменьшению концентрации электронов и дырок и увеличению их подвижностей.

Гомогенизация сплавов Bi – (8 – 12) ат. % Sb приводит к увеличению абсолютной величины дифференциальной термо-э.д.с. На рис. 1 представлены температурные зависимости $\alpha_r(T)/\alpha_o(T)$ ($\alpha_o(T)$ и $\alpha_r(T)$ – дифференциальные термо-э.д.с. сплавов до и после гомогенизации при 538 К в течение 20 ч. Дендритная структура наиболее сильно влияет на дифференциальную термо-э.д.с. при низких температурах. Дифференциальная термо-э.д.с. сплавов принимает экстремальное значение при концентрации сурьмы ≈ 10 ат. % [4].



а б

Рис. 1. Температурная зависимость отношения $\alpha_r(T)/\alpha_o(T)$ (а) и $Y_r(T)/Y_o(T)$ (б) для сплавов, содержащих 8 (1) и 12 (2) ат. % Sb

Изменения ρ и α при гомогенизации сплавов обуславливает увеличение термоэлектрического коэффициента мощности $Y = \alpha^2/\rho$. На рис. 1 представлена температурная зависимость отношения $Y_r(T)/Y_o(T)$, (Y_o , Y_r – термоэлектрические коэффициенты мощности до и после гомогенизации). Гомогенизация приводит к значительному увеличению термоэлектрического коэффициента мощности сплавов в области низких температур.

Гомогенизация сплавов висмута с сурьмой протекает медленно. Время гомогенизации t_g определяли как время, в течение которого происходило изменение коэффициента Холла и магнетосопротивления при гомогенизационном отжиге. Металлографические исследования не обнаружили дендритной структуры после отжига в течение времени t_g . На рис. 2 представлена зависимость времени гомогенизации сплава Bi – 12 ат. % Sb от температуры отжига, которая может быть аппроксимирована выражением $t_g = A \exp(-E/kT)$ (A –

константа, ε – энергия активации, k – постоянная Больцмана). Энергия активации оказалась равной 1,0 эВ, что ненамного превышает сумму энергий активаций образования вакансий и их миграций.

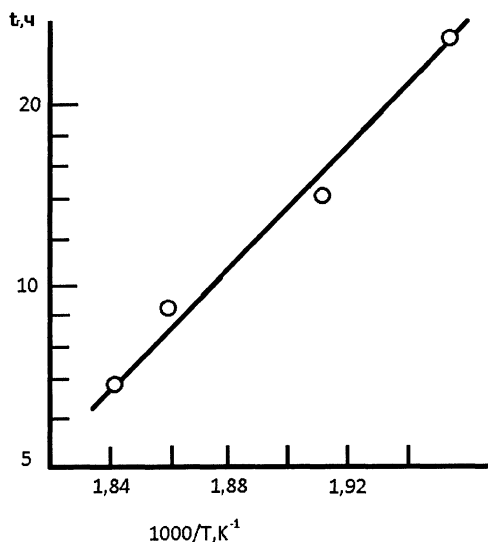


Рис. 3. Зависимость времени гомогенизации от температуры отжига сплава Bi – 12 ат. % Sb

Следует отметить, что процесс гомогенизации является длительным и энергозатратным. Поэтому данные исследования показывают, что целесообразно использовать технологии получения сплавов висмут – сурьма, при которых в процессе кристаллизации формируется структура с однородным распределением компонентов. К таким технологиям относится высокоскоростное затвердевание, при котором скорость охлаждения жидкой фазы достигает 10^6 К/с. Исследования показали, что абсолютная величина дифференциальной термо-э.д.с. сплава Bi – 12 ат. % Sb в виде быстрозатвердевших фольг выше, массивных образцов монокристаллов и порошковых брикетов [5].

Таким образом, гомогенизация сплавов висмута с сурьмой приводит к существенному увеличению магнетосопротивления, абсолютных величин коэффициента Холла и дифференциальной термо-э.д.с. и термоэлектрического коэффициента мощности.

Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект № Ф13МЛД-007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Иорданишвили Е.К. Термоэлектрические источники питания. М.: Сов. Радио, 1968. 183с.
2. Шепелевич В.Г., Гречанников Э.Е. Взаимосвязь структуры и физических свойств сплавов висмут—сурьма. Мозырь: УО МГПУ им. И.П. Шамякина, 2007. 128 с.
3. Иванов Г.А., Попов А.М. Электрические свойства сплавов висмут—сурьма. Физика твердого тела. 1963. Т. 5, № 9. С. 2409.
4. Левицкий Ю.Т., Иванов Г.А. Высокотемпературные исследования электрических и гальваномагнитных свойств сплавов Bi – Sb. Физика металлов и металловедение. 1969. Т.28, № 5. С. 804.
5. Шепелевич В.Г. Модифицирование структуры и свойств полуметаллов и их сплавов сверхбыстрой закалкой из расплава. Дис. ... докт. .физ.-мат. наук: 01.04.07. Минск, 1992. 402 с.

СТРУКТУРА, ЭЛЕМЕНТНЫЙ И ФАЗОВЫЙ СОСТАВ БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШЕГО СПЛАВА ФИЛДСА

STRUCTURE, ELEMENT AND PHASE COMPOSITION OF RAPIDLY SOLIDIFIED FIELD'S ALLOY

В.Г. Шепелевич, Л.П. Щербаченко

*Белорусский государственный университет,
E-mail: Shepelevich@bsu.by*

Легкоплавкий сплав Филдса находит широкое применение в различных отраслях промышленности: энергетике, машиностроении, металлургии, электротехнике, медицине и др. Его структура и свойства зависят от условий получения. В состав сплава входят дорогостоящие компоненты: 43 % Bi, 34 % Sn и 23 % In (здесь и дальше используются атомные проценты). В связи с этим получение сплава Филдса с помощью энерго- и ресурсосберегающих технологий, к которым относится и высокоскоростное затвердевание, и исследование его структуры является актуальным [1,2].

Сплав Филдса получен сплавлением компонентов в кварцевой ампуле. Затем капля его расплава инжигировалась на внутреннюю полированную поверхность быстровращающегося медного цилиндра. При кристаллизации получаются фольги длиной до 15 см и шириной до 15 мм. Толщина фольг находилась в пределах 30...100 мкм. При исследовании использовались фольги толщиной 40...80 мкм. Средняя скорость охлаждения жидкой фазы $\approx 10^5$ К/с. При исследовании микроструктуры использовались растровая электронная микроскопия, рентгеноструктурный и рентгеноспектральный микроанализы.

Проведено исследование распределения висмута, олова и индия вдоль длины фольги. Установлено, что в пределах погрешности измерения концентрация компонентов распределены однородно.

Изображение микроструктуры поперечного сечения фольги сплава Филдса приведено на рис. 1. Наблюдаются дисперсные выделения олова, висмута и соединения InBi, что подтверждено наличием дифракционных линий данных фаз.

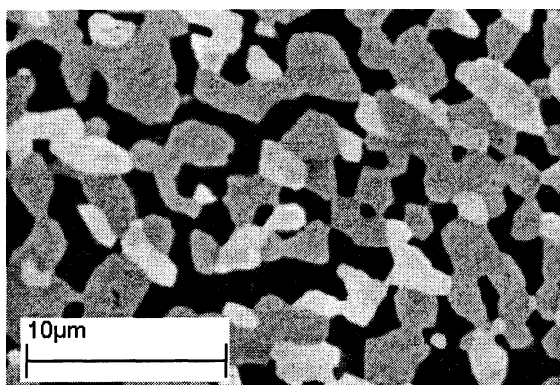


Рис. 1. Микроструктура поперечного сечения фольги сплава Филдса

В фольгах наблюдается микрокристаллическая структура. Фазы, входящие в быстрозатвердевший сплав, обладают анизотропией свойств. Вследствие этого свойства текстурированного сплава Филдса зависят от направления их измерения. Исследование текстуры фаз, содержащих в сплаве, проведено с помощью обратных полюсных фигур [3]. Полюсные плотности дифракционных линий рассчитывались методом Харриса. В таблице 1 приведены значения полюсных плотностей дифракционных линий висмута, олова и соединения InBi. Степень перегрева жидкой фазы составляла 20 и 160°C. Текстура

исследовалась в слое *A* фольги, контактирующем с поверхностью кристаллизатора, и в слое *B*, расположенном с противоположной стороны фольги.

Таблица 1. Полусные плотности дифракционных линий фаз в быстрозатвердевшей фольге сплава Филдса

Дифракционные линии	Слой <i>A</i> , $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$	Слой <i>A</i> , $\Delta T = 160^{\circ}\text{C}$	Слой <i>B</i> , $\Delta T = 20^{\circ}\text{C}$	Слой <i>B</i> , $\Delta T = 160^{\circ}\text{C}$
Висмут				
10 $\bar{1}$ 2	4,5	5,4	3,5	4,3
10 $\bar{1}$ 4	0,9	0,8	1,0	0,6
11 $\bar{2}$ 0	0,8	0,5	0,8	0,8
20 $\bar{2}$ 0	0,6	0,6	0,8	1,1
20 $\bar{2}$ 2	0,4	0,1	0,5	0,4
12 $\bar{3}$ 0	0,4	0,4	0,5	0,3
12 $\bar{3}$ 2	0,0	0,0	0,5	0,0
0009	0,4	0,2	0,4	0,5
Олово				
200	5,3	5,7	4,6	5,8
101	0,4	0,2	0,7	0,2
220	0,2	0,0	0,3	0,0
211	0,0	0,0	0,1	0,0
301	0,0	0,0	0,2	0,0
112	0,1	0,1	0,1	0,0
InBi				
111	2,9	3,4	2,3	4,2
200	1,0	0,5	1,2	0,2
002	0,2	0,0	0,3	0,0
102	0,6	0,2	0,6	1,0
211	0,0	0,0	0,0	0,0
112	0,6	0,4	0,2	0,1
220	2,8	2,6	3,0	2,5
202	1,2	2,3	1,5	1,4
212	0,7	0,6	0,8	0,5
311	0,0	0,0	0,0	0,0

В быстрозатвердевшей фольге сплава Филдса все фазы имеют текстуру. В висмуте формируется текстура (10 $\bar{1}$ 2). На данную ориентировку приходится 0,5...0,7 объема висмута. В олове максимальное значение полюсной плотности принадлежит дифракционной линии 200, т.е. образуется текстура (100). На долю данной текстуры приходится 0,85 ... 0,95 объема олова. Слабовыраженная текстура наблюдается в соединении InBi. Наибольшие значения полюсной плотности наблюдается для дифракционных линий 111, 220 и 202. Аналогичные текстуры наблюдались ранее в фольгах чистых компонентов [4, 5], что обусловлено преимущественным ростом образовавшихся зерен, ориентированных указанными плоскостями параллельно поверхности фольги каждой из фаз, в направлении теплоотвода.

Кривая растяжения быстрозатвердевшей фольги сплава Филдса приведена на рис. 2. Расчет показал, что предел прочности достигает 21 МПа, а относительное удлинение составляет 180 %. Высокое значение относительного удлинения фольги обусловлено проявлением сверхпластичности быстрозатвердевшего сплава из-за дисперсности его зеренной структуры.

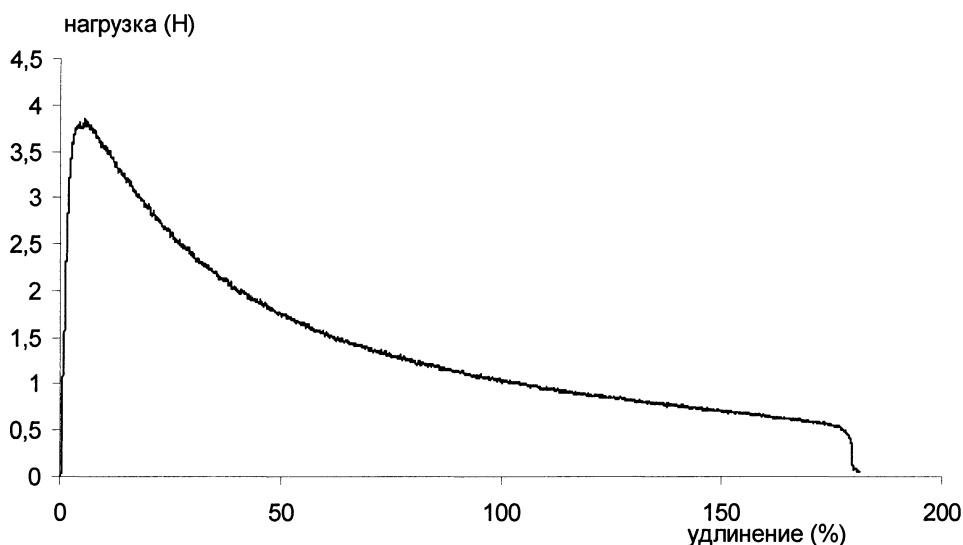


Рис. 2. Кривая растяжения фольги сплава Филдса

Таким образом, быстрозатвердевшие фольги сплава Филдса состоят из дисперсных выделений олова и соединения InBi . Фольги имеют микрокристаллическую структуру, сильно выраженные текстуры $(10\bar{1}2)$ висмута и (100) олова и слабые многокомпонентные текстуры соединения InB . Относительное удлинение быстрозатвердевшей фольги равно 180 %.

Работа выполнена при поддержке Белорусского Республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф13МЛД-007).

ЛИТЕРАТУРА

1. Высокоскоростное затвердевание расплавов (теория, технология и материалы) В.А. Васильев [и др.], под общей ред. Б.С. Митина. М.: «СП ИНТЕРМЕТ ИНЖИНИРИНГ», 1998. 400 с.
2. Гусакова С.В., Шепелевич В.Г. Быстрозатвердевшие сплавы олова. Минск: РИВШ, 2012. 150 с.
3. Русаков А.А. Рентгенография металлов. М.: Атомиздат, 1977. 480 с.
4. Шепелевич В.Г. Текстура быстрозакаленных фольг висмута, сурьмы и их сплавов // Кристаллография. 1991. Т.36. №1. С.238–239.
5. Гусакова О.В., Шепелевич В.Г. Зеренная структура и текстура быстрозатвердевших фольг олова, полученных при различных режимах сверхбыстрого охлаждения // Материалы, технологии, инструменты. 2010. Т. 15, № 2. С. 54 – 57.

ХИМИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БЫСТРОЗАТВЕРДЕВШИХ ФОЛЬГ СПЛАВОВ НА ОСНОВЕ ОЛОВА С ВИСМУТОМ И ЦИНКОМ

CHEMICAL AND THERMAL PROPERTIES OF RAPIDLY SOLIDIFIED TIN FOILS WITH BISMUTH AND ZINC

О.В. Гусакова, В.Г. Шепелевич

*Международный государственный университет им. А.Д. Сахарова
ol.gusakova@gmail.com, shepelevich@bsu.by*

Сплавы олова с висмутом и цинком активно используются в электронной промышленности в качестве бессвинцовых припоев [1]. К материалам заменяющим свинцовые припои предъявляются требования однородности микроструктуры, узкого интервала плавления и кристаллизации, высокой коррозионной стойкости. В наших исследованиях [2] показано, что при сверхбыстром охлаждении расплава легкоплавких материалов заивердевание протекает бездиффузионно с образованием пересыщенных твердых растворов микроструктура фольг формируется при их распаде. Это позволяет добиться однородности и дисперсности микроструктуры и, за счет этого, улучшить химические и термические свойства.

Объектом исследования являлись сплавы составов Sn – 7.5 мас. % Zn, Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. % Bi, Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi. Массивные образцы получались при скорости охлаждения расплава 10^2 К/с. Фольги сплавов получены кристаллизацией капли расплава на внутренней полированной поверхности вращающегося медного цилиндра. Скорость охлаждения расплава при этом составляла 10^5 К/с. Экспериментальная установка для исследования химической стабильности состояла из потенциостата ПИ-50-1-1 с программатором ПР-8 и двухкоординатного планшетного самописца ПДА-1. Электрохимические эксперименты выполнены в стандартной трехэлектродной стеклянной ячейке (20 мл) с разделенными электродными пространствами. Использовались платиновый вспомогательный электрод и насыщенный хлорсеребряный электрод сравнения (ЭВЛ-1МЗ) (+0,201 В относительно нормального водородного электрода). Потенциалы приведены относительно данного электрода сравнения. Электрохимические измерения проведены в растворе HCl (0,01 моль/л), в который для увеличения электропроводности был добавлен KCl (0,1 моль/л). В качестве рабочих электродов были использованы фольги и массивы. Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводились с помощью анализатора NETZSCH STA 449 C. Образцы нагревались со скоростью 10 °С/мин в температурном диапазоне от 30 до 250 °С.

На рисунке 1 представлены анодные потенциодинамические кривые фольг (а) и массивов (б) в растворе 0,01 моль/л HCl + 0,1 моль/л KCl. При погружении в электролит как фольг, так и массивов потенциал разомкнутой цепи составляет величину – 0,9 В ÷ – 0,85 В. Это значение близко к равновесному потенциалу окислительно-восстановительной пары Zn^{2+}/Zn^0 ($E^0_{Zn^{2+}/Zn^0} = -0,99$ В). Поэтому можно заключить, что на поверхности электродов всегда имеется некоторое количество цинка. В свою очередь, равновесие $Zn^0_{(эл-д)} - 2e \leftrightarrow Zn^{2+}$ на гетерогранице электрод/электролит определяет потенциал электрода в условиях разомкнутой цепи.

Как видно из рисунка 1а, при анодной поляризации фольг, не содержащих висмут, процесс окисления протекает весьма интенсивно даже при незначительных потенциалах электрода. Первоначальный рост анодного тока при $E > -0.9$ В отвечает окислению цинка, находящегося на поверхности образца, причем количество окисляющегося металла в этом случае невелико – металл окисляется только с поверхностных слоев, о чем свидетельствует спад анодного тока при $E > -0.6$ В. Резкий рост анодного тока при потенциалах $E > -0.4$ В связан с окислением олова и образованием на поверхности электрода слоя гидратированного оксида, а именно $SnO_2 \cdot nH_2O$.

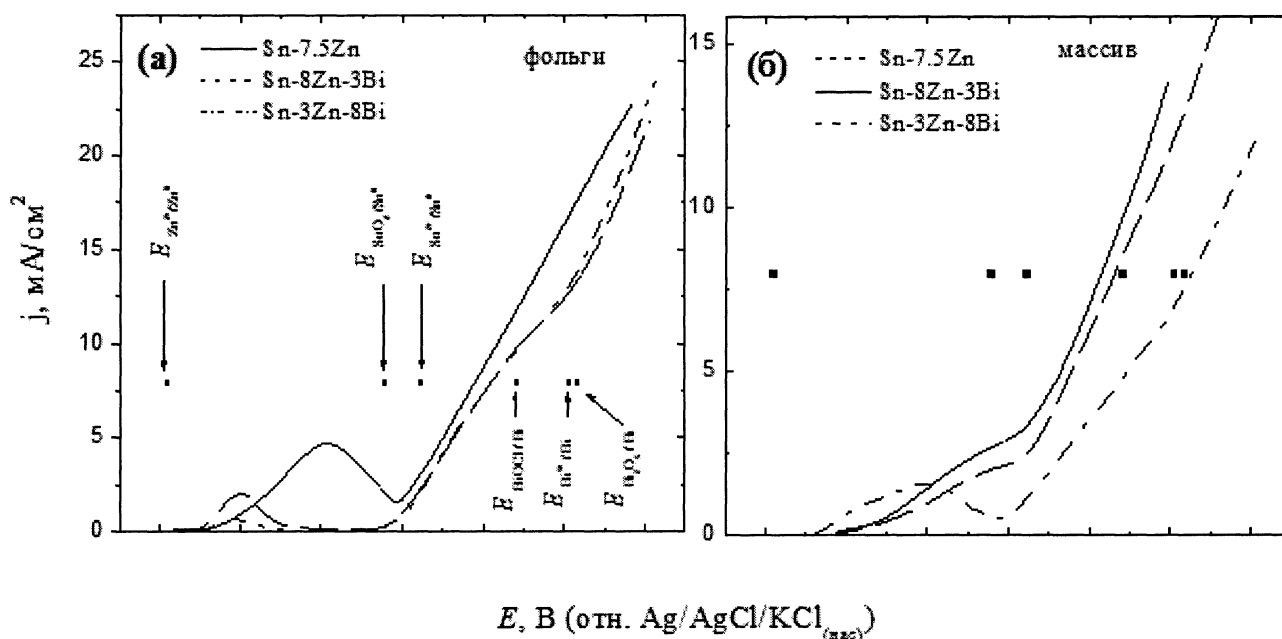


Рисунок 1 – Анодные потенциодинамические кривые фольг (а) и массивов (б) в растворе 0,01 моль/л HCl + 0,1 моль/л KCl

В случае анодной поляризации фольг, содержащих 3 и 8 % Bi, первоначально регистрируемый анодный ток в области потенциалов от $-0,9$ до $-0,6$ В также свидетельствует о наличии на поверхности образцов цинка. Однако количество цинка, способного окисляться в указанной области потенциалов, на поверхности этих образцов значительно меньше, чем в предыдущем случае, что свидетельствует о большей устойчивости образцов, содержащих Bi, к окислению. При потенциалах $E > -0,4$ В на фольгах с Bi, также как и на фольгах без Bi, регистрируется анодный ток окисления олова, а при потенциалах $E > -0,1$ В становится возможным процесс окисления висмута, вероятно до $\text{BiOCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при $E > -0,1$ В) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (при $E > 0$ В). В свою очередь, образование оксосоединений висмута способствует пассивации поверхности электрода, что и приводит к появлению излома на вольтамперной кривой.

Таким образом, на основании представленных вольтамперограмм можно заключить, что добавка висмута в сплавы Sn-Zn способствует увеличению устойчивости образцов по отношению к реакциям окисления в кислой среде. В области потенциалов от $-0,9$ до $-0,4$ В окисление фольг с добавкой Bi прекращается после окисления поверхностного слоя цинка, а при потенциалах положительнее $-0,4$ В протекает менее интенсивно, чем окисление фольг не содержащих Bi вследствие образования оксосоединений Bi и пассивации поверхности образцов.

Сравнительный анализ кривых окисления фольг и массивных образцов показывает, что окисления цинка в массивах протекает более интенсивно и общее количество окислевшегося цинка значительно больше т.к. рассчитанные заряды анодных пиков для массивов превышает заряды для фольг.

На рисунке 2 приведены результаты дифференциальной сканирующей калориметрии для фольг и массивных образцов эвтектического сплава Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. % Bi. Сравнительный анализ результатов показал, что плавление фольг происходит в более узком температурном интервале по сравнению с массивными сплавами и составляет 4,1 К и 9,3 К, соответственно. Положительное влияние увеличения скорости охлаждения расплава на термодинамические свойства вызвано повышением дисперсности и однородности структуры.

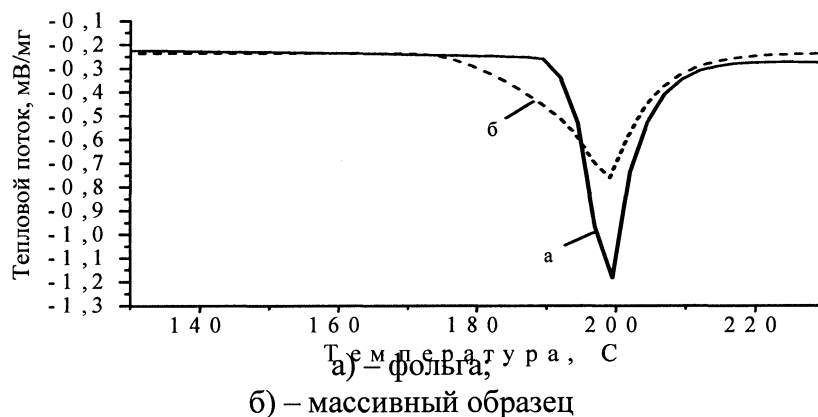
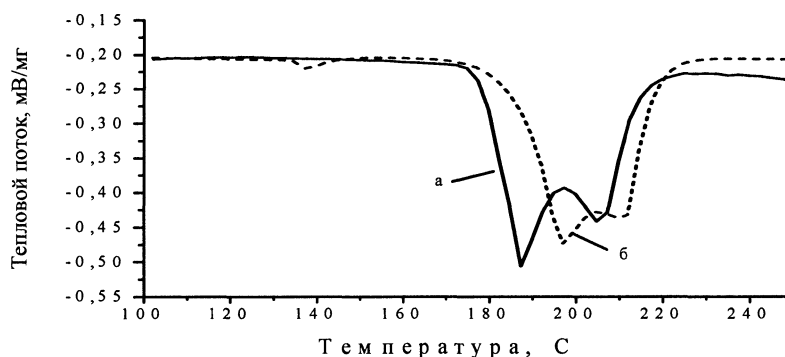


Рисунок 2 – Термограммы плавления сплава Sn – 8 мас. % Zn – 3 мас. %Bi

Исследованы также процессы плавления сплавов Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi., результаты представлены на рисунке 3. Обнаружено, что плавление массивных образцов сплавов Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi происходит в три этапа. Первый маленький пик на термограмме сплава соответствует плавлению участков с эвтектическим составом Sn – 57 мас % Bi. Затем наблюдается плавление эвтектики системы Sn – Zn и последний, третий пик соответствует плавлению твердого раствора на основе олова. Для сплавов полученных сверхбыстрой закалкой из расплава наблюдается исчезновения пика плавления эвтектики системы олово-висмут. Это подтверждает предложенный нами механизм формирования микроструктуры фольг в результате распада пересыщенного твердого раствора, при котором распределение висмута по объему фольги однородно и участков с составом эвтектики не образуется.



а) – фольга;
б) – массивный образец

Рисунок 3 – Термограммы плавления сплава Sn – 3 мас. % Zn – 8 мас. % Bi

Таким образом, можно утверждать, что изготовление сплавов на основе олова методом сверхбыстрой закалки из расплава позволяет получить материалы повышенной коррозионной стойкостью и уменьшенным интервалом плавления.

Список литературы

1. Пивненко, В. Актуальность перехода к сплавам, используемым в бессвинцовых процессах / В. Пивненко // Радио компоненты. – 2006. – № 3 (9). – С. 8–35.
2. Гусакова, О.В., Шепелевич В.Г. Неоднородность микроструктуры фольг сплавов системы Sn – Bi полученных при сверхбыстрой кристаллизации из расплава // Материаловедение. – 2010. – № 7. – С. 29–34.

УТИЛИЗАЦИЯ ТЕПЛОВЫХ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ С ЦЕЛЬЮ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИХ ВИДОВ ЭНЕРГИЙ

UTILIZATION OF WASTE HEAT FROM INDUSTRIAL PLANTS TO PRODUCE EXERGY VALUABLE ENERGY

К.Л. Левков

Республиканское инновационное унитарное предприятие «Научно-технологический парк БНТУ «Политехник», levkov@icm.by

В промышленности и энергетике существует несколько типов использования тепловых отходов. Если вторичное тепло возвращается в технологию в качестве энергоносителя, то такой процесс относят к регенеративному использованию тепловых отходов или регенерацией. Наиболее распространенными примерами регенерации являются нагрев воздуха окислителя дымовыми газами в рекуператоре при металлургическом производстве, подогрев питательной воды с помощью отборов пара на тепловых электрических станциях и т.д.

Наиболее простым во многих случаях может быть утилизационное теплоиспользование. Этот термин подразумевает использование тепловых отходов не в технологических нуждах, а на стороне, например для создания микроклимата помещений. Утилизация тепловых отходов позволяет лишь косвенно уменьшить потребление первичного топлива, замещая энергию, генерируемую в энергосистеме, на собственно выработанную.

Наряду с этим существует комбинированное теплоиспользование, включающее оба перечисленных метода. Таким образом можно достичь максимальной эффективности использования энергетических ресурсов в промышленности и уменьшить затраты на выпуск продукции.

С учетом вышесказанного, для оценки энергоэффективности теплотехнологических процессов вводится ряд показателей. Одним из типов таких показателей является коэффициент полезного действия (КПД). Принято для промышленных теплотехнологий различать технологический и энергетический КПД.

Технологический КПД показывает совершенство технологического процесса с энергетической стороны и определяется из выражения:

$$\eta_{\text{от}} = \frac{Q_1}{(B - \Delta B)Q_i^0}$$

К полезному эффекту относится лишь количество полезно использованной на технологию теплоты Q_1 . Величины B и ΔB характеризуют, соответственно, расход топлива и сокращение расхода топлива при регенеративном теплоиспользовании. Величина Q_i^0 характеризует теплотворную способность топлива.

Более высоким значением обладает энергетический КПД. Этот показатель зачастую может не отражать реального положения дел и совершенства тепло-технологического процесса. К примеру, на практике может оказаться значение технологического КПД не превышающего 15-20%, а энергетический в той же технологии может составить 50-70%.

Энергетический КПД определяется из аналогичной зависимости:

$$\eta_{\text{от}} = \frac{Q_1 + Q_{\text{от}}}{(B - \Delta B)Q_i^0}$$

Однако, здесь в качестве полезного продукта учитывается еще и величина выигрыша $Q_{\text{от}}$, полученная за счет утилизационного теплоиспользования.

На практике часто оказывается, что регенеративное теплоиспользование не может быть применено в силу низкого потенциала энергоносителей или других причин. И возможно проводить утилизацию энергии только для других технологий.

Из вышесказанного следует сделать вывод о необходимости комплексного подхода при решении задачи использования тепловых отходов. Принято использовать понятие «вторичные энергетические ресурсы» (ВЭР) для обобщения всех видов вторичной энергии в энергетике и промышленности.

Рассмотрим возможность использования различных видов вторичной энергии в качестве утилизационной составляющей, что отражает следующая формулировка:

Вторичные энергоресурсы – это энергетический потенциал (запас энергии в виде физической теплоты, потенциальной энергии избыточного давления, химической энергии и др.) продукции, отходов, побочных и промежуточных продуктов, которые не могут быть использованы в самом агрегате, но могут частично или полностью применяться для энергоснабжения других потребителей.

Вторичные энергетические ресурсы (ВЭР) подразделяются на три основных группы: горючие, тепловые и избыточного давления.

ВЭР избыточного давления – это потенциальная энергия покидающих установку газов, воды, пара, имеющих повышенное давление, которое может быть еще применено перед выбросом в окружающую среду.

Горючие ВЭР – это отходы одного производства, которые могут быть утилизированы непосредственно в виде топлива в других производствах. К ним относятся, например, технологические газы черной и цветной металлургии, жидкие и твердые топливные отходы химической и нефтегазоперерабатывающей промышленности, щепа, опилки, стружка, щелоки деревообрабатывающей и целлюлозно-бумажной отраслей.

Тепловые ВЭР – это физическая теплота отходящих газов, основной и побочной (нецелевой) продукции производства: нагретых металла, шлаков и зол; горячей воды и пара, отработанных в технологических установках, системах охлаждения и пр. Тепловые ВЭР – наиболее распространенный вид энергетических отходов. Их утилизация должна проводится практически повсеместно. В то же время привлекаются в основном высокопотенциальные (высокотемпературные) тепловые ВЭР. Значительно меньше используется среднетемпературные энергетические отходы, низкотемпературные применяются еще реже.

Основное оборудование для использования тепловых ВЭР – котлы-утилизаторы (КУ), системы испарительного охлаждения промышленных печей, различного рода теплообменники, в том числе контактные нагреватели.

По температуре, с которой тепловые ВЭР покидают технологические агрегаты, их делят на высоко-, средне- и низкопотенциальные.

Четкой градации ВЭР по этому признаку нет. Можно принять, что к высокопотенциальным относятся ВЭР, температура которых превышает наименьшую температуру газов в автогенном процессе сжигания топлива (не менее 600°C). К низкопотенциальным принадлежат ВЭР, представляющие собой жидкости с температурой менее 100°C и газы с температурой ниже 300°C. В этом случае среднепотенциальные ВЭР по температуре будут занимать промежуточное положение между высоко и низкопотенциальными энергетическими отходами.

В целом основными источниками тепловых ВЭР в различных отраслях промышленности выступают технологические агрегаты, как правило, недостаточно совершенные с энергетической стороны.

Следует отметить, что тепловая энергия отходов, выходящая из технологического агрегата и используемая для подогрева вещественных потоков, поступающих в этот же агрегат (процессы регенерации и рекуперации), ко вторичным энергоресурсам не относятся.

В этом случае идут по пути наименьшего сопротивления и применяют тепловую энергию для подогрева стороннего объекта.

На сегодняшний день все большую актуальность приобретает новый путь использования тепловых отходов. Речь идет о выработке электрической или механической энергии с применением низкокипящих рабочих тел. К ним относят углеводороды (пентан, бутан и т.п.), фреоны и другие вещества с низкой температурой кипения. Традиционно

выработка энергии осуществляется при помощи паротурбинных установок, работающих по органическому циклу Ренкина.

В данном случае выработанная энергия может быть использована непосредственно на самом предприятии для технологических нужд. Различного рода тягодутьевые и нагнетательные устройства, транспортные средства и вспомогательное оборудование нуждается в электрической или механической энергии. В данном случае промышленный потребитель будет получать выгоду за счет замещения электроэнергии от электрической станции собственно выработанной энергией. В этом случае можно говорить, что осуществляется полезное использование тепловых отходов путем перевода их в другую форму энергии в самом технологическом процессе. Т.е. имеет место регенеративное теплоиспользование.

Таким образом, вырабатывая электрическую энергию при помощи турбоустановок с низкокипящим контуром, происходит своего рода регенеративное теплоиспользование со значительным увеличением качества энергии: низкопотенциальное тепло преобразуется в электроэнергию.

Данная технология позволяет также осуществлять утилизацию остаточной теплоты после турбоагрегата. Согласно второго закона термодинамики, для осуществления замкнутого цикла с целью совершения работы необходимо наличие холодного источника. В данном случае речь идет о конденсации паров низкокипящего теплоносителя. Для осуществления этого процесса может быть использован любой холодный теплоноситель, например вода, которая конденсируя пар низкокипящего рабочего тела, повысит свою температуру. Далее такая вода может быть использована для технологических целей или для создания микроклимата помещений.

Для преобразования тепловых отходов в электроэнергию разработана инновационная микротурбина ТурбоСфера, в основу которой заложен принципиально новый взгляд на турбостроение. Основное отличие ТурбоСферы заключается в стремлении приблизить процесс расширения потока к изотермическому, за счет большого количества ступеней расширения и подогрева. Этот процесс осуществляется на одном рабочем колесе и в одном агрегате, за счет конструктивных особенностей – ТурбоСфера сочетает в себе одновременно турбину, теплообменник и электрогенератор.

Нагрев потока происходит многократно, в соответствии с числом ступеней расширения, во время его движения от одного сектора рабочего колеса к другому. Перемещение потока идет по круговой спирали внутри каналов, которые образуют сферическую поверхность.

В ТурбоСфере может быть использован любой газ, находящийся как в идеально-газовой, так и в паровой областях. Греющим теплоносителем – любой низкотемпературный теплоноситель. Давления и температуры обоих утилизируемых потоков могут быть различными.

Оригинальность конструкции и универсальность ТурбоСферы позволяет существенно расширить область ее применения. Она способна выполнять следующие задачи:

1) Утилизация энергии избыточного давления природного газа на ГРС и ГРП и водяного пара в котельных.

2) Выработка электроэнергии из тепловых отходов: горячей воды, пара, дымовых газов.

3) Автономный источник электроэнергии на местных видах топлива, бытовых отходах, биотопливе.

Применение утилизационных комплексов на основе микротурбинных установок, позволит повысить энергоэффективность и рентабельность промышленных предприятий, снизить потребление первичного топлива и нагрузку на окружающую среду, за счет снижения количества загрязняющих выбросов.

НИЗКОПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ ТЕПЛОВЫЕ ВЭР ПРЕДПРИЯТИЙ КОНЦЕРНА «ЛЕГПРОМ»

LOW-TEMPERATURE HEAT WASTE FLOWS OF THE CONCERN "LEGPROM" ENTERPRISES

Д. Б. Муслина, Т.В.Бубырь

Белорусский национальный технический университет
e-mail: dasha106515@gmail.com, tanya_26@mail.ru

Удельный вес продукции концерна легкой промышленности в общем объеме экспорта товаров Беларуси в 2012 г. составил 9,3 %. Экспортируется она в 20 из 27 стран Евросоюза и снижение себестоимости продукции предприятий концерна, в т.ч. и энергетической составляющей себестоимости, является важной задачей специалистов отрасли в контексте сохранения и расширения рынков сбыта. На текстильных и трикотажных предприятиях концерна, где имеются операции крашения и сушки материала (тканей, ниток, сукна и пр., доля низкопотенциальных тепловых ВЭР доходит до величины не менее 30 % (90 тыс. Гкал/год) технологического потребления тепловой энергии, которое в свою очередь, составляет 70 % общего потребления тепловой энергии рассматриваемых предприятий, рисунок 1. К таким предприятиям можно отнести ОАО «БПХО», «Гронитекс», «Оршанский льнокомбинат», «Сопотекс», «КИМ», «Свитанок» и др.



Рисунок 1—Соотношение потребления тепловой энергии предприятиями текстильной отрасли. Существующее положение.

Среди причин, по которым ВЭР не используются, и структура теплоносителей, в которой доминирует пар, требуемый на технологические аппараты, и большое количество воды, образующейся в процессах крашения, выдержки, мыловки и промывки, загрязненной реагентами и удаляемой с температурой 30-40 °С в канализацию, и отсутствие приемлемых решений, и инерция прошлого, и пр. Примером такого режима потребления и сброса тепловой энергии может служить график потребления пара в течение одного цикла красильного аппарата на ОАО «Купалинка», который приведен на рисунке 2.

Появление самоочищающихся теплообменников ТТАИ, позволяющих работать на загрязненных стоках, и абсорбционных тепловых насосов (АБТН) при наличии пара или природного газа на предприятиях, требуемых для привода АБТН, позволяют изменить ситуацию с использованием ВЭР: жидкие стоки охлаждаются от начальной температуры до 20 °С, а сетевая вода нагревается до 85 °С. Все отопление (до 120 тыс. Гкал/год) и до 40 % технологического потребления тепловой энергии на красильные участки (200 тыс. Гкал/год) можно обеспечить с участием 40 % ВЭР, т.е. 80 тыс. Гкал в год составит экономия тепловой энергии, а это до 15 тыс. т у. т. или до 4 млн USD.

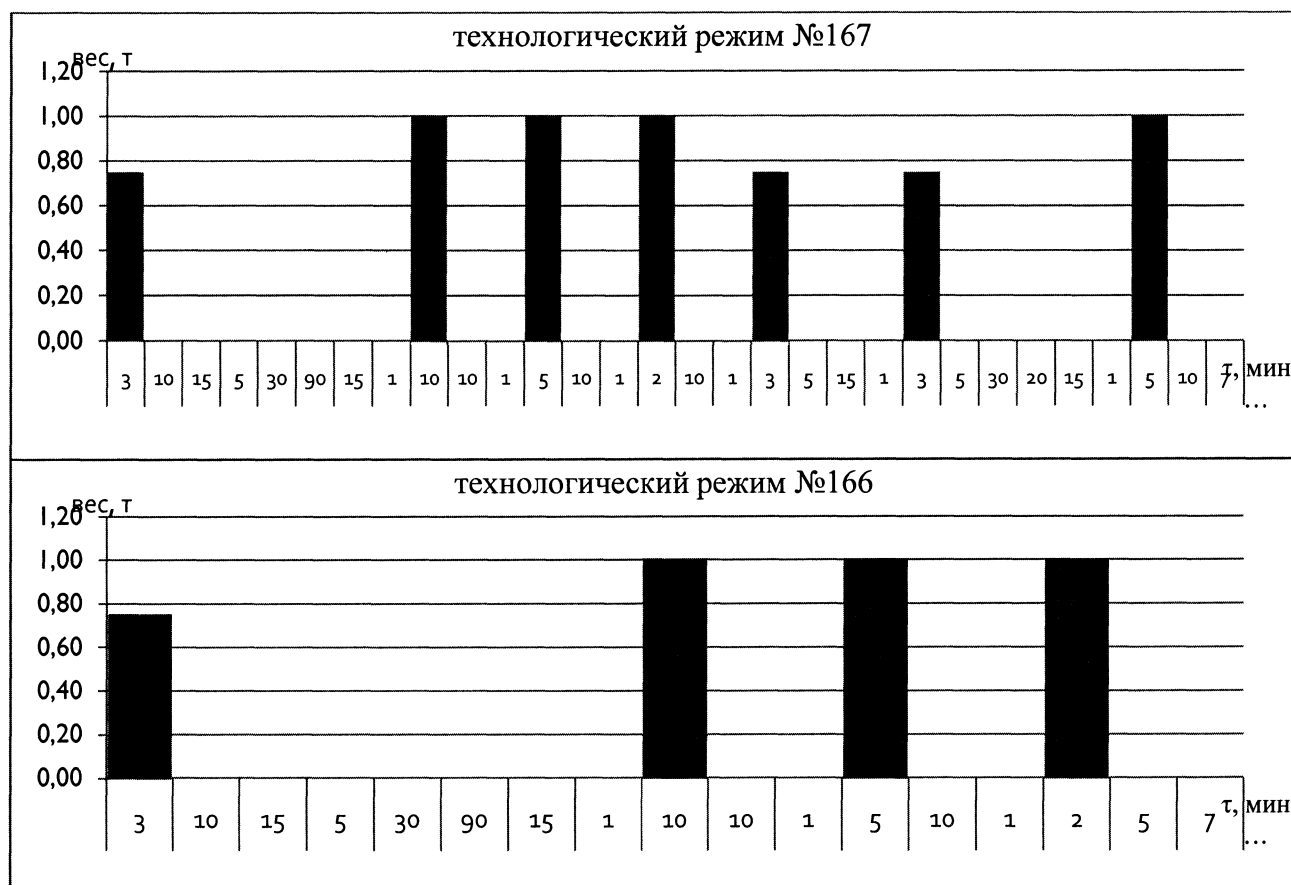


Рисунок 2—График потребления пара в течение одного цикла красильного аппарата на ОАО «Купалинка»

Надо отметить, что собственная когенерация вытесняет часть потенциальной нагрузки в сетевой воде и, тем самым, снижает объем утилизации ВЭР. Окупаемость инвестиций, как показывают расчеты, не превышает полутора лет. Устойчивость проектов к изменению различных факторов высокая, в т.ч. и по отношению к высокой ставке рефинансирования.

Литература

1. Сазанов Б. В., Ситас В. И. Теплоэнергетические системы промышленных предприятий. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 304 с.
2. Романюк В. Н., Ковалёв Я. Н. Энерготехнологическая перестройка производственных предприятий // Известия Белорусской инженерной академии. — 2000. — № 2. — С. 15–19.
3. Назмеев Ю. Г., Конахина И. А. Теплоэнергетические системы и энергобалансы промышленных предприятий: Учебник. — М.: МЭИ, 2002. — 407 с.
4. Gochwenoitr C. Regulation of Heat and Electricity Produced in CombinedHeatandPower Plants. Liberalization and Extent of CHP Usage // THE WORLD BANK [electronic resource]. — 2009. — №27201.
5. Алексеев Б. А. Новое в энергетике: производство и потребление электроэнергии, энергетика разных стран // Энергетика за рубежом. — 2005. — № 5. — С. 3–13.
6. MorenoMunoz A. Improvement of power quality using distributed generation // Electrical Power & Energy Systems. — 2010. — Vol. 32, № 10. — P. 1069–1076.
7. Хрусталёв Б. М., Романюк В. Н., Ковалев Я. Н., Коломыцкая Н. А. К вопросу обеспечения графиков электрической нагрузки энергосистемы с привлечением потенциала

энерготехнологических источников промышленных предприятий // Энергия и Менеджмент. — 2010. — № 1. — С. 4–11.

8. Попырин Л. С., Дильман М. Д. Эффективность технического перевооружения ТЭЦ на базе парогазовых установок // Теплоэнергетика. — 2006. — № 2. — С. 34–39.

9. Яковлев Б. В. Повышение эффективности систем теплофикации и теплоснабжения. — Мн.: Адукацыя і выхаванне, 2002. — 448 с.

СЕКЦИЯ «ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ»

SESSION " ENERGY EFFICIENT TECHNOLOGIES IN CONSTRUCTION"

ПАРОГАЗОГЕНЕРАТОР ПУЛЬСАР

STEAM-GAS GENERATOR FOR THERMO-HUMID TREATMENT PULSAR

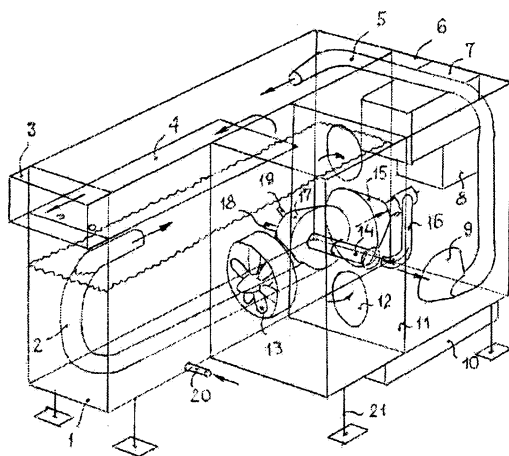
В.С. Северянин, Д.Г.Макарук

УО «Брестский государственный технический университет», innovation@bstu.by

Парогазогенератор ПУЛЬСАР (ПГГ) предназначен для обеспечения горячим влажным газовым теплоносителем различных технологий (тепловлажностная обработка бетонов, древесины, пропарка растительных субстанций, очистка емкостей от загустевших жидкостей, дезинфекция сельхозпомещений, создание микроклимата в теплицах, обеззараживание различных объектов и т.д.)

Действие ПГГ основано на применении метода пульсирующего горения жидкого или газообразного топлива и теплопередаче воде. Устройство для реализации пульсирующего горения – камера пульсирующего горения (КПГ) – погружено в водяную ванну, чем обеспечивается охлаждение горячих элементов и процесс парообразования. Чистые продукты сгорания (достоинство КПГ) смешиваются с образующимся паром в виде парогаса, подаются на объект воздействия.

На практике для аналогичных целей применяют котельные установки, содержащие собственно котел, систему газоочистки, топливоподачи, водоподготовки, дымоуделения, громоздкую строительную часть. Благодаря высокой интенсивности процесса горения и теплообмена габариты ПГГ–ПУЛЬСАР существенно меньше аналогичных промышленных аппаратов, а самовсасывающий эффект КПГ снижает расход энергии на подачу воздуха для горения. Это объясняет энергоресурсосберегающее качества ПГГ-ПУЛЬСАР. ПГГ-ПУЛЬСАР не требует особо чистой воды (используется техническая водопроводная), не нужна дымовая труба, он устанавливается непосредственно у обслуживаемого объекта. Парогас после обработки удаляется через обычную систему вентиляции, образующийся конденсат дренируется, возможная накипь самоудаляется вибрациями в виде шлама или периодически сбивается продувкой. Надежное охлаждение КПГ позволяет обходиться без высоколегированных сталей.



- 1 – водяная ванна
- 2 – резонансная труба
- 3 – выход парогаса
- 4 – направляющий лист
- 5 – напорная труба
- 6 – глушитель
- 7 – блок зажигания и управления топливом
- 8 – блок подачи воды
- 9 – улавливающий конус
- 10 – топливный бак
- 11 – перегородка
- 12 – отверстия
- 13 – вентилятор
- 14 – аэродинамический клапан
- 15 – конфузор
- 16 – дутьевая трубка
- 17 – камера воспламенения
- 18 – форсунка (горелка)
- 19 – пусковая электросвеча
- 20 – подача воды
- 21 – стойка (шасси)

Рисунок 1 – Схема ПГГ-ПУЛЬСАР

Регулирование тепловой мощности ведется только изменением подачи топлива, всасывания воздуха автоматически устанавливается пропорционально расходу топлива. Запуск представляет собой включение пусковой электросвечи, подачи воздуха, впрыска топлива, и через несколько секунд КПП входит в устойчивый пульсационный режим работы, свеча и пульсовой воздух отключаются.

Шум, излучаемый КПП со стороны выхлопа, подавляется объектами воздействия (паровая ванна, теплообменники и т.д.), а со стороны всаса воздуха – объемными и поверхностными глушителями. Вибрации воспринимают различные прокладки. Устранение тонких плоских элементов и наложение шумогасящей изоляции снижают вторичный шум от вибрации.

На чертеже, рисунок 1, показана схема ПГГ-ПУЛЬСАР (один из вариантов), а на фото (рисунок 2), общий вид серийного ПГГ. Следует подчеркнуть положительные отзывы пользователей ПГГ (экономия топлива, отказ от дорогого котельного пара, независимая работа от энергетических организаций, отсутствие вредных выбросов, недорогая водопроводная вода, отсутствие проблем при техническом освоении, доступные материалы и запчасти,

транспортабельность, возможность изменения конструкции и вспомогательных механизмов, безопасность) и экономическую эффективность для целевых пользователей. Парогазогенератор эксплуатируется на предприятиях Беларуси, России и Украины.

На данный момент налажено лицензионное производство парогазогенератора на ОАО «Брестский радиотехнический завод». В таблице даны технические характеристики, выпускаемого парогазогенератора.

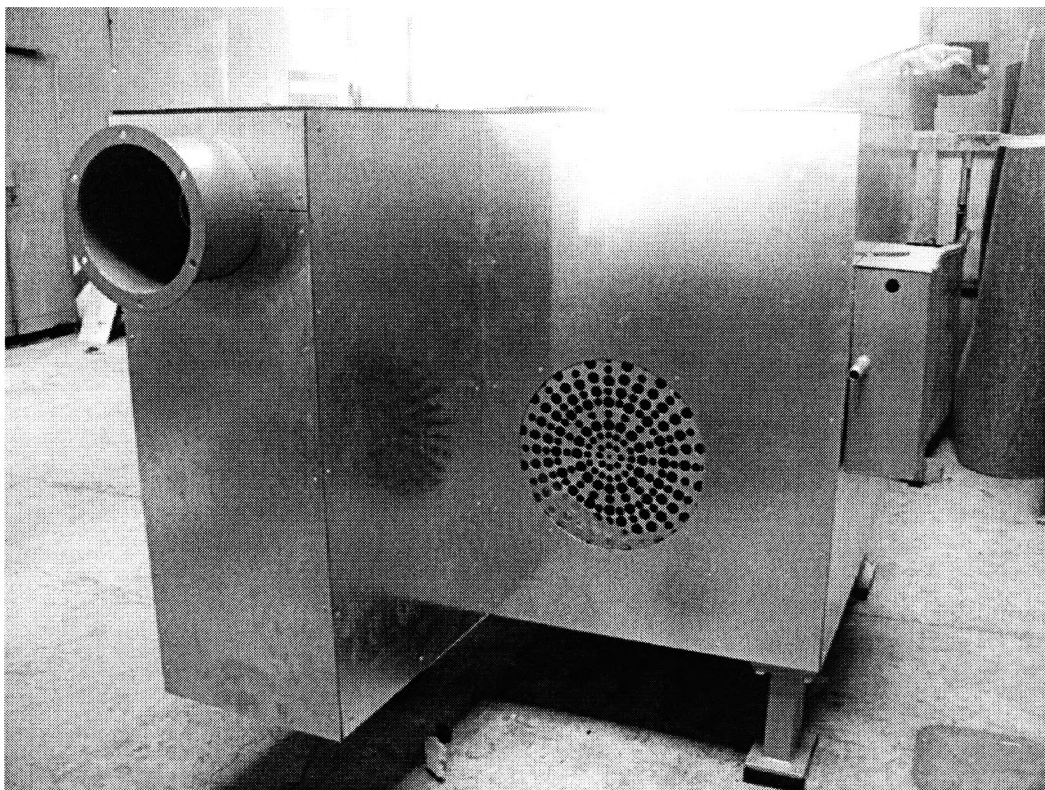


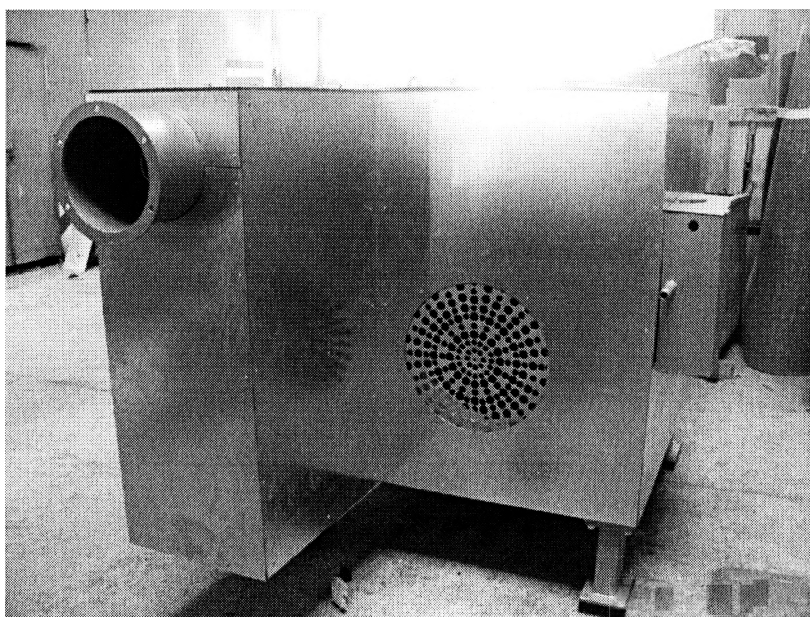
Рисунок 2. ПГГ-2 производства ОАО «Брестский радиотехнический завод»

Таблица 1. Технические характеристики ПГГ-2

Характеристика	Значение
Номинальная теплопроизводительность, КВт	95
Коэффициент полезного действия	0,9
Вид топлива - дизельное	ГОСТ305-82
Расход топлива, кг/час	до 10,5
Характеристика парогазовой смеси:	
- давление (избыточное), Па	10-50
- температура, С ^о	до 200
- относительная влажность, %	100
Уровень шума с учетом системы шумоизоляции, Дб	80
Расход питательной воды (техническая), кг/час	160
Давление воды, МПа	0,2
Напряжение питающей электрической сети, В	220±10%
Частота электрической сети, Гц	50
Максимальная потребляемая мощность электрооборудования, Вт	1400
Класс электробезопасности	I
Габариты:	
- ширина, мм	1130
- длина, мм	1770
- высота, мм	1310

Масса (без воды и топлива) не более, кг	500
Масса воды не более, кг	170
Масса топлива не более, кг	70
Масса с водой и топливом не более, кг	740
Средний ресурс работы, лет	5

Особенно целесообразно применение ПГГ-ПУЛЬСАР на отдаленных автономных объектах, где отсутствуют близрасположенные котельные, или там, где котельные оборудованы старыми кольно-топочными устройствами, требующими замены или полной утилизации, а также там, где проектируется новое теплопотребляющее производство с учетом энергоресурсосбережения.



ПОЛУЧЕНИЕ ПОРИЗОВАННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ БЛОКОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЦЕЛЛЮЛОЗНО-БУМАЖНЫХ ОТХОДОВ

OBTAINING OF POROUS CERAMIC BLOCKS WITH THE USE OF PULP-AND-PAPER WASTE

И.В. Пищ, Р.Ю. Попов, к.т.н., ассистент

Бирюк В.А., к.т.н., доцент*

УО «Белорусский государственный технологический университет», rosopov@mail.ru

**ГУО «Командно-инженерный институт» МЧС, vik_biruk@tut.by*

Поризованные керамические изделия находят широкое применение в современном строительстве и характеризуются низкой плотностью и теплопроводностью, обладают хорошими теплоизоляционными свойствами, смягчая перепады температур и создавая в помещении комфортный микроклимат. Поризованные керамические блоки и камни выпускаются в настоящее время на трех кирпичных заводах Республики Беларусь, где в качестве выгорающей и порообразующей добавки применяют древесные опилки, которые в последнее время находят широкое применение в производстве древесно-волоконистых и древесно-стружечных плит, топливных гранул и т.д.

Одной из крупномасштабных отраслей промышленности Республики Беларусь является производство бумаги. Широкое использование целлюлозно-бумажных изделий в быту и других сферах определяет высокий объем их производства, однако параллельно образуется огромное количество отходов, которые в большинстве случаев вывозятся в отвалы, где разлагаются под действием гнилостных бактерий в течение нескольких лет.

Целью настоящей работы явилось исследование сравнительного влияния отходов деревообработки и целлюлозно-бумажного производства на основные физико-технические свойства керамического кирпича, разработка составов масс и технологических режимов получения стеновых керамических материалов на их основе.

В качестве объектов исследования были выбраны составы опытных масс на основе белорусской красножгущейся глины месторождения «Гайдуковка», имеющей промышленное значение в производстве керамического кирпича, а в качестве выгорающих добавок использовали древесные опилки и отход целлюлозно-бумажного производства – скоп.

Скоп представляет собой осадок сточных вод после первичной очистки, органическая часть которого составляет около 50 % и представлена в основном целлюлозными волокнами. Минеральная часть содержит до 90 % каолина. Гранулометрический состав представлен преобладанием фракций <0,025 мм (около 50 %).

При проведении экспериментов использовали скоп, образующийся на РПУП «Завод газетной бумага» (г. Шклов) с влажностью 38-40 % и плотностью 0,35 кг/м³.

Опилки древесные – это отходы в виде мелких частиц, получаемые при распиливании древесины. Размеры опилок зависят от вида режущего инструмента, скорости резания и скорости подачи обрабатываемого материала. Элементный состав опилок (в процентах на органическую массу) следующий, %: С – 50; Н – 6; N – 1; О – 43. В работе использовались опилки поперечной распиловки смешанных пород древесины.

Опытные образцы были изготовлены по традиционной пластической технологии. Влажность формовочной массы составляла 16-18 % и корректировалась с учетом влажности вводимых добавок. Отформованные образцы высушивали в сушильном шкафу при температуре 100±5 °С и обжигали в электрической печи при температурах 950-1050 °С с выдержкой в течение 1 ч. Содержание поризующих добавок изменялось в пределах от 2,5 до 10 %. Физико-химические свойства образцов испытывались по стандартным методикам.

Было установлено, что при использовании в качестве добавки древесных опилок прочность при изгибе изменяется в интервале 3,23 – 5,73 МПа; линейная усадка в пределах 3,2 – 5,6 %; кажущаяся плотность 1265 – 1600 кг/м³; водопоглощение изменяется в пределах 21,21

– 44,06 %; открытая пористость 36,07 – 55,75 %; коэффициент теплопроводности 0,21 – 0,46 Вт/(м·К). С увеличением температуры обжига, водопоглощение также уменьшается, соответственно уменьшается открытая пористость и увеличивается кажущаяся плотность.

Отмечено положительное влияние увеличения содержания древесных опилок в составах масс на основные эксплуатационные характеристики керамических материалов, которые определяют их использование в качестве теплоизоляционных изделий. Так, при температуре обжига 1000 °С, образцам полученным на основе глины «Гайдуковка» с минимальным содержанием опилок (2,5 %) соответствовали значения пористости в пределах 20-22 %, а с максимальным содержанием (10 %) – до 40 %.

Установлено, что при использовании в качестве порообразующей добавки отхода производства бумаги – скопа прочность при изгибе материалов изменяется в интервале 5,97 – 9,24 МПа; прочность при сжатии образцов находится в пределах 16,82 – 17,4 МПа; усадка 4,2 – 5,9 %; кажущаяся плотность 1480 – 1692 кг/м³; водопоглощение 15,64 – 22,55 %; открытая пористость 28,03 – 32,49 %; коэффициент теплопроводности изменяется в интервале 0,282 – 0,430 Вт/(м·К).

Сравнительная характеристика опытных образцов полученных при использовании в составах масс на основе глины «Гайдуковка» древесных опилок и отхода целлюлозно-бумажного производства – скопа приведена в таблице.

В работе было также исследовано влияние комбинации добавок древесные опилки-скоп, при этом их суммарное содержание оставалось постоянным и составляло 10 %. Показано, что при использовании в качестве поризующей добавки древесных опилок и скопа в соотношении 1:1, прочность при изгибе находится в пределах 3,23 – 7,73 МПа; усадка в пределах 3,2 – 5,6 %; кажущаяся плотность 1265 – 1500 кг/м³; водопоглощение изменяется в пределах 23,2 – 44,06 %; открытая пористость 36,07 – 55,75 %; коэффициент теплопроводности 0,11 – 0,36 Вт/(м·К).

Таблица Сравнительная характеристика синтезированных материалов

Наименование показателя	Значение показателя для образцов		
	без добавок	с использованием опилок	с использованием скопа
Температура обжига, °С	1000	1000	1000
Водопоглощение, %	12,5	27,8	22,5
Кажущаяся плотность, кг/м ³	1750	1450	1580
Открытая пористость, %	22,2	39,2	32,8
Общая усадка, %	3,4	5,6	4,2
Предел прочности при изгибе, МПа	15,6	6,8	10,5
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м·К)	0,4	0,2	0,32

Вместе с тем следует отметить, что при увеличении содержания в составах керамических масс скопа наблюдается рост предела прочности при изгибе до 10 МПа, что можно объяснить положительным влиянием минеральной составляющей скопа – каолином.

Основными кристаллическими фазами, присутствующими в образцах опытных составов являются α-кварц (α-SiO₂), гематит (α-Fe₂O₃) и анортит (CaAl₂Si₂O₈).

Определение опытных образцов на морозостойкость показало, что они могут выдерживать около 35 циклов попеременного замораживания и оттаивания, что соответствует марке морозостойкости F 35.

На основании результатов проведенных исследований показана реальная возможность получения керамического кирпича с хорошими эксплуатационными свойствами при введении в составы керамических масс выгорающего компонента отхода целлюлозно-бумажного производства – скопа, позволяющего получать достаточно прочный керамический материал пористой структуры.

Было установлено, что использование в составах масс выгорающих добавок, обладающих высокой теплотворной способностью, позволяет снизить температуру обжига в туннельной печи на 50-70 °С за счет тепла выделяющегося при их сгорании.

ЭНЕРГОЭФФЕКТИВНЫЙ АВТОКЛАВНЫЙ ЯЧЕИСТЫЙ БЕТОН, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

POWER EFFICIENT AUTOCLAVED AERATED CONCRETE MODIFIED CARBONIC NANOTUBES

А. А. Мечай¹, М. П. Мисник¹, В. Л. Колпащиков²

¹Белорусский государственный технологический университет, e-mail: aa_m@tut.by

²Институт тепло- и массообмена им. А. В. Лыкова, e-mail: vlk@hmti.ac.by

В последние годы в мире сформировалось новое научно-техническое направление, связанное с получением и применением углеродных нанотрубок, обладающих высокой поверхностной энергией и мощным дисперсионным взаимодействием [1]. Это открывает новые возможности для создания широкого спектра наномодифицированных строительных материалов. Углеродные наноматериалы в весьма малых концентрациях способствуют улучшению физико-механических характеристик строительных материалов: повышению прочности и величины модуля упругости, повышению водонепроницаемости и морозостойкости, снижению значений деформации усадки.

Стоимость углеродных нанотрубок зависит от степени очистки, поэтому может отличаться в сотни раз. Для строительных материалов чаще используют углеродные нанотрубки, полученные первичным синтезом без дорогостоящей операции очистки, стоимостью около 100 евро за 1 кг, что при их дозировке в пределах 0,001–0,015% является экономически оправданным.

Нанотехнологии весьма эффективно используются при изготовлении тяжелого цементного бетона для улучшения его физико-механических свойств и долговечности. В то же время практически не разрабатывается направление по модифицированию углеродными наноматериалами структуры продуктов гидросиликатного твердения автоклавного ячеистого бетона. Тем не менее, родственность указанных вяжущих систем является предпосылкой к эффективному использованию углеродных нанотрубок для улучшения свойств данного материала за счет качественного изменения процессов кристаллизации.

Одной из актуальных проблем в производстве ячеистого бетона является необходимость снижения его плотности при сохранении достаточной прочности. Снижение плотности стеновых блоков из ячеистого бетона с 400–500 кг/м³ до 250–350 кг/м³ позволит увеличить коэффициент термического сопротивления на 40–50%, снизить расход цемента и извести на 20–30%, на 30–40% сократить энергозатраты на помол сырья за счет снижения его удельного расхода, обеспечить сохранность изделий при транспортировке и снизить нагрузку на фундамент при строительстве [2]. Таким образом, совершенствование технологии ячеистого бетона в этом направлении является важной задачей, решение которой обеспечит энерго- и ресурсосбережение в производстве данного вида материала, а также при его использовании в строительстве.

На основании вышеизложенного были проведены поисковые исследования по использованию углеродных нанотрубок для модифицирования структуры ячеистого бетона автоклавного твердения. С учетом опыта модифицирования структуры тяжелого цементного бетона [3–4] на начальном этапе работы углеродные нанотрубки вводились в ячеистобетонную смесь в виде суспензии, что не привело к повышению прочности. В связи с этим была сформулирована гипотеза, объясняющая отсутствие прироста прочности ячеистого бетона и невысокий прирост прочности тяжелого цементного бетона. Для эффективной работы углеродных нанотрубок в качестве центров направленной кристаллизации при гидросиликатном твердении необходимо обеспечить присутствие нанотрубок не в порах, а непосредственно в области взаимодействия кварца и Са(ОН)₂. В связи с этим были изучены

несколько вариантов ввода углеродных нанотрубок в ячеистобетонную смесь: при сухом и мокром помоле песка и при помоле известково-песчаного вяжущего.

Результаты проведенных экспериментов по получению наномодифицированного автоклавного ячеистого бетона представлены для плотности 300 кг/м^3 . Дозировка углеродных нанотрубок составляла 0,01% от массы сухих компонентов ячеистобетонной смеси. Запаривание образцов проводилось в лабораторном автоклаве при избыточном давлении насыщенного водяного пара 1,0 МПа и времени выдержки при рабочем давлении 6 часов.

На рисунке 1 представлены зависимости коэффициента конструктивного качества (ККК)² бетона от времени помола сырья при введении углеродных нанотрубок (УНТ).

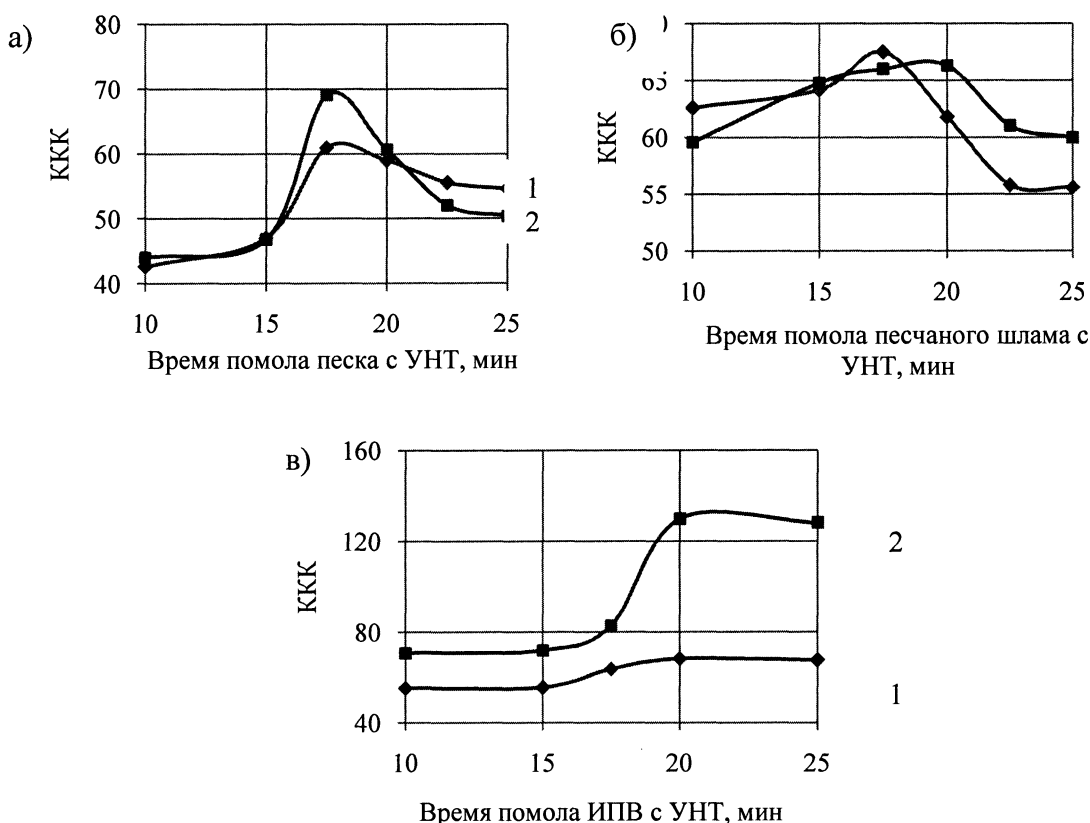


Рисунок 1 – Зависимости ККК ячеистого бетона от времени помола сырья с УНТ.

а) – с песком; б) – с песчаным шламом; в) – с известково-песчаным вяжущим.

1 – контрольный образец; 2 – наномодифицированный образец

Анализ полученных зависимостей показал, что наиболее эффективным является ввод углеродных нанотрубок в состав известково-песчаного вяжущего при совместном помоле кварцевого песка и извести. Коэффициент конструктивного качества наномодифицированного ячеистого бетона по сравнению с контрольным образцом увеличился в 1,9 раза. В то же время введение углеродных нанотрубок в состав песка при его помоле по сухому и мокрому способам является неэффективным либо приводит к незначительному увеличению прочности.

На основании анализа электронно-микроскопических снимков (рисунок 2) установлено, что макроструктура наномодифицированного образца отличается меньшей степенью дефектности по сравнению с контрольным образцом.

Микроструктура межпоровых перегородок контрольного образца характеризуется наличием волокнистых кристаллов и высокой пористостью. Межпоровые перегородки наномодифицированного образца ячеистого бетона представлены более плотной микроструктурой, в

² Коэффициент конструктивного качества (ККК) – это отношение предела прочности при сжатии к квадрату средней плотности материала [5].

современного бетона и железобетона. Т. 2, Технология бетона. – Минск: Минсктиппроект, 2011. – С. 53–68.

4. Гиритель, Г. Б. Перспективы применения наноструктурированного бетона в строительстве / Г. Б. Гиритель, С. В. Глазкова // Бетон и железобетон. – 2011. – № 6. – С. 40–44.

5. Физические, тепло- и массообменные свойства строительных материалов: справочник / В.В. Шарков [и др.]. – Днепропетровск: ПГАСА, 2009. – 192 с.

О ВОЗМОЖНОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ КАОЛИНОВОГО СЫРЬЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИКИ СТРОИТЕЛЬНОГО И ТЕХНИЧЕСКОГО НАЗНАЧЕНИЯ

THE POSSIBILITY OF APPLYING THE KAOLIN RAW MATERIALS OF THE REPUBLIC OF BELARUS TO OBTAIN CERAMICS CONSTRUCTION AND TECHNICAL PURPOSE

Р.Ю. Попов, Е.М. Дятлова, О.А. Сергиевич

УО «Белорусский государственный технологический университет», rospopov@mail.ru

Каолины достаточно широко применяются в керамической промышленности для производства фарфоровых и фаянсовых изделий, огнеупорных материалов, а также технической керамики. Кроме того, каолин является одним из компонентов в алюминиевой, бумажной, текстильной, кабельной и резиновой, химической и мыловаренной промышленности, в парфюмерии, в производстве карандашей, красок (как наполнитель) и др. отраслях. Без обогащения первичный каолин применяют в производстве кислотостойких огнеупоров, фаянса и строительной керамики (например, кирпича). Обычно первичные каолины используют в производстве только после обогащения (исключая каолин Дубровского месторождения, который используется в производстве фарфоровых изделий в сыром виде). Это объясняется тем, что в первичных необогащенных каолинах содержание каолинита не более 45 %*, в то время как в массах для тонкокерамических изделий должно быть не менее 35 % глинозема при минимальном содержании красящих оксидов ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) до 2,5 %. В обогащенном каолине в основном преобладает каолинит, примеси песка колеблются в пределах 0,3–1,3 % остатка на сите № 0056, а содержание красящих оксидов снижается более чем в 2 раза. Первичный каолин является комплексным сырьём, поскольку в его составе помимо каолинита в разных количествах присутствуют другие ценные компоненты: бесцветный кварц, высококалийный полевой шпат, тонкочешуйчатый мусковит, графит, силлиманит, циркон, рутил, монацит и другие важные минералы. Отмытые при обогащении каолина кварцевые пески используют для производства стекла, тонкой керамики, абразивов, а кварц-полевोшпатовый концентрат применим для изготовления стекла, производства резинотехнических изделий и других материалов.

Шире и в больших объёмах используют обогащенный каолин для фарфорово-фаянсового производства (изготовление хозяйственно-бытового, электротехнического, художественного фарфора и санитарно-строительного, хозяйственного и технического фаянса), а также производства огнеупоров, строительных материалов (плитки для облицовки стен и полов, керамогранита).

Указанный глинистый материал является весьма востребованным и достаточно дорогостоящим. До сих пор в Республике Беларусь он является предметом импорта, поскольку каолины белорусских месторождений не исследовались на предмет использования в качестве сырья для производства керамических строительных материалов. Применение отечественных каолинов (как природных, так и обогащенных), а также отходов их обогащения, образующихся в результате повышения кондиционности этого ценного сырья, позволит расширить сырьевую базу керамической отрасли, снизить стоимость готовой продукции, а также уменьшить зависимость отечественных производителей от поставщиков каолинов из-за рубежа.

Проявления каолинов и перспективные площади их залегания в Республике Беларусь впервые были выявлены в 1957 – 1961 гг. в пределах Микашевичско-Житковичского горста, наиболее перспективными из которых являлись месторождения «Ситница», «Дедовка», «Березина», «Люденевичи». Месторождение «Ситница» расположено в Лунинецком районе Брестской области, месторождение «Дедовка» – в Житковичском районе Гомельской области. Каолины Республики Беларусь в настоящее время промышленно не разрабатываются ввиду их сильной запесоченности и недостаточной изученности, хотя по оценкам специалистов их месторождения являются довольно перспективными в плане разработки и использования.

Целью работы, проводимой на кафедре технологии стекла и керамики БГТУ, является изучение возможности использования природных и обогащенных каолинов Республики Беларусь месторождений «Ситница» и «Дедовка» для производства керамики технического и строительного назначения.

Работы, проводимые сотрудниками, выполнялись комплексно, одновременно в нескольких направлениях: 1) исследование свойств природного сырья указанных месторождений; 2) изучение возможности повышения кондиционности каолинов различными способами (сухим и мокрым обогащением, биообработкой, химическим воздействием реагентов и др.) и рекомендаций к их обогащению; 3) разработка составов масс с использованием каолинов природного происхождения и обогащенных для получения керамики строительного (плитка для облицовки стен, полов, керамогранит, кирпич с улучшенными термомеханическими характеристиками) и технического назначения (огнеупорные, тугоплавкие керамические материалы, электроизоляционные и термостойкие изделия).

Первичный каолин месторождения «Дедовка» в составе обломочной части содержит ильменит, лейкоксен, рутил, лимонит, пирит, циркон, турмалин, эпидот, гранат, сфен, анатаз, сидерит, фосфаты. Данный сырьевой материал является полукислым с повышенным количеством красящих и щелочесодержащих примесей по сравнению с традиционными привозными аналогами. Обогащенный каолин является умереннопластичным сырьем и характеризуется невысокой воздушной усадкой и относится к группе высокотемпературного спекания, обладая высокой огнеупорностью. Полезное ископаемое месторождения «Ситница» относится к маложелезистой разновидности каолинов и состоит из песчано-глинистых частиц с примесью дресвы. Каолин-сырец имеет невыдержанный гранулометрический состав. Большое количество механических примесей исключает использование полезного ископаемого в природном виде в большинстве отраслей промышленности. Огнеупорность полезного ископаемого во всех случаях превышает 1500 °С, что дает возможность отнести его к тугоплавкому типу сырья. Химический состав природных каолинов приведен в таблице 1.

Таблица 1 Оксидный химический состав каолинового сырья

Месторождение каолинов	Содержание оксидов, %										
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	SO ₃	Na ₂ O	K ₂ O	ппп
«Ситница»	72,31	16,03	2,12	0,49	0,06	0,43	0,83	0,44	0,33	2,82	4,39
«Дедовка»	70,30	19,00	0,46	0,26	0,06	0,09	-	0,02	0,10	6,02	3,99

Комплексное исследование химико-минералогического состава первичных каолинов «Ситница» и «Дедовка» во взаимосвязи с их гранулометрическим составом показало, что они содержат значительное количество примесных минералов, которые представлены в основном кварцем и материнским полевым шпатом.

В результате рентгенофазового анализа отдельных фракций исследованных каолинов установлено, что примесные минералы содержатся преимущественно в частицах с размерами >0,063 мм. Наиболее крупнозернистые включения >1 мм в каолине «Ситница» представлены микроклином, а в «Дедовке» – кварцем. Примесные минералы содержатся в каолинах в количестве 60 – 65 % и этот показатель не является постоянной величиной для различных проб каолинов.

Безусловно, для реального широкого использования белорусских каолинов в керамической и других отраслях промышленности необходимо их обогащение. Исключение может составить производство стеновой и фасадной керамики. Для других видов керамических изделий, требующих стабильности химического состава сырья, целесообразно использовать обогащенные каолины. Детальный анализ существующих методов повышения кондиционности природных каолинов в сопоставлении с химико-минералогическим и фракционным составом белорусских каолинов показал, что для их обогащения целесообразнее использовать мокрый метод. В тоже время для получения более чистого

продукта необходимо применять комплексное обогащение природного сырья: первоначально – мокрый способ, затем химический.

Были проведены детальные исследования возможности применения каолинов природного происхождения и обогащенного для производства керамики строительного или технического назначения. В качестве исходных составов (для сравнения) выбирались композиции, применяемые на предприятиях РБ. Образцы получались по технологиям, приближенным к заводским условиям.

В процессе исследования были синтезированы и изучены свойства керамических плиток на основе сырьевых композиций с использованием природных и обогащенных каолинов месторождений «Ситница» и «Дедовка», а также различных отошающих и флюсующих компонентов (плитка для облицовки стен и полов, керамогранит).

Установлено, природные каолины «Ситница» и «Дедовка» могут быть ограниченно использованы взамен украинского каолина-сырца для производства керамических плиток для облицовки стен и полов (до 15–20 %), а в обогащенном виде могут полностью заменить качественное импортное каолиновое сырье.

Были исследованы сырьевые композиции, содержащие в качестве основного компонента природный каолин «Ситница» в сочетании с легкоплавкими и тугоплавкими глинами РБ и различными отошающими материалами для получения керамического кирпича. Определены возможности использования отходов мокрого обогащения каолинов (каолиновые пески) в качестве отошителя для производства стеновой керамики. На основании полученных экспериментальных данных проведена оптимизация составов и технологических параметров получения материалов строительного назначения.

Установлено, что использование каолина месторождения «Ситница» от 20 до 40 % в составах композиций с легкоплавкими глинами для производства керамического кирпича повышает его прочностные характеристики: прочность при сжатии до 36 МПа, при изгибе – 10–11 МПа, улучшает степень спекания материала: кажущаяся плотность – 2000–2100 кг/м³, водопоглощение – 8–11 %, ТКЛР составляет $(4,327–6,547) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (при температуре обжига образцов 1050 °С). В случае использования природного каолина в составах керамических масс, включающих тугоплавкую глину (в данном случае месторождения «Городное»), можно получить керамику с более высокими показателями свойств. Образцы, синтезированные в интервале температур 1050–1150 °С, характеризуются следующими показателями свойств: прочность при сжатии – 35–50 МПа, при изгибе – 13–18 МПа, ТКЛР образцов находится в пределах $(3,7–5,3) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, количество теплосмен (800 °С – вода) – более 50.

Установлено, что химически обогащенный каолин целесообразно использовать для получения технической керамики (кордиеритсодержащих материалов). Образцы, синтезированные при 1300 °С на основе каолина, талька и глинозема характеризовались следующими показателями свойств: водопоглощение – 15–16 %; ТКЛР – $(3,0–3,2) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; предел прочности при изгибе – 19–20 МПа, термостойкость – более 100 теплосмен..

В результате проведенных исследований были установлены оптимальные составы, включающих природные и обогащенные каолины Республики Беларусь, условия синтеза, обеспечивающие получение керамических материалов с заданными физико-техническими характеристиками. Целесообразность использования каолинов обусловлено удовлетворительными эксплуатационными характеристиками керамики на основе разработанных составов, экономическими соображениями, расширением сырьевой базы керамической отрасли, снижением импорта каолинового и огнеупорного глинистого сырья.

Кроме того, в случае проведения обогатительных работ при добыче отечественных каолинов, существует возможность применения отходов обогащения каолинов в качестве отошающей добавки при производстве стеновых материалов.

РЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ГЛАЗУРНЫХ ПОКРЫТИЙ ДЛЯ ДЕКОРИРОВАНИЯ ПЛИТОК ДЛЯ ПОЛОВ

RESOURCE-SAVING TECHNOLOGY OF GLAZE COATINGS OBTAINING FOR FLOOR DECORATING TILES

И. А. Левицкий, А.Н. Шиманская

УО «Белорусский государственный технологический университет»

e-mail: keramika@bstu.unibel.by

Целью исследований является разработка составов и технологии получения ресурсосберегающих износостойких полуфриттованных цветных покрытий с использованием в качестве окрашивающих компонентов отходов обогащения руд и недефицитных материалов; установление основных закономерностей изменения физико-химических свойств и структуры глазурей изучаемой системы от состава; разработка технологических параметров получения глазури оптимального состава.

Замена дорогостоящих и дефицитных пигментов на красящие оксиды, содержащиеся в горных породах, делает сырые и полуфриттованные глазури более выгодными для применения их в производстве различных видов продукции.

Задача исследования состоит в проведении структурно-управляемого синтеза износостойких покрытий, обеспечивающего в процессе обжига формирование максимального количества кристаллических фаз, высокую износоустойчивость и требуемую бархатистоматовую фактуру. Одновременно решалась задача снижения количества фритты при рациональном сочетании ее с другими компонентами, что обеспечивает снижение топливно-энергетических затрат на процесс варки.

Синтез полуфриттованных глазурей осуществлялся на основе отходов магнитного обогащения железистых кварцитов Новоселковского месторождения (Республика Беларусь), которые по минералогическому составу представлены гнейсами, амфиболами, кварцитами и другими породами и минералами. В работе использовались отходы обогащения железистых кварцитов следующего усредненного химического состава, мас. %: SiO_2 – 53,66; Al_2O_3 – 6,18; CaO – 6,05; MgO – 3,88; Na_2O – 2,03; FeO – 27,57.

Сырьевая композиция для получения цветных полуфриттованных глазурей включала, мас. %: отходы обогащения железистых кварцитов – 40–47,5; доломит марки А группы 1 класса 4 (Республики Беларусь) – 7,5–15; специально синтезированную при выполнении данных исследований алюмоборосиликатную фритту ОРШ – 17,5–25. В качестве постоянных составляющих содержались технический глинозем ГК–2 (Россия), полевой шпат вишневогорский (Россия) и глина Гранитик–Веско (Украина), суммарное количество которых составило 25 %.

В качестве основы при синтезе полуфриттованных цветных глазурных покрытий приняты хвосты обогащения железистых кварцитов, с которыми вводятся основные стеклообразующие и красящие оксиды. Фритта и полевой шпат вводились с целью снижения температуры формирования стекловидного расплава, улучшения его разлива. Глинозем добавлялся с целью повышения микротвердости покрытия. Введение доломита предусматривало повышение кристаллизационной способности формируемого покрытия. Для суспензирования частиц и повышения реологических характеристик глазурного шликера добавлялась глина Гранитик–Веско.

Синтез фритты осуществлялся в системе $R_2O-B_2O_3-SiO_2-Al_2O_3-RO-TiO_2$ (где R_2O – Na_2O , K_2O ; RO – CaO , MgO). В качестве сырьевых компонентов, применяемых для варки фритты, использовались кварцевый песок ОВС–020–В, борная кислота марки Б, доломит марки А группы 1 класса 4, сода кальцинированная марки В, поташ марки А, циркобит марки МО и технический глинозем марки ГК–2.

Компоненты фритты высушивались до влажности не более 0,5 % и измельчались до величины зерен до 1 мм. Варка фритты осуществлялась при температуре 1480 ± 20 °С в фарфоровых тиглях в лабораторной газовой пламенной печи со скоростью подъема температуры 250 °С/ч до полного провара с последующей выработкой в воду с целью ее грануляции.

Глазурный шликер готовился совместным мокрым помолом компонентов глазурной композиции в шаровой мельнице до остатка на сите № 0056 – 0,1–0,3% при соотношении материал : мелющие тела : вода, составляющим 1:1,5:0,5. Полученная суспензия влажностью 30–40 % наносилась на предварительно высушенные до влажности не более 0,5 % образцы керамических плиток с помощью фильер. Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) керамической основы составлял $(65-70) \cdot 10^{-7} K^{-1}$. Покрытые опытными глазурами плитки подвергались обжигу в газопламенной печи поточно-конвейерной линии FMS-2500 при температуре 1153 ± 10 °С в течение 58 ± 5 мин в производственных условиях ОАО «Керамин» (г. Минск).

Синтезированные полуфриттованные цветные покрытия обладали преимущественно красно-коричневой цветовой гаммой различных оттенков матовой фактуры.

Определение цветовых характеристик (координаты цвета, доминирующая длина волны, чистота тона, светлота) осуществлялось на спектрофотометре фирмы «PROSCAN» модели MC–122 с последующим расчетом, а цвет покрытий оценивался по 1000–цветному атласу ВНИИ им. Д.И. Менделеева. Из полученных данных следует, что доминирующая длина волны исследуемых глазурей составляет 580 нм, что соответствует желтому цвету видимой части спектра. Чистота тона составляет 10 %.

Блеск покрытий определялся на фотоэлектронном блескомере ФБ–2 с использованием в качестве эталона увиолевого стекла и составил 13–39 %.

ТКЛР синтезированных глазурей измерялся на электронном dilatометре DEL 402 PC фирмы «Netzsch» (ФРГ) в интервале температур 20–400 °С и составил $(53,93-62,41) \cdot 10^{-7} K^{-1}$, что предопределяет высокую термостойкость глазурного покрытия.

Микротвердость глазурных покрытий измерялась на приборе Wolpert Wilson Instruments (ФРГ) с автоматической обработкой данных. Значения микротвердости глазурных покрытий составляли – 5213–8089 МПа, твердость по шкале Мооса – 7. Покрытия являются химически устойчивыми по отношению к раствору № 3 по ГОСТ 27180–2001. Термостойкость глазури составляет 150 °С. Степень истираемости – 3.

Рентгенограммы синтезированных глазурных покрытий снимались на установке «Brucker» (ФРГ) с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение CuK_{α}); детектор – счетчик Гейгера. Установлено, что фазовый состав полуфриттованных глазурных покрытий представлен анортитом, гематитом, магнетитом и маггемитом.

Количество окрашивающих фаз – гематита, магнетита и маггемита закономерно увеличивается с ростом содержания в глазурном покрытии отходов обогащения железистых кварцитов. Рациональное сочетание вышеуказанных кристаллических фаз обеспечивает высокие значения физико-механических свойств глазурных покрытий и, прежде всего износостойкости и микротвердости.

Микроструктура глазурных покрытий исследована с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM–5610 LV с системой химического анализа EDX JED–2201 JEOL (Япония). Микроструктура глазурных покрытий представлена многочисленными, плотно прилегающими друг к другу, кристаллическими образованиями с преимущественно призматическим и волокнистым габитусом. Размеры образований составляют от 3 до 10 мкм, более редки скопления кристаллов протяженностью 20–25 мкм. Участки, характерные стеклофазе, практически отсутствуют. На покрытиях оптимальных составов не установлено образование кратеров, наколов и других дефектов поверхности.

Проведенные испытания свидетельствуют о возможности внедрения разработанных рецептур глазурных сырьевых смесей при обеспечении требуемых эксплуатационных свойств и декоративно-эстетических характеристик покрытий. Исследования показали реальную возможность использования отходов обогащения железистых кварцитов для получения цветных глазурных покрытий. Это позволяет исключить из состава дорогостоящие жаростойкие пигменты, что обеспечит снижение себестоимости продукции на 30–35 %. Преимуществом синтезированных составов является также отсутствие в сырьевых композициях компонентов первого и второго классов опасности.

АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УДАЛЕННОГО МОНИТОРИНГА

AUTOMATED SYSTEM OF REMOTE MONITORING

С.Н. Лученков, А.С. Астапенко, Д.В. Чистобаев., В.В. Леонов,
К.Н. Ринейский, А.А. Кузнецов

УО «Витебский государственный технологический университет»

Особенность распределенных систем диспетчерского мониторинга — это большое количество объектов (часто не имеющие проводного «транспортного» канала для передачи данных), разнесенных по обширной территории: жилые здания, тепловые пункты в черте города или района и т. д.

На данный момент перед системами мониторинга стоят следующие задачи: технологический и коммерческий учет тепловой и электрической энергии, их объемного и массового расхода, слежение за температурой и давлением теплоносителя, подсчет расхода горячей и холодной воды, мощности электрической энергии. Контроль за параметрами систем теплоснабжения, водоснабжения, электроснабжения, сбора, хранения, визуального представления, документирования результатов измерений и информации о потреблении энергоресурсов при коммерческих расчетах между потребителем и энергоснабжающей организацией является крайне важной задачей.

Перед системами удаленного мониторинга ставится ряд задач, выполнение которых определяют их функциональность и коммерческое использование:

- оперативный автоматизированный технологический и коммерческий учет параметров;
- масштабируемость – возможность развития системы путем добавления новых клиентов (пунктов диспетчерского учета);
- модульный принцип построения, предусматривающий типовые решения по монтажу и настройке оборудования обеспечивающего доступ в систему сбора;
- использование приборов разных фирм производителей (снижение единовременных затрат при внедрении и возможность интеграции в систему уже установленного оборудования учета или сбора информации);
- многопользовательский режим доступа (для предоставления сведений контролирующим организациям и предприятиям, осуществляющим сбыт энергоресурсов);
- возможность контроля не основных параметров пункта сбора информации и оперативного реагирования на нештатные ситуации (вопросы охранно-пожарной сигнализации и пр.);
- высокая степень надежности, как технической части системы (аппаратный уровень), так и программно-информационной составляющей (оперативность, корректность и доступность данных);
- сопряжение объектов, имеющих значительное территориальное удаление, при отсутствии стационарной проводной «транспортной» сети (промышленные зоны, объекты сельского хозяйства, здания не имеющие современных кабельных линий);
- к второстепенным, но не менее важным задачам, можно отнести контроль и сигнализацию состояния объекта (вопросы связанные с охранной, пожарной сигнализацией, контроль подтопления и т.д.), с оперативным оповещением собственника объекта.

В связи с развитием и качеством GSM связи наиболее перспективным является использование данного типа связи при построении распределенных систем диспетчерского учета. Для снижения трафика, а следовательно абонентской платы за каждый объект учета, эффективнее всего будет использование GSM/GPRS канала связи с передачей данных через Интернет и инициацией связи от пункта учета к серверу.

На базе кафедры «Автоматизация технологических процессов и производств» УО «ВГТУ» разработано устройство сбора и передачи данных с счетчиков расхода энергоресурсов (контроллер с встроенным GSM модулем связи), а так же система обработки и сбора данных на

основе GSM/GPRS (рис.). Схема организации сети — «звезда», т. е. один сервер и объекты учета отсылают данные на сервер.

Разработанная система представляет собой полноконтурное - АСКУЭ (автоматизированная система комплексного учёта энергоресурсов), состоящая: из средств, обеспечивающих снятие показаний с типовых приборов сбора и накопления информации о расходе энергоносителей; программного обеспечения аппаратного уровня; сервера накопления данных; средств отображения информации о текущем состоянии, архиве событий с компонентами обработки (текстового, файлового и графического представления).

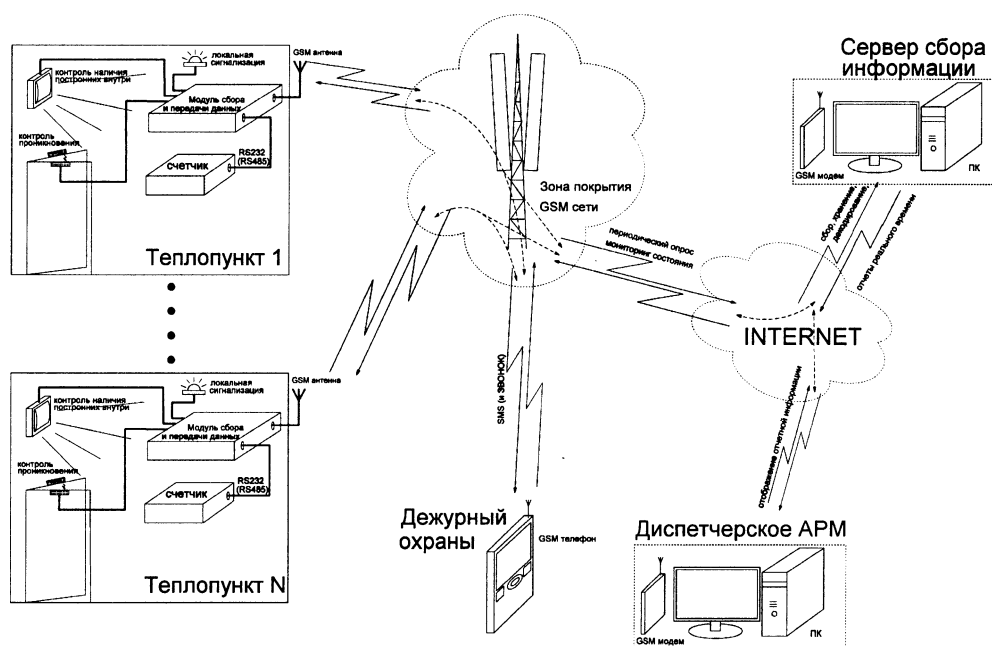
Структуру системы можно условно разбить на уровни:

1. Объект учета. Это объект, на котором требуется обеспечить учет энергоресурсов, сбор показаний с устройства учета расхода энергоносителя, опрос датчиков второстепенных функций и передача данных на сервер по GSM/GPRS-соединению.

2. Сервер. Прием, обработка, анализ, хранение и предоставление информации потребителю с возможностью передачи части базы данных в другие системы, например в энергосбытовые компании. Поддерживается функция дублирующего серверного модуля, физически разнесенного с основным, для повышения надежности работы системы (внутренний аудит) и контроля целостности данных.

3. Потребители информация. Автоматизированное рабочее место пользователя с возможностью просматривать статистику, формировать отчеты, смотреть тренды, документировать отчетную информацию (используя стандартные браузеры и прикладное программное обеспечение, без установки дополнительного программного обеспечения).

4. Оперативный дежурный. Это фиксированный GSM номер (или группа номеров с распределением по приоритету) на который передаются сообщения (или звонки с сообщениями) о критических состояниях объекта мониторинга (сигнализация).



Разработанная автоматизированная система удаленного мониторинга успешно прошла этап практической апробации на объектах жилищно-коммунального хозяйства г.Витебска.

Seminar Organizers:



State Committee on Science and Technologies of
the Republic of Belarus

1 Academicheskaya str., Minsk, Belarus

Tel: 8 (017) 284 07 60 Fax: 8 (017) 284 02 79

www.gknt.org.by



Ministry of Education of the Republic of Belarus

9 Sovetskaya str., Minsk, Belarus

Tel: 8 (017) 327 47 36 Fax: 8 (017) 200 84 83

www.edu.gov.by



Belarusian National Technical University

65 Nezavisimosti ave., Minsk, Belarus

Tel: 8 (017) 292 10 11 Fax: 8 (017) 292 91 37

www.bntu.by



Scientific & Technological Park «Polytechnic» at
Belarusian National Technical University

63 Nezavisimosti ave., Minsk, Belarus

Tel: 8 (017) 292 35 41 Fax: 8 (017) 292 71 83

www.park.bntu.by



International Sakharov Environmental University

23 Dolgobrodskaya str., Minsk, Belarus

Tel: 8 (017) 230 69 98 Fax: 8 (017) 230 68 97

www.iseu.by

