

JOURNAL OF  
**International Scientific Publications:**  
Materials, Methods & Technologies

Volume 6, Part 3



*Peer-Reviewed Open Access Journal*

**Published at:**

<http://www.science-journals.eu>

Published by Info Invest Ltd

[www.sciencebg.net](http://www.sciencebg.net)

ISSN 1313-2539, 2012, European Union

**Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**Editor in Chief**

Lev Ruzer, USA

**Co-Editor in Chief**

Tatiana Tolstikova, Russia

**Executive Secretary**

Amit Chaudhry, India

**Editorial Board**

Alla Frolkova, Russia

Aurora Alexandrescu, Romania

Azat Vildanov, Russia

Antonios Papadopoulos, Greece

Branko Marinković, Serbia

Cenko Cenkov, Bulgaria

Guobin Liu, China

Hamid Abbasdokht, Iran

Ijaz Noorka, Pakistan

Jovan Crnobarac, Serbia

Meenu Vikram, USA

Muhammad Afzal, Pakistan

Panayot Panayotov, Bulgaria

Shanaz Wahid, Trinidad and Tobago (W.I.)

Tatjana Barashkova, Estonia

Flaviu Figura, Romania

Vladimir Solodukhin, Kazakhstan

**Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Published in Association with Info Invest Ltd.

Any paper submitted to the journal of International Scientific Publications: Materials, Methods & Technologies should NOT be under consideration for publication at another journal. All submitted papers must also represent original work, and should fully reference and describe all prior work on the same subject and compare the submitted paper to that work.

All research articles in this journal have undergone rigorous peer review, based on initial editor screening and anonymized refereeing by at least two referees.

Recommending the articles for publishing, the reviewers confirm that in their opinion the submitted article contains important or new scientific results.

The authors of the articles bear the responsibility for their content.

When quoting the articles their author and edition should be mentioned.

It is not allowed the edition of the scientific articles to be copied, multiplied and distributed with the purpose of trade without the permission of the editor.

**DEFINITION OF POSSIBLE SCENARIOS OF OCCURENCE, DEVELOPMENT AND  
REALIZATION PROBABILITY OF EMERGENCIES ON DANGEROUS INDUSTRIAL  
OBJECTS AT LOW TEMPERATURES OF EXPLOITATION.**

Aleksander Bolshakov<sup>1</sup>, Marina Zakharova<sup>1</sup>

The Institution of Russian Academy of Sciences, the V.P. Larionov's Institute of Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS<sup>1</sup>, Russia, Yakutsk, Octyabrskaya 1

**Abstract**

*Now safety in natural and technogenic sphere is the major problem all over the world. Objects of an oil and gas complex: tanks, oil pipelines, gas pipelines concern to highly risky objects of a technosphere.*

*Uncontrollable development of emergencies on objects of an oil and gas complex connected with explosions and fires can lead to considerable fractures and to death of people. Now the concept of "comprehensible risk" is accepted, allowing to use a principle "to expect and warn". The risk analysis represents one of essential components of safety and is spent for detection of separate sources of danger and an estimation of their potential influence on possible damages which can be caused the population, environment and economic objects.*

**Key words:** *risk analysis, danger, scenarios, probability.*

**I. ВВЕДЕНИЕ**

В настоящее время безопасность в природно-техногенной сфере является важнейшей проблемой во всем мире. Объекты нефтегазового комплекса: резервуары, нефтепроводы, газопроводы относятся к высокорисковым объектам техносферы.

Неконтролируемое развитие аварийных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса связанных с взрывами и пожарами может привести к значительным разрушениям и к гибели людей.

Любая система эксплуатируется в определенных условиях окружающей среды; она испытывает воздействие факторов окружающей среды (климатических, динамических и др.). Эти факторы могут привести к изменению параметров и состояния работоспособности отдельных элементов, узлов и системы в целом. Для элементов технических систем, расположенных в условиях Севера, определяющим внешним фактором являются низкие температуры атмосферного воздуха, которые ухудшают основные физико-механические свойства конструкционных материалов, повышают возможность хрупкого разрушения материалов.

К основным особенностям проектирования и эксплуатации трубопроводов в Северных районах отнесем необходимость учета значительного интервала наружных температур в течение года, сплошное или островное распространение многолетнемерзлых грунтов, высокую влагонасыщенность грунтов, приводящую при растеплении к развитию солифлюкционных процессов. Промерзание водонасыщенных грунтов связано с развитием процессов неоднородного морозного пучения. При сильных морозах грунты подвержены морозобойному растрескиванию, которое приводит к разрушению заглубленных в грунт протяженных конструкций (нефтепроводов, газопроводов). Также некоторые резервуары

расположены в поймах рек, где основанием служат водонасыщенные грунты. Неравномерные смещения основания, происходящие при оттаивании-промерзании деятельного слоя под резервуаром, приводят к деформациям днища. Вечномерзлые грунты обладают высокой изменчивостью свойств в зависимости от условий эксплуатации. Высокая несущая способность грунта в мерзлом состоянии при растеплении снижается на несколько порядков.

При низких температурах меняются физические свойства нефтепродуктов. Для многих сортов нефти и нефтепродуктов минимальная температура воздуха ниже температуры застывания, поэтому происходит сгущение нефти. Также меняется взрывоопасность некоторых углеводородов, например, метан становится взрывоопасным при низких температурах окружающего воздуха (ниже минус 40°C), что имеет место в условиях Севера. К наиболее опасным продуктам по причине низкого значения температуры вспышки в закрытом тигле относятся бензины всех марок. Замечено что часто взрывы происходят при температуре окружающей среды ниже 0 С.

## II. ВЛИЯНИЕ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОТКАЗЫ ОБОРУДОВАНИЯ

Многочисленные наблюдения за отказами, авариями техники и сооружений на Севере, констатируют факт внезапного и хрупкого разрушения с основным механизмом разрушения - отрывом, как наиболее опасного и ущербного.

Хрупкое разрушение элементов конструкций, работающих в условиях Севера, обусловлено, прежде всего, воздействием низких климатических температур, а также, рядом факторов, таких как конструктивные, технологические и другие.

Понижение температуры влияет на прочность металла. Известно, что в металле без трещин и надрезов прочность при понижении температуры не снижается, а в металле с концентраторами напряжений разрушение становится более хрупким с понижением температуры.

В настоящее время, исследование хрупких разрушений с помощью линейной и нелинейной механики разрушения привело к ряду критериев оценки хладостойкости элементов металлоконструкций.

В этих условиях возникает вопрос надежности конструкций при низких эксплуатационных температурах. Учитывая, во многом случайную природу зарождения и распространения хрупкого разрушения, представляется наиболее возможным ответ с позиций общей теории надежности механических систем, используя аппарат механики разрушения в области хладостойкости крупногабаритных тонкостенных металлоконструкций (ТМК). Так, для описания вероятности отказов техники и конструкций используют модель вида

$$R = \iint_{\Omega} p(r, q) dr dq , \quad (I)$$

где  $p(r, q)$ - распределение плотности вероятности случайных величин  $r$  и  $q$ .

Для определения хрупкого или спонтанного распространения трещины, в работах Махутова Н.А., Лыглева А.В., Большакова А.М. предложена схема оценки второй критической температуры вязко-хрупкого перехода для ТМК, в которой температура является расчетным параметром.

Получена вторая критическая температура вязко-хрупкого перехода для элемента конструкции, в виде

$$T_{kp2} = \left[ \ln \left( \frac{\sigma_T M \xi^{-1} \sqrt{\pi l} \left( 1 + \beta \left( \frac{\sigma_T}{\sigma_{Tp}} \right)^{n-1} \right) - K_{IR}}{\theta_o \left( - \frac{V_o}{V} \ln (1 - P) \right)^{1/b}} \right) \right] \times t_o , \quad (II)$$

которая учитывает степень вероятности наступления хрупкого разрушения для элемента конструкции. На рис.I.-II. приведены диапазоны значений второй критической температуры хрупкости для трубы с диаметром 1420 мм, толщиной стенки 12 мм, в зависимости от критической полудлины трещины.

Изменение второй критической температуры  
в зависимости от размера трещины при  
различных вероятностях [сталь 06Г2МБ]

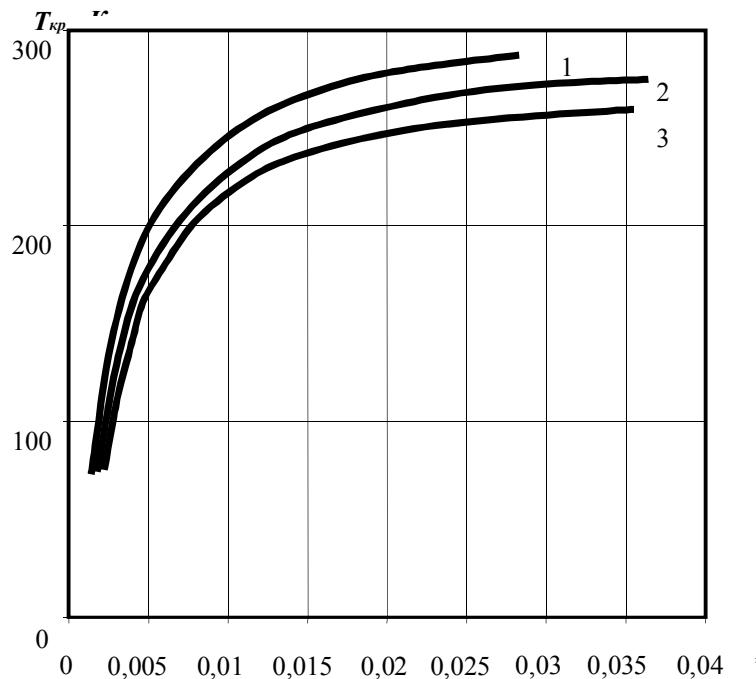


Рис I  
1 -  $P=0,1$  ; 2 -  $P=0,5$  ; 3 -  $P=0,9$

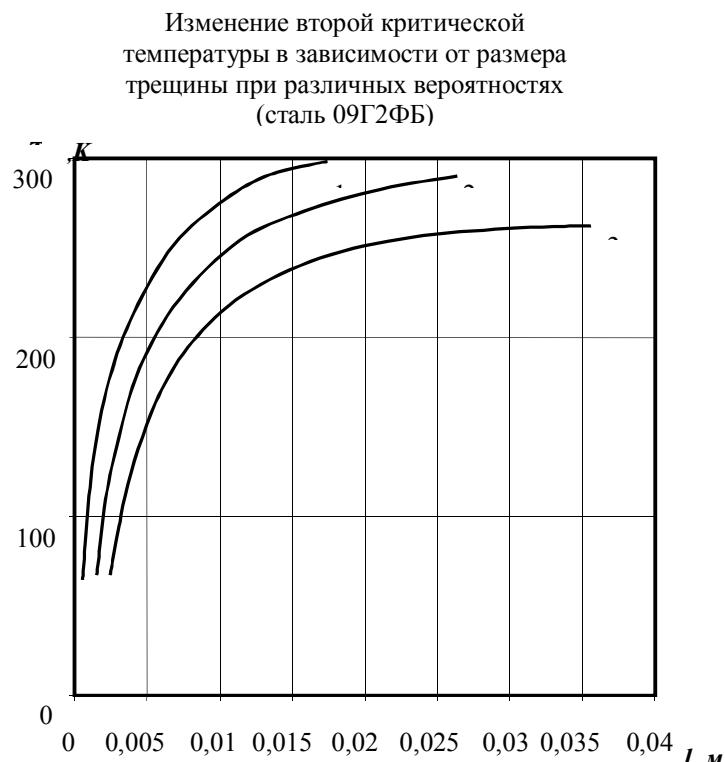


Рис. II  
1 -  $P=0,1$ ; 2 -  $P=0,5$ ; 3 -  $P=0,9$

Характерные для условий Севера резкие колебания температуры окружающей среды и неравномерные осадки основания вызывают появление дополнительных напряжений в элементах резервуаров.

Для исследований деформаций в работе Прохорова В.А. приведены результаты дефектоскопии и нивелирования днища резервуара объемом 2000 м<sup>3</sup>. По данным выборочного обследования 12 резервуаров построена гистограмма распределения хлопунов в зависимости от их площади. По результатам исследования, для днищ резервуаров, эксплуатируемых на вечномерзлых грунтах, распространенными дефектами явились хлопуны и вмятины.

Осадка основания РВС нередко приводит к аварийным ситуациям. Детальное рассмотрение актов расследований аварий резервуаров за последние 30 лет показывает, что в 38 случаях из 44 имела место неравномерная осадка основания, которая в сочетании с другими факторами явила причиной разрушения.

Таким образом, предпосылкой развития аварийных ситуаций РВС является совместное действие следующих факторов: наличие дефектов, воздействие условий окружающей среды, нарушение требований проекта и режимов эксплуатации резервуаров, несоблюдение ПТБ и др.

### III. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОПАСНОСТИ

Опасность – это ситуация, постоянно присутствующая в окружающей среде и способная в определенных условиях привести к реализации в окружающей среде нежелательного события-возникновению опасного фактора.

В настоящее время принята концепция «приемлемого риска», позволяющая использовать принцип «предвидеть и предупредить». Появились директивные документы, регламентирующие проведение анализа и оценок риска.

С целью преодоления негативных тенденций с аварийностью в промышленности принят закон «О промышленной безопасности опасных производственных объектов», в котором устанавливается необходимость подготовки специального документа- «Декларации промышленной безопасности опасного производственного объекта».

Наиболее значимым и ответственным разделом декларации является анализ риска, т.е. обоснование частоты возникновения и специфики развития различного рода аварий, а также определение количественных показателей, связанных с этим социального, материального, экологического ущербов.

Основной элемент анализа риска - идентификация опасности (обнаружение возможных нарушений), которые могут привести к негативным последствиям.

Основные задачи этапа идентификации опасностей – выявление и четкое описание всех источников опасностей и путей (сценариев их реализации).

Для идентификации опасностей рекомендуется применять методы: «Что будет, если...?», метод проверочного листа, анализ опасности и работоспособности, анализ вида и последствий отказов, анализ «дерева отказов», анализ «дерева событий».

### IV. ОПИСАНИЕ ОСНОВНЫХ ПРИЧИН АВАРИЙ

К основным причинам, связанным с отказами оборудования относятся:

- коррозия и эрозия оборудования и трубопроводов;
- физический износ, механические повреждения или температурная деформация оборудования и трубопроводов;
- внезапное и хрупкое разрушение оборудования при низких климатических температурах;
- осадка основания РВС при сезонном промерзании и оттаивании вечномерзлого грунта;
- заводские дефекты (возможное низкое качество стали, с отклонениями по составу, использование некачественных электродов при сварке, дефекты конструкции, способствующие концентрации напряжений и т.д.);
- брак сварочно-монтажных работ;
- развитие усталостных изменений металла оборудования и наличие различных дефектов.
- отказ дыхательного оборудования (возможно вакуумное смятие или разрыв резервуара).

Коррозия и эрозия оборудования и трубопроводов могут стать причиной частичной разгерметизации технологического оборудования. Коррозионное разрушение, при достаточной прочности конструкции оборудования или трубопроводов, чаще всего имеет локальный характер. Однако при

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

несвоевременном обнаружении, оно может послужить источником развития аварийной ситуации на объекте.

Физический износ, механические повреждения или температурная деформация оборудования объектов может привести к частичному, так и к полному разрушению технологического оборудования или трубопроводов.

Резервуары являются источниками повышенной опасности из-за значительных объемов потенциально опасных веществ, находящихся в них. Причинами разгерметизации, разрушения резервуаров могут быть различные дефекты, осадка основания, отказ дыхательного оборудования (вакуумное смятие или разрыв резервуара), коррозия, развитие усталостных изменений металла, повышение давления и т.п.

Трубопроводные системы являются источником повышенной опасности из-за большого количества сварных и фланцевых соединений, запорной и регулирующей арматуры, жестких условий работы (температура среды, высокое давление) и значительных объемов веществ, перемещаемых по ним. Причинами разгерметизации трубопроводных систем могут быть остаточные напряжения в материале трубопроводов в сочетании с напряжениями, возникающими при монтаже и ремонте, которые могут вызвать поломку элементов запорных устройств, образование трещин, разрывы трубопроводов; разрушения под воздействием температурных деформаций; гидравлические удары; вибрация; повышение давления и т.п.

Причинами аварий также могут быть ошибки персонала. Уровень автоматизации технологических процессов рассматриваемого объекта требует от обслуживающего персонала высокой квалификации и повышенного внимания. Особую опасность представляют ошибки при пуске и остановке оборудования, ведении ремонтных, профилактических и других работ. В случае неправильных действий персонала существует возможность разгерметизации систем и возникновения аварийной ситуации.

К причинам аварий, связанным с отступлением от норм технологического режима, относятся:

- поднятие давления выше допустимого;
- поднятие уровня в емкостном оборудовании выше допустимого;
- понижение уровня в емкостном оборудовании ниже допустимого.

Причины и факторы аварий, связанные с внешними воздействиями природного и техногенного характера:

- разряды от статического электричества;
- снежные заносы и аномальное понижение температуры воздуха;
- попадание оборудования в зону действия поражающих факторов аварий, произошедших на соседних сооружениях;
- преднамеренные действия (террористические акты, диверсии).

Все вышеперечисленные факторы могут привести к разгерметизации резервуаров, нефтепроводов (газопроводов) и явиться причиной возникновения на рассматриваемых объектах аварийных ситуаций различных масштабов.

Основные возможные аварийные ситуации связаны с разрушением (полным или частичным) резервуаров, порывом нефтепроводов, газопроводов.

## V. АНАЛИЗ УСЛОВИЙ ВОЗНИКОВЕНИЯ И РАЗВИТИЯ АВАРИЙНЫХ СИТУАЦИЙ

Анализ возможных причин возникновения аварий на опасных объектах и свойств опасных веществ позволил выявить возможные сценарии развития аварийных ситуаций на объекте.

Под сценарием аварии понимается последовательность отдельных логически связанных событий, обусловленных конкретным инициирующим событием, приводящим к конкретным опасным последствиям. Для построения такой последовательности необходимо провести описание следующих событий: фазы инициирования аварии, инициирующего события аварии, аварийного процесса и чрезвычайной ситуации, потерю при аварии.

Рассмотрим подробнее составляющие сценария:

Фаза инициирования аварии – это период времени, в течение которого происходит накопление отказов оборудования (например, заклинивание задвижки, разрушение торцевого уплотнения), отклонений от технологического регламента (например, скачкообразное повышение давления, возникновение неконтролируемых химических реакций), ошибок персонала (например, нарушение правил безопасной эксплуатации), и внешних воздействий (например, отключение электроэнергии), совокупность которых приводит к возникновению инициирующего события.

Инициирующее событие аварии состоит в разгерметизации системы хранения, транспортирования и/или слива-налива опасных веществ.

Аварийный процесс – процесс, при котором, сырье, промежуточные продукты, продукция предприятия, установленное на промышленной площадке оборудование вовлекаются в результате возникновения инициирующего события аварии в непредусмотренные технологическим регламентом процессы (прежде всего физико-химические) на промышленной площадке – взрывы, пожары разлияния и т.д. и создают поражающие факторы: ударные, тепловые и токсические нагрузки, осколочные для персонала, окружающей среды и самого объекта.

Чрезвычайная ситуация (ЧС) – состояние, при котором в результате возникновения источника техногенной чрезвычайной ситуации на объекте, на определенной территории нарушаются нормальные условия жизни и деятельности людей, возникает угроза их жизни и здоровью, наносится ущерб имуществу населения, народному хозяйству и окружающей природной среде.

При разрывах трубопроводов, разъемных соединений, неисправностей запорной и регулирующей арматуры, повреждениях или полном разрушении оборудования может произойти выброс веществ в газообразном, жидком или двухфазном состоянии, в зависимости от характера и места разрушения, а также в зависимости от температуры, и давления, при которых находятся рассматриваемые вещества.

Объем выброса определяется количеством вещества, находящегося в оборудовании, его температурой и давлением, расходом, размером отверстия разгерметизации и превентивными мероприятиями. При низкой скорости выброса и сравнительно продолжительной его длительности количество выброшенного вещества будет зависеть, в основном, от времени обнаружения утечки и оперативности действий персонала по локализации аварии и ликвидации ее последствий.

Доля быстро испаряющейся жидкой фазы в случае аварийного выброса будет зависеть от физико-химических свойств обращающегося вещества, его температуры, температуры окружающей среды, характера подстилающей поверхности и других факторов.

При попадании паровоздушного облака в источник зажигания, который может быть расположен иногда на значительном расстоянии от места выброса, облако может воспламениться, при этом возможно либо сгорание облака, либо его взрыв.

Если в процессе аварии происходит утечка жидкой фазы, то жидкость при наличии источника зажигания может загореться с возникновением, так называемого, пожара пролива, при котором происходит горение бассейна (лужи) разлитой жидкости.

По результатам анализа аварий объектов нефтегазовой отрасли, произошедших при низких температурах, получены основные причины, влияющие на частоту аварий (таблицы I, II, III).

Наиболее частой причиной аварий являются:

- для резервуаров с нефтепродуктами:
  - нарушение правил технической и пожарной безопасности,
- для резервуаров высокого давления:
  - нарушение технологического процесса,
  - скрытые дефекты.
- для нефтепроводов:
  - износ нефтепровода,
  - нарушение технологического процесса,
  - утечка через свищ, коррозийное отверстие, трещину, разгерметизация по сварному стыку,
  - повреждение нефтепровода.
- для газопроводов:
  - износ газопровода, дефекты, усталость металла, влияние низких климатических температур.

Таблица I. Основные причины аварий на нефтепроводах при низких температурах

Причины, влияющие на частоту аварий на нефтепроводах	Вероятность реализации данного события
Разрыв элементов трубопровода (задвижки)	0,08
Утечка через свищ, коррозийное отверстие, трещину, разгерметизация по сварному стыку	0,16
Диверсия	0,3
Нарушения технологического процесса	0,14
Износ трубопровода	0,14
Человеческий фактор	0,05
Повреждение нефтепровода	0,11

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Причины, влияющие на частоту взрыва резервуара с нефтепродуктом	Вероятность реализации данного события
Резервуар с нефтепродуктом попал в очаг пожара	0,18
Воздействие статического электричества на резервуар с нефтепродуктом	0,09
Нарушение правил технической и пожарной безопасности	0,45
Диверсия	0,09
Воздействие резкого колебания температуры атмосферного воздуха	0,09
Причины взрыва пустого резервуара с остатками паров нефтепродукта	
Нарушение правил технической и пожарной безопасности	1
Причины взрыва резервуара высокого давления	
Нарушение технологического процесса	0,5
Скрытые дефекты	0,5

Таблица II. Основные причины аварий, связанных со взрывом резервуара при низких температурах

Таблица III. Основные причины аварий на газопроводах, связанных со взрывом газопровода при низких температурах

Причины, влияющие на частоту взрыва газопровода	Вероятность реализации данного события
разрыв трубы (износ, дефекты, усталость металла, из-за сильных морозов)	0,82
Повреждение газопровода	0,12
Диверсия	0,0,6

При разгерметизации нефтепроводов происходит выброс жидкости в окружающее пространство. В случае наличия источника воспламенения происходит поджигание. Выходящая струя углеводородов или образовавшийся пролив будут интенсивно гореть и нагревать оборудование, расположенное вблизи от места аварии, в результате чего может произойти дальнейшее разрушение оборудования с выбросом значительных количеств горючих веществ в окружающее пространство с последующим пожаром.

Наиболее опасные аварийные ситуации:

Причина возникновения инициирующего события: дефект конструкции оборудования; коррозия металла; нарушение условий эксплуатации; отсутствие контроля за процессом; разрушение сварных швов; механические разрушения, теракт.

Событие, инициирующее аварийную ситуацию: полное разрушение оборудования, гильотинное разрушение нефтепровода.

Наиболее вероятные аварийные ситуации:

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Причина возникновения инициирующего события: коррозия металла; дефекты материала конструкции; дефект сварных соединений, отсутствие контроля за состоянием труб, запорной арматуры; халатность операторов при выполнении ремонтных работ, внешние воздействия природного характера, теракт.

Событие, инициирующее аварийную ситуацию: частичная разгерметизация нефтепровода.

Аварии на нефтепроводах являются, как правило, следствием ситуаций, развивающихся по следующей типовой схеме:

- - в результате нарушения герметичности арматуры или оборудования происходит поступление горючих веществ в окружающее пространство;
- - вышедшие вещества либо воспламеняются, либо создают обширную зону загазованности со взрывоопасной или токсической концентрацией горючего;
- - факторы возникающего пожара интенсивно действуют на нефтепровод, из которого происходит истечение, а также на соседнее оборудование, трубопроводы и т.п., вследствие чего в них повышается давление выше расчетного, они теряют прочность и разрушаются или происходит их разгерметизация вследствие разрушения от пламени уплотняющих устройств;
- - количество выходящего продукта и масштабы пожара увеличиваются со временем, принося большой материальный ущерб и приводя к человеческим жертвам.

Взрывы в резервуарах могут возникать при нарушении правил технической и пожарной безопасности, из-за воздействия статического электричества, резкого колебания температуры атмосферного воздуха и по другим причинам.

При взрыве резервуаров возможно поражение людей осколками оборудования, обломками сооружений и конструкций при их обрушении под действием ударной волны.

На долю магистральных газопроводов приходится подавляющее число крупных аварий и отказов во всей газовой промышленности. Линейная часть трубопроводов является потенциально опасным объектом и обладает огромным энергетическим потенциалом, способным оказывать значительное негативное воздействие на окружающую среду (до нескольких сот метров). Причиной взрыва газопровода в основном является разрыв газопровода. Поражающими (опасными) факторами аварийного разрушения магистрального газопровода являются тепловой поток и барическое воздействие.

Любой сценарий начинается с инициирующего события (разлив нефтепродукта/взрыв резервуара (газопровода)), которое может возникнуть с некоторой частотой. Возможные причины и факторы, способствующие возникновению и развитию аварий приведены выше. При оценке частот инициирующих событий проводилась статистическая оценка аварийных случаев по видам оборудования.

Ошибочные действия персонала могут привести к разливу нефтепродуктов, воспламенению паров и пролива, взрывам и пожарам.

На рис. III, IV, V приведены «деревья событий», построенные для аварий, связанных с разгерметизацией нефтепровода, взрывом резервуара, взрывом газопровода.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

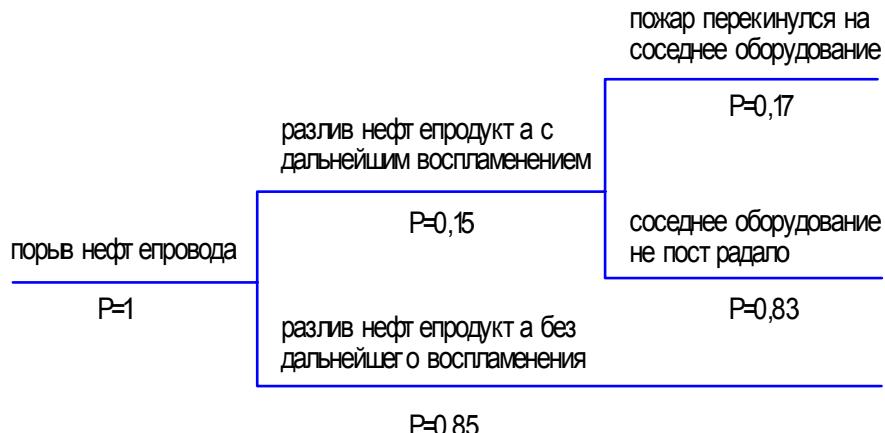


Рис. III Дерево событий при порыве нефтепровода

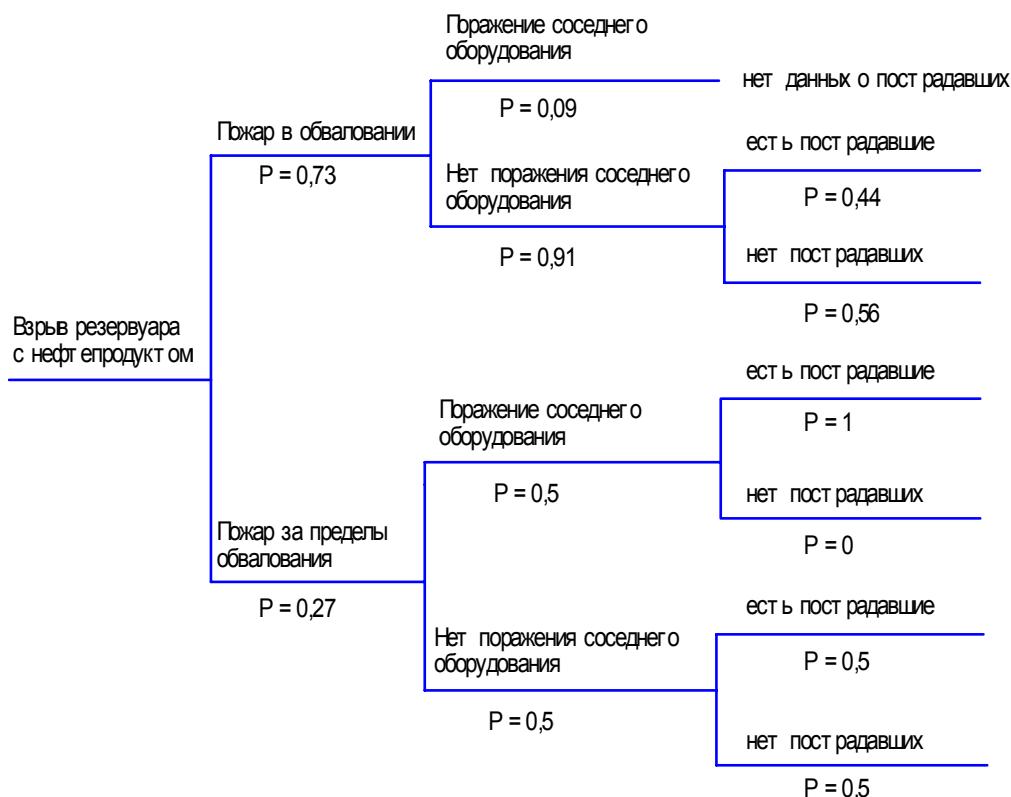


Рис. IV Дерево событий при взрыве резервуара с нефтепродуктом

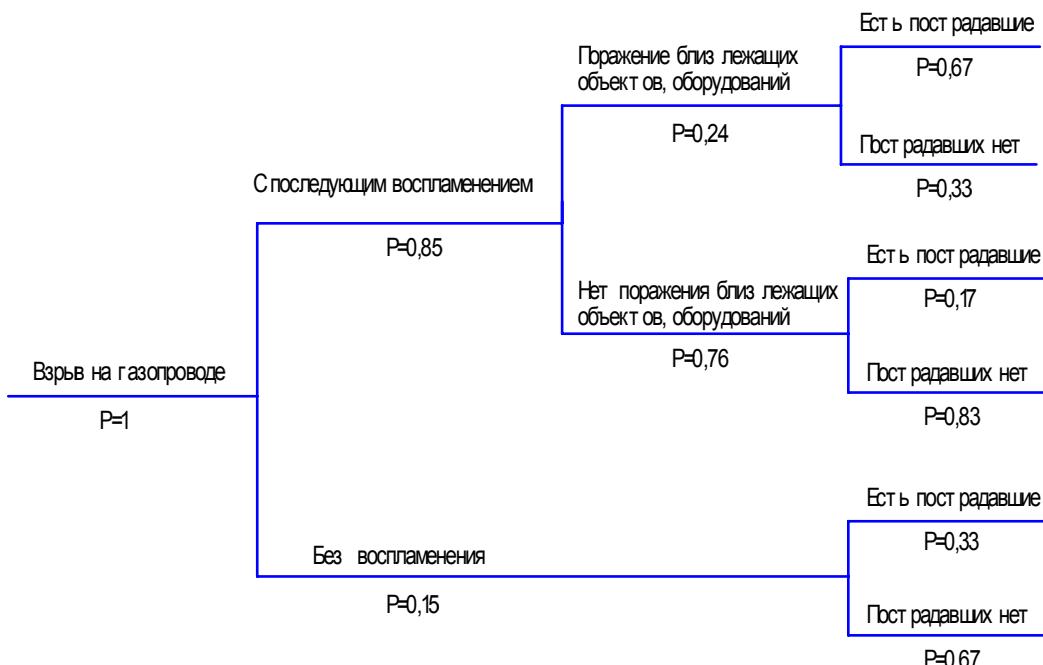


Рис.V Дерево событий при взрыве газопровода

Анализ вероятности возникновения аварийных ситуаций проводили методом построения «дерева событий». При этом условная вероятность возникновения инициирующего события, принималась равной 1. Реальную частоту возникновения сценария получаем умножением частоты инициирующего события на условную вероятность рассматриваемого сценария.

## VI. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идентификация опасности является ответственным этапом анализа риска, так как невыявленные на этом этапе опасности не подвергаются дальнейшему рассмотрению и исчезают из поля зрения. Здесь приводится предварительная оценка опасностей с целью выбора дальнейшего направления деятельности:

- прекратить дальнейший анализ ввиду незначительности опасностей;
- провести более детальный анализ риска;
- выработать рекомендации по уменьшению опасностей.

При необходимости, после идентификации опасностей переходят к этапу оценки риска. Оценка риска включает анализ частоты, анализ последствий и их сочетаний. Оценка риска - этап, на котором идентифицированные опасности должны быть оценены на основе критериев приемлемого риска с целью выделить опасности с неприемлемым уровнем риска, и этот шаг послужит основой для разработки рекомендаций и мер по уменьшению опасностей.

Разработка рекомендаций по уменьшению опасностей является заключительным этапом идентификации опасностей. В рекомендациях представляются обоснованные меры по уменьшению опасностей.

Предложения по реализации мер, направленных на уменьшение опасностей:

**1. Снижение вероятности возникновения аварии.**

Для своевременного обнаружения и предотвращения возможных аварий и катастроф, необходимо предусмотреть активное использование диагностического комплекса, включая анализ состояния металла конструкций, ее нагруженности и дефектов. Одним из важнейших условий обеспечения высокой надежности и безопасности конструкций, эксплуатируемых в условиях Севера является эксплуатация конструкций из стали 09Г2С – низколегированной конструкционной стали ГОСТ 5520-79), которая обладает хорошей свариваемостью и имеет достаточно высокую пластичность и хладостойкость.

При взаимодействии трубопроводов с промерзающим грунтом, необходимо разработать методы и средства воздействия на природную среду с целью недопущения или уменьшения негативного воздействия на инженерные сооружения. Указанные средства могут иметь пассивный характер, основанный на требовании максимального сохранения естественного теплового режима грунта и иных показателей при эксплуатации трубопровода (регулировка температуры перекачиваемого продукта до температуры грунта, установка теплозащитных экранов). К средствам активного воздействия отнесем метод защиты от пучения трубопроводов, проложенных в пойменных районах. Он состоит в кратковременной подаче в трубопровод подогретого газа с целью растепления окружающего грунта на глубину, достаточную для самокоррекции положения трубопроводов в талом грунте.

**2. Уменьшение масштабов и направлений распространения физических полей воздействия от аварии в окружающем пространстве.**

**3. Уменьшение масштабов поражения.**

В первую очередь речь идет о поражении людей. При этом необходимым является подготовленность персонала и населения к адекватным действиям в условиях чрезвычайных ситуаций, наличие индивидуальных средств защиты или укрытий при работе в зонах потенциальной опасности, готовность персонала оказать экстренную медицинскую помощь пострадавшим.

**4. Выведение субъекта воздействия из зоны негативного влияния, т.е. его перемещение относительно опасного объекта на безопасное расстояние.**

Снижение опасности предусматривает в первую очередь осуществление технических и организационных мер, включающих мониторинг, своевременную техническую диагностику, использование технических методов и средств воздействия на природную среду, снижающих негативное воздействие на технические сооружения, эксплуатация конструкций, обладающих высокой пластичностью и хладостойкостью, ремонт, разработку планов ликвидации аварий и плана действий в чрезвычайных ситуациях на территории объекта и за его пределами.

## **ЛИТЕРАТУРА**

Акимов В.А., Лапин В.Л., Попов В.М., Пучков В.А., Томаков В.И., Фалеев М.И. Надежность технических систем и техногенный риск. – М.: ЗАО ФИД «Деловой экспресс», 2002 – 368 с.

Алымов В.Т., Тарасова Н.П. Техногенный риск: анализ и оценка М.: Академкнига, 2004. 157 с.

Махутов, Н. А. Метод оценки хладостойкости тонкостенных металлоконструкций / Н. А. Махутов, А. В. Лыглаев, А. М. Большаков // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. - 2011. - Т. 77, N 1. - С. 49-53.

Прохоров В.А., Сидоров С.П., Матвеева Н.И., Ткаченко А.П., Афонская Г.П., Ильин В.Н., Черняев И.А.. Декларирование безопасности нефтехранилищ в РС(Я): Монография. Якутск: Изд-во Якутского ун-та, 2005.

## STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELD ZONE OF TELESCOPIC COPPER-ALUMINUM COMPOUNDS

Farid I. Murataev, Aleksei V. Gorbunov

Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI, 420111, Kazan,  
Russian Federation,

E-mail: [andrepont@mail.ru](mailto:andrepont@mail.ru)

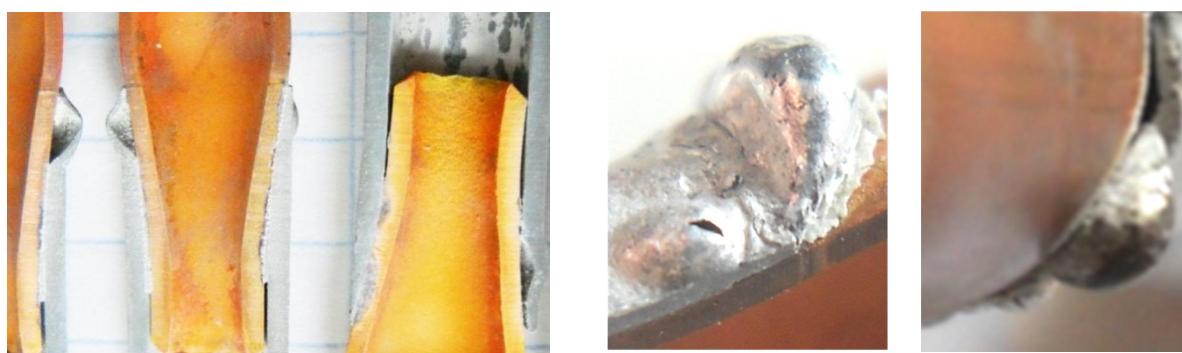
### Abstract

*The regularities of structure formation and properties of the Cu-Al tubes compounds, welded to the solid - liquid state, where along the line formed by fusion of the intermediate layer, which is a eutectic alloy of a composition comprising an intermetallic compound CuAl<sub>2</sub> are being considered*

**Key words:** *Welding of dissimilar steels in the solid - liquid state, an intermediate layer of eutectic composition, intermetallic, fusion of the two surfaces and the surface of solder.*

При эксплуатации систем охлаждения, имеющих телескопические соединения медь – алюминиевых трубок, сваренных, контактно стыковой сваркой сопротивлением (в твёрдо – жидком состоянии) возникают дефекты, приводящие к их разгерметизации.

Макроскопическим анализом сварных соединений установлены закономерности их повреждения, обусловленные металлографической и эксплуатационной наследственностью, что позволило выявить: выдавливание продуктов деградации с торца алюминиевой трубы; несоосность алюминиевых и медных труб в телескопическом сварном соединении. Fig.1. (а, в) иллюстрирует: отслоение металла по поверхности сплавления сварного соединения; образование грата на поверхности медной трубы с отслоением металла сварного соединения (Fig.1. б, в); деформации -вздутие алюминиевой трубы,



**Fig. 1.** Типовые повреждения алюминиевых трубок телескопических сварных соединений медь-алюминий

на тонкостенных участках (Fig.1. а, б); её «вздутие» от поверхности конуса телескопического соединения «труба в трубе», со сквозным разрывом и отверстиями (Fig.1. б). Это свидетельствует о возможном резком локальном увеличении давления в связи с ионно-молекулярным превращением водорода в порах металла или на границах раздела матрица-медь-промежуточный слой; очаги язвенной коррозии на внутренней поверхности алюминиевой трубы (Fig.1. а).

Таким образом, очагами деградации металла, на тонком участке разваликованной алюминиевой трубы и в зоне конструктивного непровара у торца медной трубы, вызывающего эффект концентрации напряжений, могут послужить фрагменты не сплошного промежуточного слоя вдоль поверхности сплавления телескопического сварного соединения.

Для идентификации поэлементного состава металла участков поверхности сплавления, отобраны образцы алюминиевой трубы и литейного грата, выдавливаемого продольным усилием (от давления 0,2 МПа) при температуре до 700 °С контактно стыковой сварки сопротивлением труб. Анализ состава проведён оптико-эмиссионным методом на оборудовании с привлечением программных средств фирмы «ARL-3460».

Результаты анализа приведены в table. Из сопоставления данных следует, металл трубы имеет химический состав, соответствующий требованиям ГОСТ 4784-97 к маркам АД00 и АД0 (1011). Состав металла грата, содержит ~23% меди. Из этого следует, что в процессе сварки медь диффундирует в металл алюминиевой трубы, образуя промежуточный эвтектический композиционный слой состава  $\alpha+(\alpha+\theta)+\min\theta_{II}$ . Он состоит из пересыщенного твёрдого раствора алюминия ( $\alpha$ ) и эвтектики ( $\alpha+\theta$ ). Последняя содержит  $\alpha'$ - раствор и промежуточную фазу  $\theta$  (состава 54,1% Cu)-интерметаллическое соединение ( $CuAl_2$ ). Из приближённого анализа объёмное соотношение фаз составляет: доля твёрдого раствора ( $\alpha$ )~57%, интерметаллического соединения ( $CuAl_2$ )~43%.

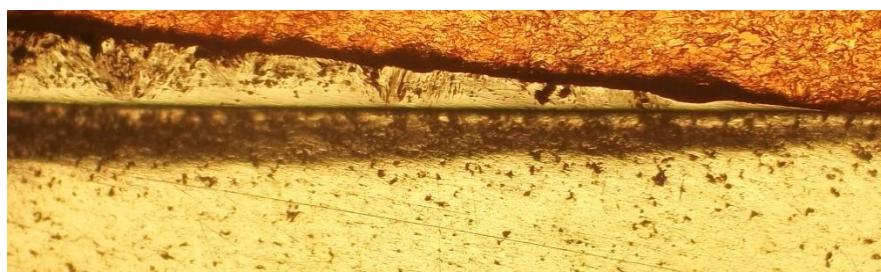
**Table.** Идентификация химического состава металла трубы вторичной фазы

Образец, ГОСТ	Al %	Cu	Si	Fe	Zn	Mg	Mn	Ti	Ni
Алюминиевая труба	99,58	0,01	0,14	0,24	0,01	0,005	0,01	0,01	-
АД0 по ГОСТ 4784	≥99,5	-	-	-	-	-	-	-	-
Грат	Основа	23	0,1	0,3	0,1	0,02	0,01	0,01	0,01

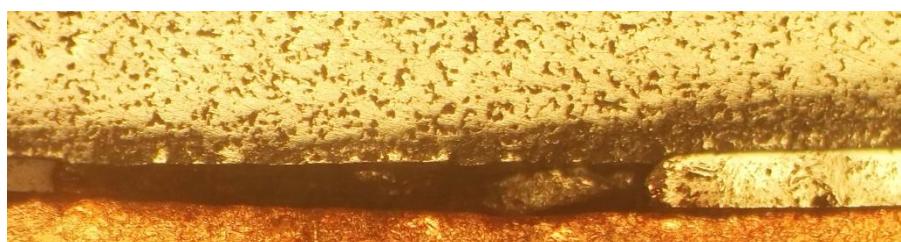
Микроструктурный анализ позволяет выявить варианты характера эксплуатационных повреждений медь-алюминиевых сварных соединений (Fig. 2....в), структурный состав участков поверхностей сплавления и результаты измерений микротвёрдости металла этих участков.



а



б



в

**Fig.2.** Разрушение сварного соединения по вторичной фазе (а - x100), по границе вторичной фазы с медной трубой (по диффузионной сварке б – x70) и на участке несплошности вторичной фазы (в паяном соединении а – x40)

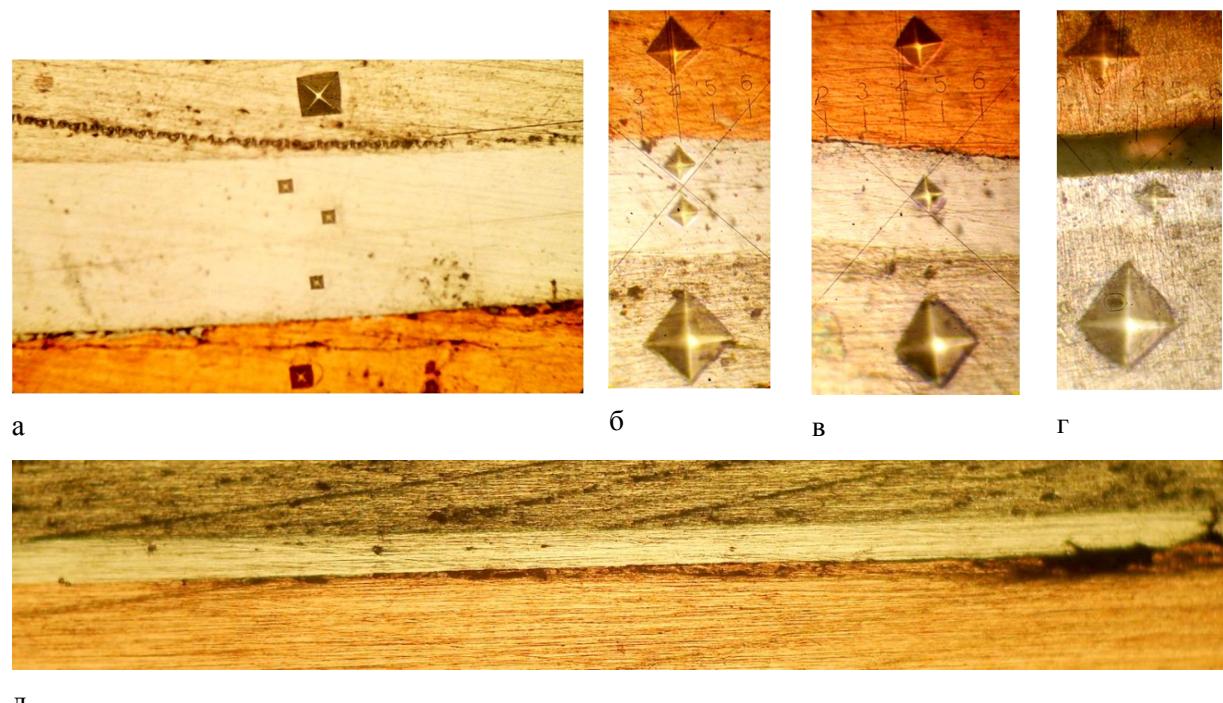
Разрушения сварного соединения по эвтектическому композиционному слою и вдоль границы эвтектики с медной трубой представлены на fig.2. Микроструктура сварного соединения, отработавшего без дефектов 1,5 года, приведена на fig.3. (б, д) характеризуется соответственно отсутствием или блокированием трещины по линии сплавления эвтектического композиционного слоя с медной трубкой. Очаг разрушения микронепровар на границе раздела 3-х фаз медных и алюминиевых трубок с эвтектическим композиционным слоем. Там же, показаны стадии зарождения fig.3. (а) и развития (в, г), трещин по поверхности сплавления медь – эвтектический композиционный слой иных сварных соединений. Fig. 4. иллюстрирует кинетику трещин (варианты траектории их развития): из линии сплавления меди с эвтектическим композиционным слоем в эвтектический слой (а - x100), по линии сплавления в основной металл (б - x200), в основной металл через эвтектический композиционный слой (в- x125) и непосредственно в основной металл (г). Очаги разрушения на участках повышенной концентрации напряжений: по линии соединения торец грата – медь (fig.4а, в) и по непровару (fig.4.б), образованным при кристаллизации эвтектического композиционного слоя. Там же, (fig.4г) виден фрагмент вздутия на границе раздела алюминиевой матрицы – эвтектический композиционный слой – медь (включение с микротрещиной между трещиной по линии сплавления и основанием вздутия). На fig.5 видны разрушения сварных соединений по

эвтектическому слою и линии сплавления меди с эвтектическим композиционным слоем (а, б, в), трещины по поверхности сплавления медь – эвтектический композиционный слой (г, д, е). Там же, (fig.5а) на утонённом от раздачи участке трубы, виден фрагмент вздутия с началом у границы раздела алюминиевой матрицы – эвтектический композиционный слой.

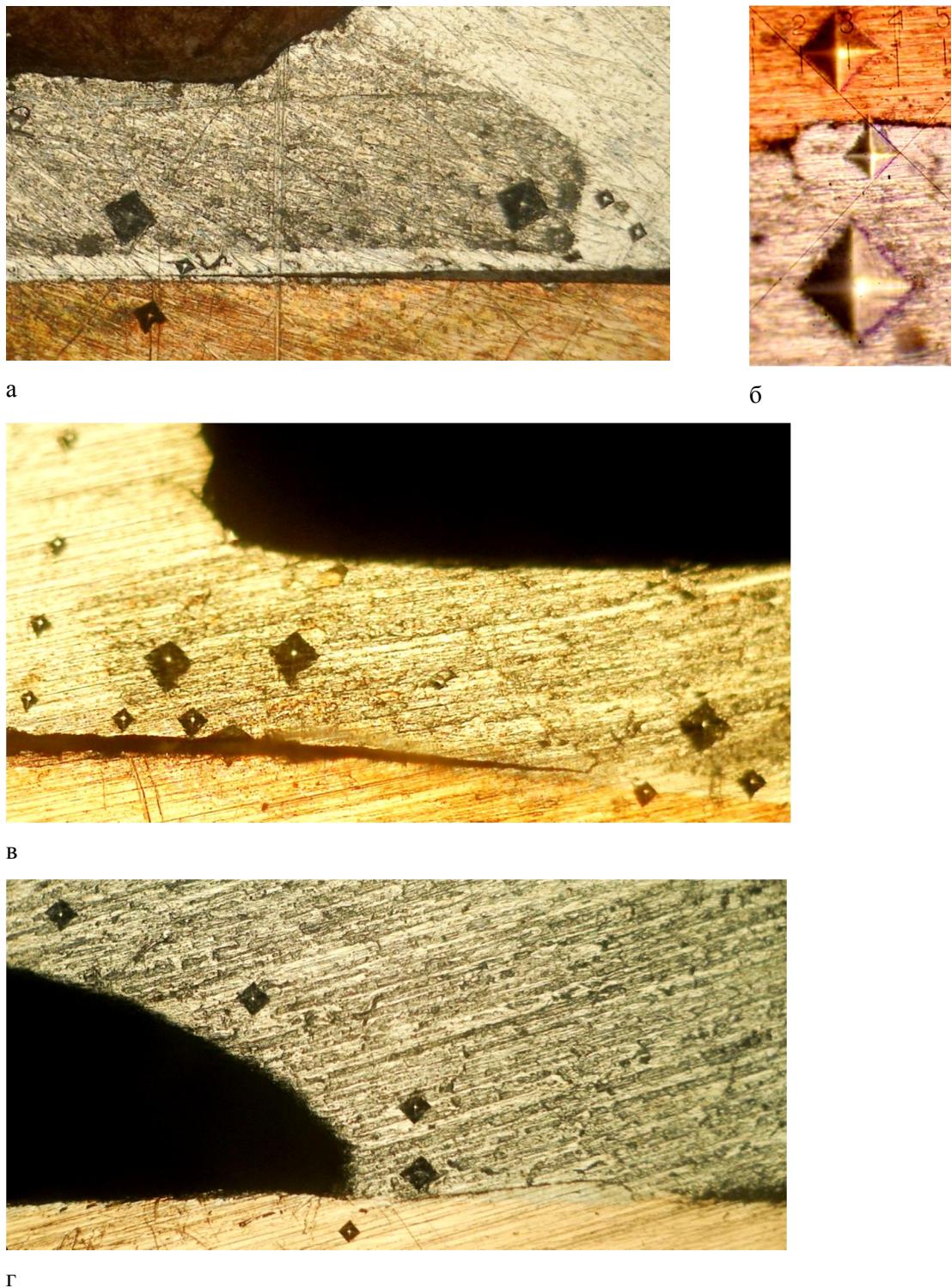
Fig.6 иллюстрирует результаты измерений микротвёрдости по периметру вздутий алюминиевых труб. В этом случае очаги вздутия расположены: на утонённом, от раздачи участке алюминиевой трубы (fig.6а) у границы раздела медь – эвтектический композиционный слой и на участке повышенной концентрации напряжений, по линии соединения торец грата – медь.

Таким образом, вздутия в алюминии образуются над локальными зонами не сплошного эвтектического композиционного слоя (fig.4...6), на тонкостенных участках, у границ раздела медь – эвтектический композиционный слой. Разрушение сварного соединения (развитие трещин) наиболее вероятно вдоль более слабой поверхности сплавления медь – эвтектический композиционный слой.

Измерениями и анализом микротвёрдости участков сварного соединения выявлены уровни твёрдости эвтектического композиционного слоя, составляющие интервал значений  $H_{100} 170 \dots 233$ , что ~ в 7 раз превышает значения твёрдости Al матрицы  $H_{100} 25 \dots 31$ , и уровень твёрдости меди  $H_{100} 56 \dots 94$ . Твёрдость грата составила величину  $H_{100} 180$ .

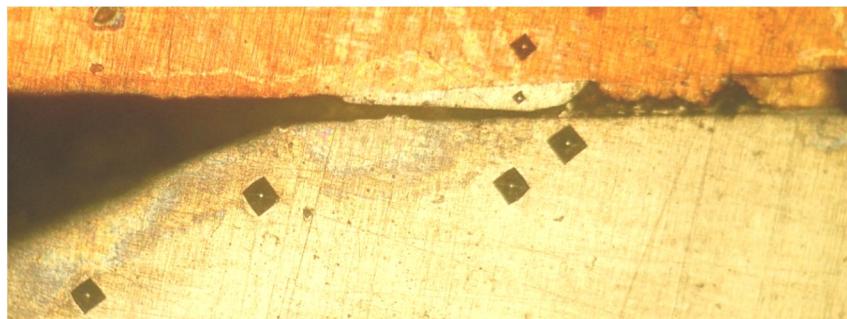


**Fig.3.** Стадии зарождения (а) и развития (в, г), развития и блокирования трещин (д, б);  
(а - x150), (б - x270), (в - x250), (г - x 350) и (д - x100)



**Fig.4.** Кинетика трещин из линии сплавления (медь с алюминием) во вторичную фазу (а, x100), по линии сплавления в основной металл (б, x200), в основной металл через вторичную фазу (в- x125) и непосредственно в основной металл (г- x65)

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>



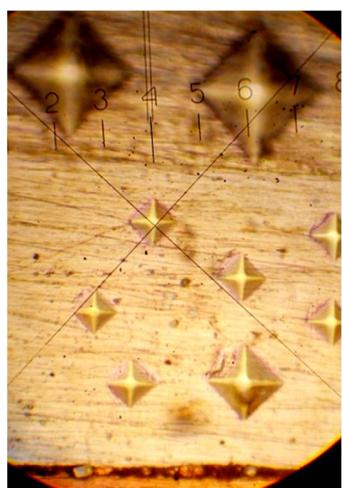
а



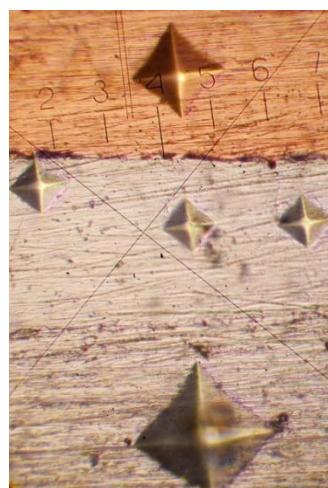
б



в



г



д



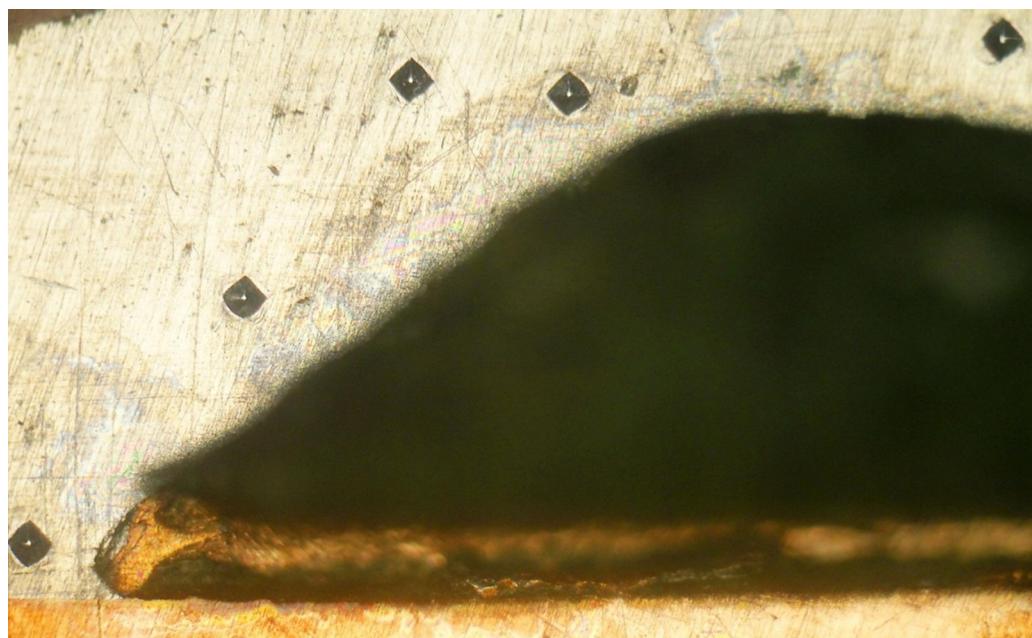
е

**Fig.5.** Повреждения сварных соединений по вторичной фазе и линии сплавления с медной трубкой (а - x75, б- x125, в- x80, г, д- x200, е- x80)

Это свидетельствует об очень высокой хрупкости эвтектического композиционного слоя, говорит об его высоком модуле упругости и существенно более низком, по сравнению с матрицами меди и алюминия, коэффициенте температурного расширения. При работе такого сэндвича в условиях теплосмен по – видимому возникают большие внутренние напряжения, которые могут привести к образованию трещин и расслоению металла вдоль поверхности сплавления сварного соединения.



а



б

**Fig.6.** Измерение микротвёрдости по периметру вздутий алюминиевой трубы (а, x75, б- x65)

Измерениями так же выявлены аномальные уровни микротвёрдости эвтектического композиционного слоя на цилиндрических участках сварного соединения  $H_{100}210\ldots233$ . Это объясняется более продолжительным взаимодействием меди с алюминием при сварке в результате чего образуется больше чем в грате  $CuAl_2$  и меньше твёрдого раствора  $\alpha$ . Измерением микротвёрдости периметров вздутий алюминиевых труб установлено увеличение твёрдости алюминиевой матрицы к зениту вздутий до значений  $H_{100}33\ldots43$ , что обусловлено деформационным старением (от наклёпа при вздутии).

## ВЫВОДЫ

С образованием промежуточного эвтектического композиционного слоя в медь-алюминиевых сварных соединениях формируются две поверхности сплавления: одна – с алюминиевой трубкой, является результатом сварки плавлением, вторая – с медной трубкой представляет собой результат твёрдофазного процесса диффузационной сварки, характеризуется меньшей степенью сродства свойств эвтектического композиционного слоя с медью, и более низкой степенью адгезии и когезии. Кроме того, при наличии дефектов не сплошных участков эвтектического композиционного слоя образуются поверхности третьего вида – пайки меди с алюминием и представляют наиболее слабое, проблемное звено сварного соединения. Вот почему, разрушения и расслоения наиболее вероятны по поверхности диффузационной сварки (линии сплавления меди с эвтектическим композиционным слоем), или поверхности паяного соединения меди с алюминием.

Наличие в сварном соединении промежуточного композиционного слоя предохраняет свариваемые металлы от их непосредственного опасного контакта, не допуская, в эксплуатации, электрохимического процесса коррозии и блокирует процессы образования и развития трещиноподобных дефектов, являясь своего рода интерцептором. Однако, при увеличении концентрации напряжений, на поверхности диффузационной сварки, в двух направлениях: от торца алюминиевых трубок (поверхности сплавления грата с медью) и от торца медной трубки, конструктивного не провара, упирающегося в массивный эвтектический композиционный слой, при теплосменах, могут возникать условия, достаточные, для образования трещин и отслоений металла в сварном соединении. Кроме того фрагменты не сплошного эвтектического слоя сварного соединения провоцируют деградацию металла в непосредственном контакте (паяном соединении) меди с алюминием (где протекает процесс резкого увеличения давления), являющийся причиной отслоения и «вздутия» алюминия на тонкостенных участках труб.

При контактной сварке сопротивлением на поверхности телескопического соединения медных и алюминиевых трубок, сваренных в твёрдо – жидкому состоянии, образуется промежуточный слой структурного состава  $\alpha' + (\alpha' + \text{CuAl}_2) + \text{min}\theta_{II}$ . Он предохраняет свариваемые металлы от их непосредственного опасного контакта и обеспечивает необходимые свойства конструкционной прочности. Однако несплошности эвтектического промежуточного слоя вызывают резкое увеличение концентрации напряжений на участках диффузационной сварки меди с эвтектическим композиционным слоем и поверхности пайки меди с алюминием, приводят к образованию разрывов и трещин, провоцируют отслоение и выпучивание алюминиевой трубы в эксплуатации.

## REFERENCES

1. Конструкции из алюминиевых сплавов. Михайлов Г.Г., Бобровников А.П., Красильникова Л.В. – М.: Металлургия, 1983. 239с.
2. Материаловедение: Учебник для высших технических учебных заведений / Б.Н.Арзамасов, И.И.Сидорин, Г.Ф.Косолапов. 2-е изд. М.: Машиностроение, 1986. 384 с.
3. Муратаев Ф.И., Горбунов А.В. «Исследование деградации металла сварных соединений медных и алюминиевых труб» Материалы VI международной научно-технической конференции Проблемы и перспективы развития авиации, наземного транспорта и энергетики «АНТЭ-2011» Казань. стр. 71-77.

## BASES OF THE BUBBLE METHOD FOR TURBULENT FRICTION REDUCTION

Aleksey R. Evseev and Leonid I. Maltsev

Federal State Budget Research Institution Kutateladze Institute of Thermophysics  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Lavrentiev's ave. 1,  
Novosibirsk 630090, Russia. E-mail: [evseev@itp.nsc.ru](mailto:evseev@itp.nsc.ru); [maltzev@itp.nsc.ru](mailto:maltzev@itp.nsc.ru)

### Abstract

*Microbubble saturation of the near-wall liquid flow is one of the most efficient and economic methods of turbulent friction reduction with a minimal environmental impact. It is shown in this work that the key parameter for friction reduction is void fraction of bubbles in a buffer zone of the boundary layer, whose value is determined by the gas flow rate, liquid velocity, downflow distance behind the gas generator, and gravitation orientation of the wall. In the initial region dependence between reduction of local wall friction and void gas fraction obeys the law close to the linear one. An increase in concentration near the wall above some critical values leads to intensive bubble coalescence; as a result the flow in the two-phase boundary layer turns to the film-bubble regime with typical amplification of gas phase buoyancy. At this, in the flow under the wall friction at relatively large distances from the gas generator can stay close to minimal, and in the flow above the wall it starts usually increasing. Understanding of physical foundations facilitates optimization of microbubble saturation as the method for reduction of turbulent friction on boats.*

**Key words:** *bubble method, reduction of turbulent friction, gas concentration*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Снижение гидродинамического сопротивления на телах, движущихся в воде, и управление касательными напряжениями в турбулентном пограничном слое являются предметом обширных исследований в течение последних десятилетий. Одним из наиболее эффективных и экономичных способов снижения турбулентного трения с минимальным экологическим воздействием на окружающую среду является микропузырьковое газонасыщение пристенного потока жидкости. Обзоры предыдущих исследований представлены в работах (Merkle&Deutsch, 1992; Мальцев и др., 2000; Ceccio, 2010).

Идея уменьшения гидродинамического трения с помощью газа (воздушной прослойки) впервые была высказана Фрудом в 1875 г. Предполагалось, что при помощи вдува воздуха в пристенную часть потока возможно существенно уменьшить трение воды, при этом многократный эффект уменьшения касательных напряжений на стенке будет обеспечен за счет «газовой смазки», то есть весьма малых вязкости и плотности воздуха в тонком газовом слое, отделяющем воду от стенки. Теоретические работы (Лойцянский, 1942, Федяевский, 1943), проведенные в рамках гомогенной модели газожидкостной смеси, подтвердили, что в турбулентном пограничном слое с переменными плотностью и вязкостью эффект многократного снижения трения может быть получен.

Эксперименты (McCormick and Bhattacharya, 1973) впервые показали, что водородные пузырьки, созданные электролизом, могут снизить лобовое сопротивление буксируемой модели на 30% при числах Рейнольдса до  $\sim 2.5 \times 10^6$ . Первые комплексные измерения снижения локального трения,

пульсаций давления и профилей концентрации газа в пограничном слое на пластине при числах Рейнольдса до  $10^7$  при вдуве газа через пористую стенку приведены в работе (Мигиренко, Евсеев, 1974). Наблюдалась следующая закономерность: пропорционально росту расхода газа увеличивалась его концентрация в пристенной зоне и эффективность снижения локального трения на пластине, одновременно уменьшалась интегральная величина пульсаций давления, что указывало на модификацию пристенной турбулентности. При одинаковом расходе газа с ростом скорости потока увеличивалось снижение локального трения на пластине, но увеличение расхода газа сверх оптимальной величины ( $Q^*$ ) уменьшало дальнейшую эффективность снижения трения. Было показано, что на расстоянии 50 мм за газогенератором снижение локального трения на нижней стенке может достигать 80 %, а концентрация газа  $\phi$  в пристенной зоне ( $Y/\delta \approx 0.1$ ) может быть ~74%, где  $\delta$  - толщина пограничного слоя,  $Y$  - координата по нормали к стенке. На основе анализа корреляции между снижением локального трения, уменьшением интенсивности пульсаций давления и локальной концентрацией газа в пристенной зоне ( $\phi^*$ ), была предложена гипотеза, в которой механизм снижения трения пузырьковым методом связан с уменьшением плотности газожидкостной смеси в пристенной зоне и уменьшением интенсивности генерации турбулентности (модификации турбулентности) при взаимодействии пузырькового облака с вихревой пеленой во внутренней (буферной) области пограничного слоя.

С целью дальнейшего исследования физического механизма снижения трения при пузырьковом методе и проверки указанной выше гипотезы, были проведены комплексные измерения снижения локального трения на стенке и его пульсаций, профилей скорости и концентрации газа в газожидкостном турбулентном потоке в трубе сечением  $30 \times 40 \text{ mm}^2$  при  $Re=2.2 \times 10^5$  на расстоянии 50 мм за местом вдува газа через пористую вставку (Дубнищев, Евсеев и др., 1975). Оказалось, что при газонасыщении потока вязким подслоем нет пузырьков, профиль концентрации газа быстро достигает максимума в пристенной зоне ( $2Y/H=0.1$ ,  $H=30 \text{ mm}$ -высота трубы), а затем практически экспоненциально уменьшается до нуля на верхней границе пузырькового слоя. Снижение локального трения в двухфазном потоке было связано с уменьшением градиента скорости жидкости на стенке и интенсивности пульсаций трения в области высоких частот (пропорционально расходу газа до  $Q^*$ ), что подтверждало указанный в предыдущей работе механизм воздействия пузырьков на пристенную турбулентность и гашение интенсивности генерации турбулентности.

В работе (Богдевич, Малюга, 1976) исследовался эффект снижения трения с помощью вдува газа через проницаемое покрытие во входном участке гидродинамического канала с поперечным сечением  $50 \times 180 \text{ mm}^2$  и длиной 1200 мм при числах Рейнольдса до  $7 \times 10^6$ . Было показано, что при вдуве газа через пористую стенку эффект снижения трения сохранялся вниз по потоку на расстоянии ~25 толщин пограничного слоя, а размер пор газогенератора мало влиял на этот эффект в диапазоне от 1 до 50 микрон. Форма профиля концентрации газовой фазы, измеренная датчиком проводимости, была подобна предыдущим работам.

Оптимизация относительных размеров газогенератора при применении пузырькового метода снижения трения исследована в работе (Богдевич, Мальцев, Малюга, 1998). Особенности щелевого вдува газа на телах, движущихся в воде, и возможные механизмы снижения трения при газонасыщении турбулентного пограничного слоя представлены в работах (Мальцев, 1995, Мальцев и др., 2006).

В национальной лаборатории Пенсильванского университета (США) проведено дальнейшее изучение физических основ снижения турбулентного трения при газонасыщении потока, обзор которых приведен в (Merkle, Deutsch, 1992). В работах (Madavan et al., 1984, 1985a) исследовалась эффективность снижения турбулентного трения с помощью газонасыщения на

начальном участке гидродинамического тоннеля в диапазоне чисел  $Re$  до  $2 \times 10^7$  при различной гравитационной ориентации стенки. Было показано, что максимальное снижение трения на 80% достигается при минимальной скорости потока ( $U=4.7$  м/с) на верхней стенке (plate on top), а при максимальной скорости потока ( $U=16.8$  м/с) гравитационная ориентация стенки не влияла на эффективность снижения турбулентного трения. При удалении вниз по потоку за газогенератором эффект снижения трения уменьшался от максимума почти до нуля на расстоянии порядка 35 толщин пограничного слоя. При газонасыщении турбулентного потока интенсивность пульсаций трения на стенке также уменьшалась в области высоких частот, что подтверждало результаты предыдущих исследований. Для объяснения эффекта была предложена гипотеза, в которой механизм снижения трения при газонасыщении пограничного слоя аналогичен действию полимерных добавок (Lumley, 1977), и связан с увеличением эффективной вязкости газожидкостной смеси в буферной зоне, под действием которой уменьшается интенсивность генерации турбулентности и увеличивается толщина вязкого подслоя. Результаты моделирования, проведенного с применением стандартного численного кода для сжимаемого турбулентного пограничного слоя показали, что снижение трения на 50% и более возможно, причем пузырьки наиболее эффективны, когда пик концентрации находится в буферном слое. Влияние пузырей моделировалось с учетом изменения эффективной вязкости и плотности смеси, как функции заданного профиля концентрации газовой фазы (Madavan et al., 1985b).

Путем учета ослабления лазерного излучения, прошедшего через водопузырьковую смесь, исследовалось относительное распределение газовой фазы в пограничном слое на пластине ( $Re$  до  $2 \times 10^7$ ) при различной гравитационной ориентации стенки (Pal et al., 1988). Показано, что при вдуве газа через пористую вставку в вязком подслое практически нет пузырьков, эффект снижения трения наблюдался только в случае присутствия пузырьков в пристенной зоне при  $Y^+ = Yu^+/v < 200$ , где  $u^+ = (\tau_w/\rho)^{0.5}$  динамическая скорость,  $\tau_w$  – касательные напряжения на стенке,  $\rho$  – плотность жидкости,  $v$  – кинематическая вязкость жидкости. Фотографирование потока при малых расходах газа показало, что вниз по потоку за газогенератором слияние пузырьков приводило к увеличению их размеров, увеличение расхода газа также увеличивало размеры пузырьков, а рост скорости потока их уменьшал при прочих равных условиях. Толщина пузырькового слоя при нижней ориентации стенки оказывается выше, чем при верхней, из-за эффекта плавучести.

С применением бесконтактного оптического метода (Fontaine et al., 2005) проведены измерения концентрации газа в пристенной зоне, а также скорости газовой фазы во внешней области пограничного слоя со снижением трения до 60% при  $Re$  до  $2 \times 10^7$  во входном участке гидродинамического тоннеля. Показано, что при  $Y^+ \approx 30$  концентрация газа составляет не более 3-5%, а в вязком подслое пузырьков нет. При удалении от стенки концентрация пузырьков резко увеличивается до максимума в пристенной зоне. Скорость пузырьков относительно жидкости постепенно уменьшалась (до ~ 30%) при приближении к стенке от верхней границы слоя. Применение методики было ограничено объемной концентрацией газа ~ (40-50)%

Исследования эффективности газонасыщения при больших числах Рейнольдса до  $2 \times 10^8$  проводились в большом кавитационном канале военно-морского флота США сечением  $3.05 \times 3.05$  м<sup>2</sup> и длиной 13 м при скоростях потока до 20 м/с. В работе (Sanders et al., 2006) при вдуве газа через пористую стенку на пластине длиной 12.9 м (plate on top) с нулевым градиентом давления реализован режим течения с почти непрерывной газовой пленкой, которому соответствовало снижение локального трения, близкое к 100%, практически на всей длине пластины. Видеосъемка пристенной зоны показала, что такой результат получен при скорости потока 6 м/с за счет коалесценции газовых пузырьков, которые под действием

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

плавучести двигались к стенке, сливалась и создавали почти непрерывную газовую пленку (режим ALDR). При увеличении скорости потока до (12 – 18) м/с при вдуве газа в пограничном слое пластины реализовывался пузырьковый режим течения газожидкостной смеси (режим BDR), а эффект снижения локального трения вниз по потоку за газогенератором уменьшался от максимума (80%) до (5-10)% на расстоянии ~3-4 м за газогенератором. Снижение локального трения наблюдалось, когда пузырьки размером  $d^+=D_b u^+ / \nu \leq 100$  находились в пристенной зоне в пределах  $Y^+ < 300$ .

В работе (Elbing et al., 2008) на той же пластине длиной 12,9 м (plate on top) реализован режим течения с почти непрерывной газовой пленкой, которому соответствовало снижение локального трения  $90 \pm 10\%$  по всей длине при скоростях потока до 15 м/с. Датчиками проводимости заделанными заподлицо со стенкой пластины была измерена локальная концентрация газовой фазы в пристенной зоне толщиной до 5 мм. Измерения показали корреляцию между снижением локального трения и концентрацией газа вблизи стенки для пузырькового режима течения газожидкостной смеси. При снижении трения в турбулентном пограничном слое с помощью газонасыщения предложено рассматривать три режима в зависимости от удельного расхода газа ( $q$ ): пузырьковый режим (BDR), в котором эффект снижения трения до ~20% растет линейно с увеличением  $q$ ; переходный пленочно-пузырьковый режим, в котором эффект снижения трения ~(20 -80)% растет с увеличением  $q$  на много круче ( $q_{trans}$ ); пленочный режим (ALDR), который характеризуется тонким воздушным слоем (пленкой) между поверхностью и потоком жидкости со снижением трения 90 % ± 10 % ( $q_{crit}$ ), где  $q=Q/b$ -удельный расход газа,  $Q$  - расход газа,  $b$ -ширина газогенератора. Приведена зависимость  $q_{trans}$  и  $q_{crit}$  от скорости потока и шероховатости поверхности.

В работах японских исследователей представлены результаты успешного применения пузырькового метода снижения турбулентного трения на пластинах длиной до 50 метров и натурных кораблях. При испытаниях макетов танкеров с длиной пластин 20, 40 м и шириной 0.6 м получено снижение трения ~ 30 и 15% (Watanabe et al., 1998), а на пластине длиной 50 м и шириной 1 м при скорости буксировки в специальном бассейне 7 м/с получено ~ 10-15% (Takahashi et al., 2003, Kodama, Takahashi et al., 2004). В полномасштабном эксперименте, используя учебное судно SEIUN-MARU, получено снижение потерь на трение 3 %, а чистая экономия энергии составила 2% при скорости движения судна 7m/s. (Nagamatsu et al. 2002). В другом полномасштабном эксперименте, используя цементовоз, пузырьки воздуха не попадали в основание корпуса, и поэтому снижение потерь составило 1 % (Kodama et al., 2005).

С применением оптических методов PIV (Kitagawa et al., 2005), PTV (Murai et al., 2006, 2007) проведены исследования механизма снижения трения при пузырьковом методе в горизонтальном канале сечением  $10 \times 100 \text{ mm}^2$ . Было показано, что с применением достаточно крупных пузырьков 0.5-2.0 мм при низких числах Рейнольдса можно получить существенное снижение турбулентного трения. Пузырьки газа модифицируют турбулентность, уменьшая положительную составляющую турбулентного трения  $\rho(1-\phi)u'v'$  за счет уменьшения плотности газожидкостной смеси у стенки, и добавляя отрицательную составляющую  $-\phi'v'$ , связанную с колебательным движением пузырьков у верхней (top) стенки канала, здесь  $\rho$  плотность жидкости,  $\phi$  объемная концентрация газовой фазы,  $u'$  и  $v'$  продольные и поперечные пульсации скорости жидкости.

Зависимость снижения локального трения от концентрации пузырьков в пристенной зоне горизонтального канала сечением  $10 \times 100 \text{ mm}^2$  исследована в (Guin et al., 1996). Показано, что снижение трения при газонасыщении потока в канале лучше коррелирует с концентрацией газа в пристенной зоне ( $Y=1 \text{ mm}$ ), чем со средней концентрацией газа в поперечном сечении канала.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

В работах (Kodama et al., 2000, Moriguchi, Kato, 2002) было показано, что в горизонтальном канале при газонасыщении потока получено снижение трения до 40% не зависимо от среднего размера пузырьков в диапазоне от 0.5 до ~ 2 мм, и показана высокая корреляция снижения трения на стенке с концентрацией газа в ее пристенной зоне.

Простая модель снижения трения при газонасыщении турбулентного потока, учитывающая уменьшение плотности смеси, увеличение ее эффективной вязкости (Sibree, 1934) и модификацию турбулентности в пограничном слое, представлена в работе (Legner, 1984). В рамках гомогенной модели он получил аналитическое выражение для уменьшения напряжения сдвига в пограничном слое с пузырьками газа, оценочные расчеты по которому хорошо соответствовали экспериментальным данным (Мигиренко, Евсеев, 1974).

В работе (Marie, 1987) предложена аналитическая модель снижения трения при газонасыщении турбулентного пограничного слоя, близкая по идеологии работе (Lumly, 1977). Предполагалось, что по аналогии с действием полимерных добавок и мелких частиц, микропузырьки увеличивают эффективную вязкость, взаимодействуют с вихревой пеленой, уменьшая генерацию турбулентности в буферной зоне, при этом увеличивается толщина вязкого подслоя и снижается трение на стенке.

Для пузырькового режима течения (BDR) в обзоре (Cessio, 2010) обсуждаются несколько процессов, которые могут привести к уменьшению трения при газонасыщении: во-первых, присутствие пузырьков изменяет плотность и эффективную вязкость жидкости; во вторых, пузырьки при взаимодействии с потоком жидкости могут изменить турбулентный транспорт и интенсивность турбулентного обмена вблизи стенки; в-третьих, пузырьки приводят к сжимаемости потока (Lu et al., 2005); в-четвертых, динамика и взаимодействие пузырей типа слияния (коалесценции) и разрушения (раскалывания) может привести к затратам энергии турбулентности на эти процессы (Meng&Uhlman, 1998), особенно при больших числах Рейнольдса.

В (Xu et al., 2002) численно исследовано раздельное влияние уменьшения плотности газожидкостной смеси и увеличения ее эффективной вязкости на снижение трения при газонасыщении, а в работе (Skudarnov, Lin, 2006) показано влияние только плотности газожидкостной смеси на эффект снижения трения, который может достигать 50%.

В работе (Ferrante and Elghobashi, 2004, Mohanarangama et al., 2009) численно показан эффект уменьшения генерации турбулентности во внутренней области турбулентного пограничного слоя, связанный с локальными градиентами концентрации малых пузырьков около квазинаправленной по потоку вихревой пелены и ее оттеснения в зону с меньшим градиентом скорости жидкости, что приводит к утолщению вязкого подслоя и снижению трения. Кроме того в работе (Mohanarangama et al., 2009) учитывались процессы слияния-разрушения газовых пузырьков и их влияние на эффект снижения трения в турбулентном пограничном слое.

Более сильное взаимодействие между вихревой пеленой у стенки и малыми газовыми пузырьками, размеры которых имеют порядок колмогоровского масштаба турбулентности, показано в работе (Villafuerte, Hassan, 2006, ), в которой для водородных пузырьков диаметром 30 микрон эффект снижения трения 44.9% получен при концентрации газа 5.1 %.

Целью экспериментальных исследований, результаты которых излагаются ниже, выполненных в достаточно широких диапазонах изменения скорости потока, расхода газа и при различной гравитационной ориентации обтекаемой стенки, является изучение влияния распределения концентрации газа в пристенных газо-жидкостных потоках на величину снижения локального трения, что позволит лучше понять механизм снижения трения за счет микропузырьков газа и оценить возможности метода.

## 2. ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЙ СТЕНД И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЙ

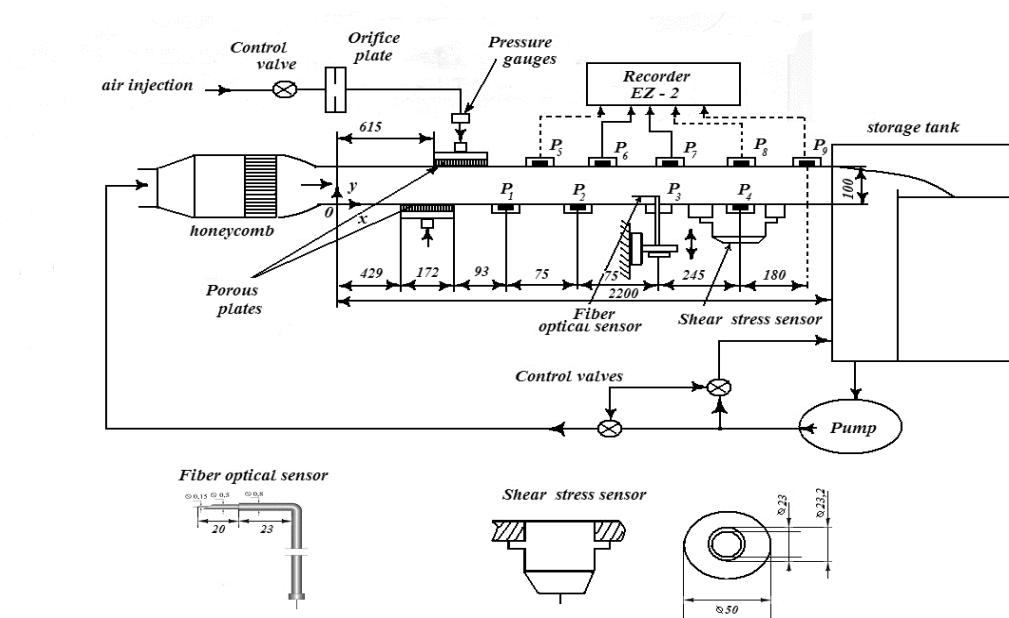
Экспериментальное исследование влияния гравитационной ориентации обтекаемой поверхности на эффективность снижения локального трения с помощью газонасыщения проводилось во входном участке гидродинамического тоннеля с прямоугольным сечением рабочей части высотой 100 мм и шириной 300 мм, длина которого составляла 2200 мм. Стенки рабочей части были изготовлены из оргстекла, что давало возможность визуальных наблюдений пузырькового слоя.

Блок-схема стенда показана на рис. 1. Вода из приемного бака перекачивалась насосом центробежного типа в рабочую часть через хонейкомб с размером ячейки  $50 \times 50$  мм<sup>2</sup> и конфузор с поджатием 1:10. Степень турбулентности потока в рабочей части составляла  $\sim 1\text{-}2\%$  в диапазоне скоростей от 2 до 11 м/с. Скорость потока регулировалась задвижкой и измерялась трубкой Пито, установленной в центре входного сечения рабочей части. В открытом приемном баке пузырьки газа удалялись из жидкости. Воздух из магистрали высокого давления вводился в поток через пористую вставку (газогенератор) размером 140 (ширина)  $\times$  172 (длина) мм<sup>2</sup>, который устанавливался заподлицо со стенкой на расстоянии 429 мм от конфузора в открытом варианте рабочей части, и 615 мм - в закрытом варианте гидродинамического тоннеля. Расход газа изменялся в опытах до 7 л/с и измерялся стандартной диафрагмой с погрешностью  $\pm 3\%$ .

При вдуве газа через газогенератор с размером пор 20 микрон в потоке создавались пузырьки со средним размером  $\sim 0,2\text{-}1,5$  мм в зависимости от скорости потока и расхода газа. Исследования проведены при трех скоростях потока  $U=3.6$ , (6.3-6.5) и 10.2 м/с в диапазоне чисел Рейнольдса  $Re_x = U \times X / v$  до  $1,5 \cdot 10^7$ , где  $X$  –расстояние вниз по потоку от начала рабочей части,  $U$ - скорость жидкости во входном сечении канала,  $v$ - кинематическая вязкость жидкости.

Локальное трение на стенке рабочей части было измерено датчиками типа "плавающая стенка" на тензовесах. Диаметр "плавающего" диска составлял 23 мм, а зазор – 0,15 мм. Калибровки датчиков проводились до и после опытов, результаты измерений записывались на самописце EZ-2. Конструкция блока, методика калибровки и измерения датчиками типа "плавающая стенка" приведены в (Богдевич, Малюга, 1976). Характерная погрешность измерения локального трения составляла  $\pm 10\%$ . Датчики (P1-P4) последовательно устанавливались заподлицо на нижней стенке гидродинамического канала на расстояниях  $X^*=93$ , 168, 243 и 488 мм вниз по потоку за газогенератором, а на верхней стенке канала к указанным расстояниям добавились измерения при  $X^*=688$  мм (P5-P9).

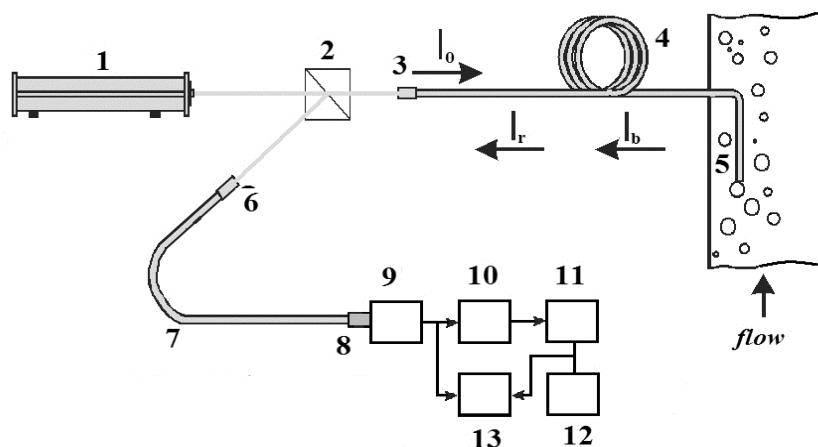
Для измерения локальной концентрации газовой фазы в широком диапазоне параметров была применена известная схема (Лисицин и др., 1980), в которой волоконный датчик выполнял роль формирующей и приемной оптики лазерного доплеровского анемометра (ЛДА) с опорным пучком, работающего в режиме обратного рассеяния. На рис. 2 а приведена блок-схема системы с электронным блоком измерения объемной концентрации газовой фазы в потоке. Луч Не-Не лазера 1 с длиной волны  $\lambda=0,633$  мкм и мощностью 15 мВт направлялся на призму Волластона 2, которая выполняла роль направленного ответвителя. Далее с помощью микролинзы 3, лазерный луч вводился в волоконный световод 4 многомодового типа с размерами поперечного сечения 0,1/0,15/0,220 мм и длиной около 6 метров. Здесь указаны диаметры световедущей жилы, отражающей оболочки и вторичного защитного покрытия из эпоксиакрилата соответственно. Световод выполнял роль приемо-передающей антенны, а его зондирующий торец вводился в исследуемую область газожидкостного потока.



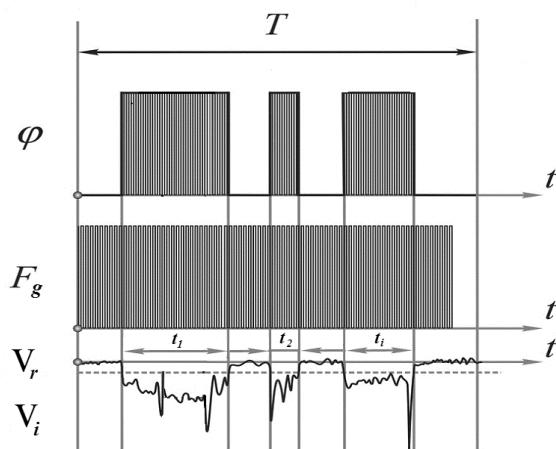
Фиг. 1. Принципиальная схема рабочего канала гидродинамического стенда.

При смене жидкой и газовой фазы, в которую погружался торец световода в газожидкостном потоке, на выходе фотоприемного устройства возникал импульс фототока ( $V_i$ ), связанный с изменением коэффициента отражения от его торца. Кроме того, лазерный пучок, отраженный от передней и задней поверхностей раздела газовой фазы, частично попадал в световод, и увеличивал пиковую амплитуду переднего и заднего фронтов импульса фототока, которые были максимальны при накалывании по нормали к поверхности пузырька, и зависели от угла встречи с ней (Евсеев, 1982). Указанные лазерные пучки направляются по световоду обратно на призму Волластона, которая разделяет зондирующий и отраженные пучки по поляризационному признаку. С помощью микролинзы 6 оба отраженных пучка вводились в приемный многомодовый световод 7, по которому направлялись и вводились микролинзой 8 в фотоприемное устройство 9. С выхода фотоприемника электронные сигналы поступали на блок фильтрации 10 и компаратор 11 для измерения объемной концентрации газовой фазы в потоке, здесь 5-наконечник волоконно-оптического датчика, 12- частотомер, 13- многоканальный осциллограф для наблюдения сигналов. Локальную объемную концентрацию пузырьков можно измерять, как долю времени пребывания волоконного датчика в газовой среде ( $\sum t_i$ ) относительно полного времени измерений  $T$  (рис. 2 б), согласно алгоритму  $\varphi = (\sum t_i)/T$ .

Когда зондирующий торец световода вводился в исследуемую область газожидкостного потока, компаратор измерял длительности  $t_i$  импульсов фототока от накалывания пузырьков на



(а)



(б)

Фиг. 2 а, б. Блок-схема измерения объемной концентрации газовой фазы ( $\varphi$ ) в жидкости с помощью волоконно-оптического датчика (а), и типичная временная диаграмма обработки сигналов датчика с помощью компаратора (б).

световод по заданному порогу  $V_r$ , который в два раза и более превышал уровень шумов фотоприемника. Необходимый уровень порога определялся при калибровке волоконного датчика, и сравнении его показаний с эталонным датчиком проводимости в газожидкостном потоке в вертикальной трубе (Евсеев, Тимкин, 1983, Евсеев и др., 1987).

Передний фронт импульса фототока запускал счетчик времени, а задний фронт импульса его останавливал. Эталонная частота счетчика времени ( $F_g$ ) составляла 5 МГц. Таким образом, например при  $T=1$  с, цифровой частотомер показывал величину  $\varphi$  локальной объемной

концентрации газа. Время осреднения в каждой точке составляло 30-50 с, а относительная погрешность измерений  $\varphi$  составляла  $\pm 10\%$ .

Устройство волоконно-оптического датчика показано на рис. 1. Выходной конец световода вводился в тонкую иглу от шприца диаметром 0,5 мм со скосенным под углом 45 градусов передним торцом. Она вставлялась в трубку диаметром 0,8 мм, изогнутую под углом 90° и закрепленную в координатном устройстве. Зондирующий торец световода был выдвинут из иглы в поток на 3-4 мм. С помощью координатного устройства волоконный датчик перемещался по нормали к стенке канала, и направлялся в исследуемую область газожидкостного потока. Отсчет вертикальной координаты (Y) проводился по индикатору часового типа с ценой деления 0,01 мм. На рис. 3 в показаны типичные аналоговые сигналы на выходе фотоприемного устройства ( $V_i$ ) при работе волоконного датчика в газожидкостном потоке, и соответствующие им цифровые сигналы стандартного уровня, полученные при заданном пороге. Они могут быть подсчитаны, чтобы определить долю времени, когда волоконный датчик находился в газовой фазе при заданном времени измерения.

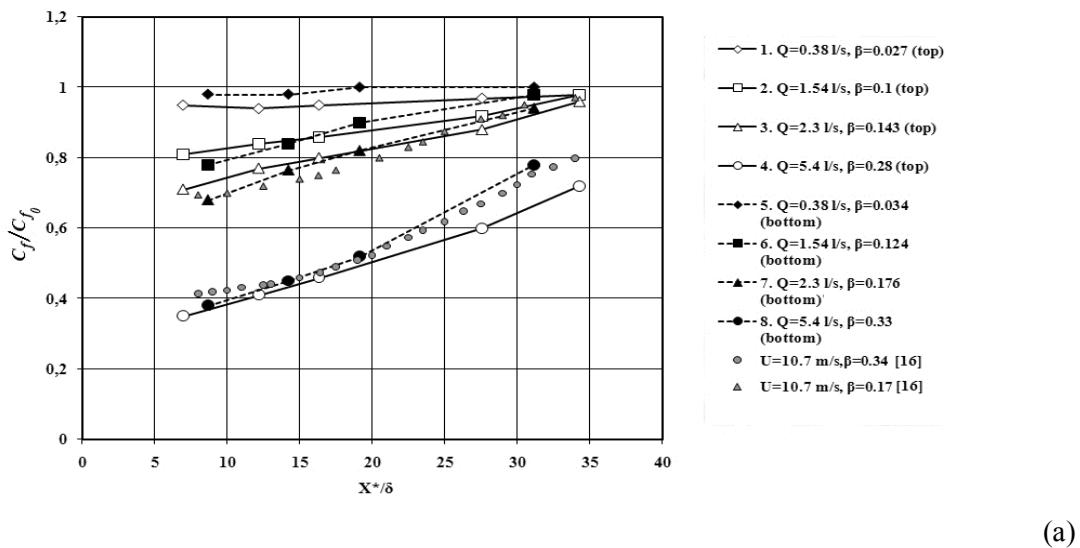
Измерения в опытах проводились следующим образом. На первом этапе проводились измерения локального трения вниз по потоку за газогенератором на нижней стенке канала. Два блока с датчиками локального трения устанавливались последовательно на расстояниях 93, 168, 243 и 488 мм за газогенератором. Измерения проводились при трех скоростях потока и четырех расходах газа. Только при измерениях на минимальном расстоянии за газогенератором расход газа изменялся в широких пределах. Затем вместо блока локального трения устанавливался блок с волоконным датчиком, и проводились измерения профиля концентрации газовой фазы в заданном сечении пограничного слоя. За счет конструктивных особенностей профили  $\varphi$  были измерены на расстояниях 50, 200 и 445 мм за газогенератором при указанных выше скоростях потока и расходах газа. Аналогичным образом были проведены измерения в гидродинамическом тоннеле на верхней стенке рабочей части.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

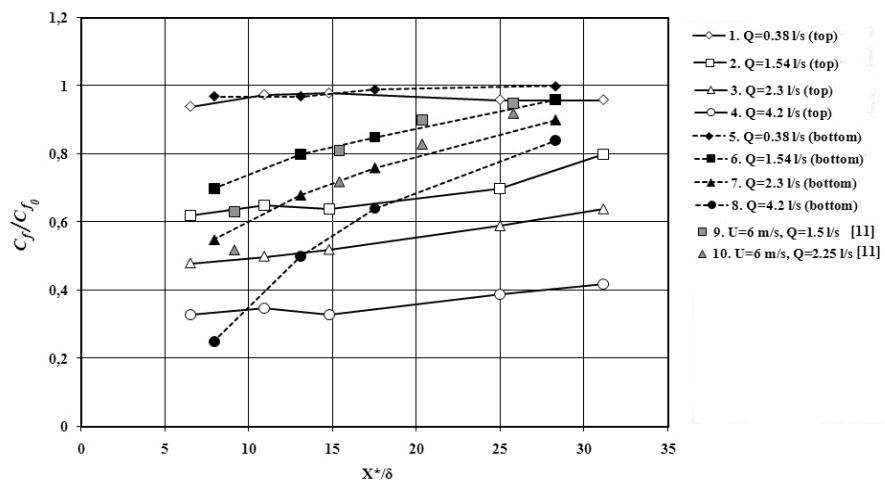
#### 3.1. Распределение локального трения на верхней и нижней стенках канала при газонасыщении турбулентного пограничного слоя.

Распределения локального трения вниз по потоку за газогенератором представлены на рис. 3 а, б, с для **верхней** (top, сплошные линии) и **нижней** (bottom, пунктирные линии) стенок канала. Измерения проведены для трех скоростей потока и четырех расходов газа в диапазоне от минимального (практически без снижения трения) до оптимального  $Q^*$ . В виде исключения при скорости  $U=10.2$  м/с расход газа составлял 5.4 л/с, что меньше оптимального. По оси абсцисс отложено безразмерное расстояние вниз по потоку за газогенератором  $X^*/\delta$ , где  $\delta$  – толщина пограничного слоя в однофазном потоке в месте установки датчика трения, а по оси ординат  $C_f/C_{f0}$  – отношение коэффициентов локального трения на стенке канала с газом и без газа, здесь  $C_f = \tau_w/(0.5\rho U^2)$  и  $C_{f0} = \tau_{wo}/(0.5\rho U^2)$ .

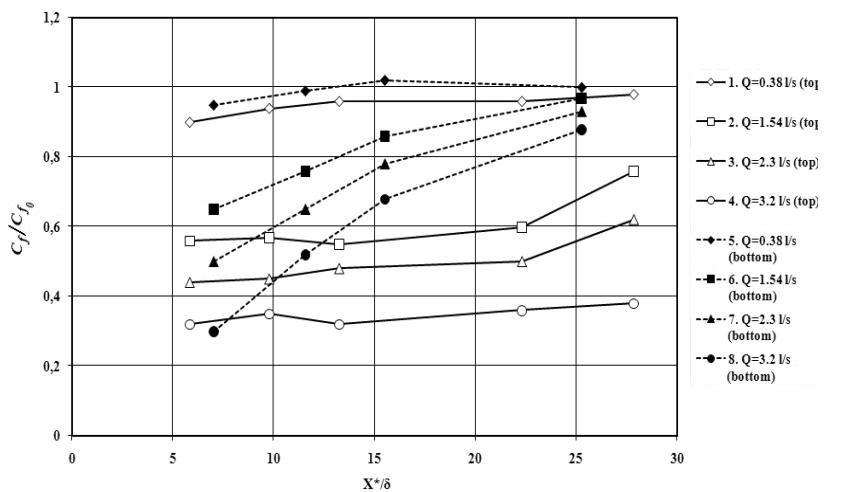
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**



(a)



(б)



(c)

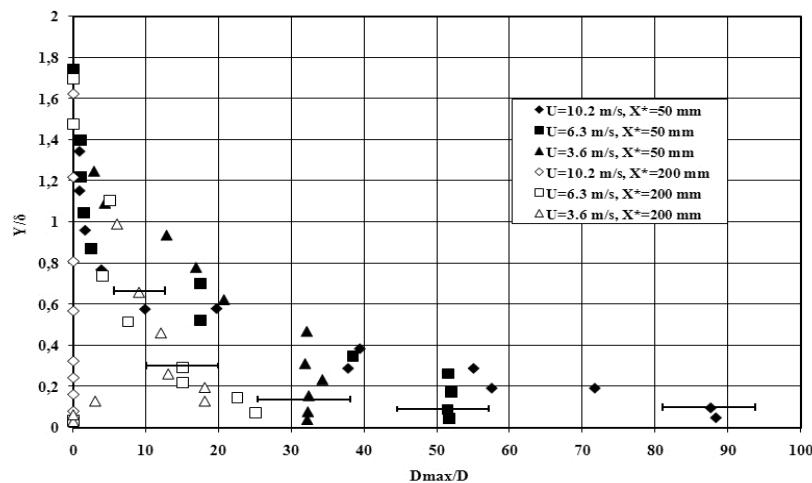
Фиг. 3 а, б, с. Распределение относительного снижения трения за газогенератором на верхней (top, сплошные линии) и нижней (bottom, пунктирные линии) стенках канала при  $U=10.2 \text{ м/с}$  (а);  $6.3 \text{ м/с}$  (б) и  $3.6 \text{ м/с}$  (с) в зависимости от  $X^*$  и расхода газа.

При скорости потока  $U=10.2 \text{ м/с}$  (рис. 3 а) эффект снижения трения быстро уменьшался почти до нуля на расстоянии  $X^*/\delta \approx 34$ . Исключение составлял режим с достаточно большим расходом газа 5.4 л/с. Влияние гравитационной ориентации стенки незначительно. Для сравнения на графике показаны данные, полученные в гидродинамическом тоннеле Пенсильванского университета (США) при скорости потока  $U=10.7 \text{ м/с}$  (Madavan et al., 1985a). Сравнение результатов при близких расходных коэффициентах  $\beta$  подтверждает указанные выше закономерности, а небольшие отклонения находятся в пределах ошибки измерений. Здесь  $\beta$  определялась как отношение расхода газа  $Q$  к полному расходу смеси:  $\beta=Q/(Q+Q_w)$ , где расход жидкости  $Q_w=Ub(\delta - \delta^*)$ ,  $b$  – ширина газогенератора,  $\delta^*$  – толщина вытеснения, определяемая, как и  $\delta$  для  $X$  координаты, соответствующей середине пористой поверхности газогенератора.

Результаты измерений снижения локального трения при скоростях потока жидкости  $U=6.5/6.3$  и  $3.6 \text{ м/с}$  показаны на рис. 3 б, с. Для **нижней** стенки канала закономерности снижения трения вниз по потоку качественно подобны рассмотренным выше. Количественные различия связаны с тем, что уменьшение скорости потока при  $Q = \text{const}$  приводит к увеличению локальной объемной концентрации газа в пограничном слое и большему эффекту снижения трения. Вниз по потоку этот эффект терялся на расстоянии  $X^*/\delta \approx 28-31$ , в основном, из-за влияния плавучести газовой фазы. Влияние гравитационной ориентации стенки на эффективность снижения трения при уменьшении скорости потока также увеличивается. На графике (рис. 3 б) для сравнения показаны результаты ранних исследований (Богдевич, Малюга, 1976), которые подтверждают указанные закономерности по снижению трения с помощью пузырькового метода для нижней стенки канала. Для **верхней** стенки канала существенное снижение трения получено практически по всей длине рабочей части (в отличие от нижней стенки), причем величина эффекта тем выше, чем больше расход газа и меньше скорость потока жидкости. Под действием эффекта плавучести газовая фаза вниз по потоку движется к верхней стенке, увеличивая концентрацию в пограничном слое, что и приводит к высокому уровню снижения трения.

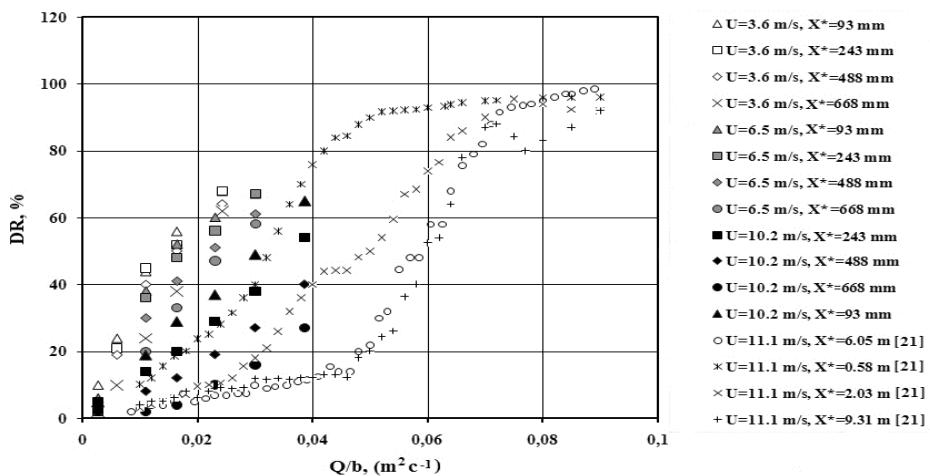
**3.2 Переход к пленочно-пузырьковому режиму газонасыщения пограничного слоя.**

При росте расхода газа объемная концентрация пузырьков в пограничном слое увеличивается, а их коалесценция приводит к образованию крупных пузырей величиной порядка толщины пограничного слоя, которые характеризуют переход к пленочно-пузырьковому режиму. Для иллюстрации особенностей такого перехода на рис. 4 показано относительное распределение по толщине пограничного слоя крупных пузырей  $D_{\max} \approx (V_g T_i)$  по сравнению со средним диаметром пузырьков  $D \approx (U_g \Delta t)$  для  $Q = 3.2 \text{ л/с}$ ,  $X^* = 50 - 200 \text{ мм}$  и трех скоростей потока, где  $U_g$  - средняя скорость газовой фазы, которая меньше скорости жидкости не более, чем на 30% (Fontaine, 2005),  $T_i$  - максимальная длительность импульсов фототока,  $\Delta t$  - средняя длительность импульсов фототока. В первом приближении принято равенство скоростей газовой фазы различных размеров. За время измерений доля крупных пузырей  $D_{\max}$  типа пленок в двухфазном пограничном слое на нижней стенке составляла около  $\sim(5-15)\%$  и более в зависимости от удельного расхода газа, а на верхней стенке доля крупных пузырей существенно выше при тех же условиях. Отношение  $D_{\max}/D$  имеет максимум вблизи стенки, который уменьшается по величине пропорционально уменьшению скорости потока. При удалении от стенки размер газовых образований быстро уменьшается до величины среднего диаметра пузырьков на внешней границе из-за разрушения пленок турбулентным потоком в ядре пограничного слоя. Средний диаметр пузырьков составлял по нашим оценкам (360-460) мкм для скорости потока  $U = 10.2 \text{ м/с}$  ( $X^* = 93 \text{ мм}$ ), а максимальный устойчивый диаметр пузырьков в турбулентном потоке при этих условиях соответствовал 323 мкм (Hinze, 1955), весьма близкий к измеренному. При фотографировании пузырьков в подобных условиях при  $U = 10.7 \text{ м/с}$ ,  $X^* = 76 \text{ мм}$  получено  $D \approx 340/400 \text{ мкм}$  (top/bottom) (Pal et al., 1988). Вниз по потоку средний размер увеличивается за счет слияния пузырьков, а максимальный размер пленочных образований уменьшается под действием турбулентных пульсаций жидкости. Поэтому вниз по потоку на расстоянии  $X^* = 200 \text{ мм}$  их отношение существенно сократилось, а при  $X^* = 445 \text{ мм}$  в пограничном слое на нижней стенке (в отличии от верхней стенки) крупные пленочные образования не наблюдались.

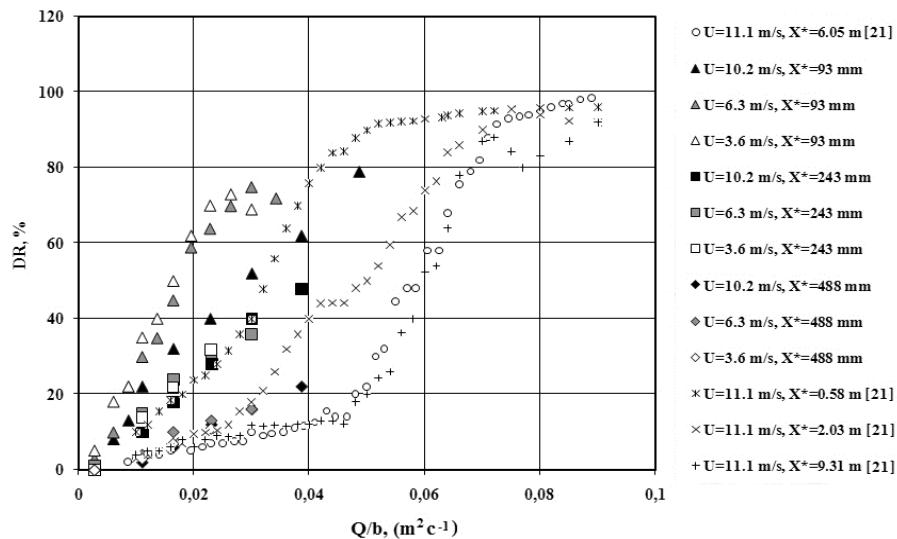


Фиг. 4. Относительное распределение максимально крупных пузырей (пленок) в турбулентном пограничном слое при  $X^* = 50, 200 \text{ мм}$  и  $Q = 3.2 \text{ л/с}$ .

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
 ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>



(a)



(б)

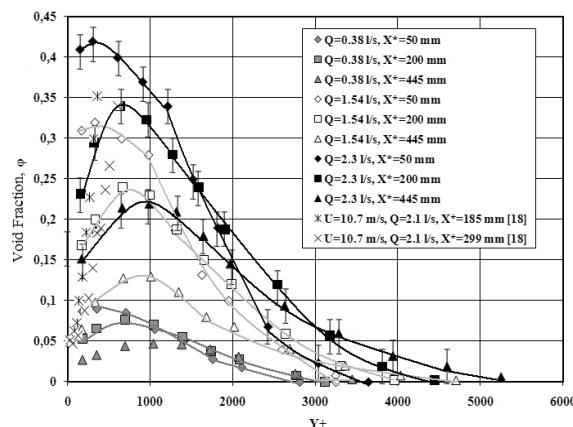
Фиг. 5 а, б. Зависимости эффекта снижения трения на верхней стенке (а) и нижней стенке (б) от удельного расхода газа.

На рис 5 а, б (top/bottom) показаны результаты измерений снижения трения  $DR=(1-\tau_w/\tau_{w0})\times 100\%$  в зависимости от удельного расхода газа. Для сравнения на графике представлены результаты измерений на пластине при  $U=10.7 \text{ м/с}$  (Elbing et al., 2008). Анализ показал, что для  $DR > 20\%$  граничное значение удельного расхода газа для перехода к пленочно-пузырьковому режиму ( $q_{trans}$ ) тем выше, чем больше скорость жидкости и расстояние вниз по потоку за газогенератором. Пленочный режим течения в наших опытах не был реализован, хотя режим  $Q=4.2 \text{ л/с}$  при  $U=6.3 \text{ м/с}$  соответствовал критическому удельному расходу газа ( $q_{crit}\approx 0.03 \text{ м}^2 \text{с}^{-1}$ ). Причиной, по-видимому, была недостаточная длина рабочей части, поскольку формирование

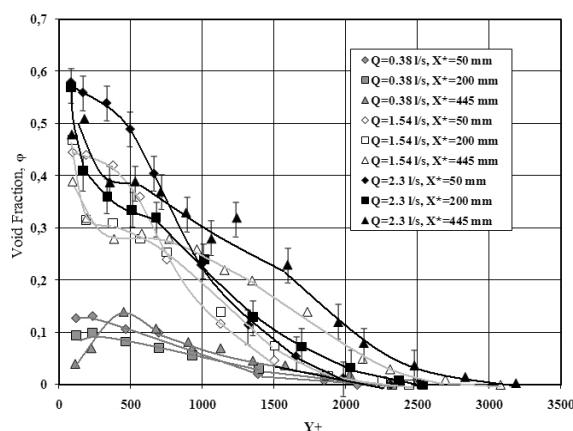
сплошной газовой пленки на верхней стенке канала происходит путем слияния пузырьков газа в некоторой переходной зоне за газогенератором. По той же причине при  $U=3.6$  м/с и расходах газа  $Q>2$  л/с ( $q>q_{crit}$ ) мы наблюдали только переходный пленочно-пузырьковый режим. Следует отметить, что для **нижней** стенки канала при пленочно-пузырьковом режиме течения усиливается эффект плавучести газовой фазы, пузырьки уходят из пристенной зоны пограничного слоя и эффект снижения трения быстро теряется вниз по потоку. При **верхней** ориентации стенки в пленочно-пузырьковом режиме газовая фаза движется к стенке, а крупные пузырьки ускоряют процесс образования сплошной газовой пленки с большим снижением трения при достаточном расстоянии вниз по потоку.

### 3.3. Профили концентрации газа в двухфазном пограничном слое.

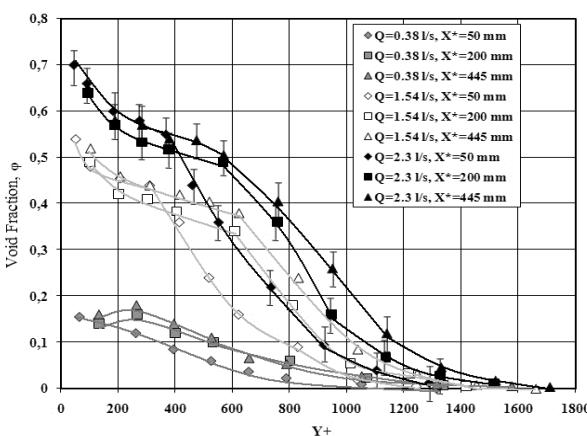
Измерения профилей объемной концентрации газовой фазы  $\phi$  проведены при трех скоростях потока на расстояниях  $X^*=50, 200$  и  $445$  мм в турбулентном пограничном слое на нижней и верхней стенках канала. Результаты показаны на фиг. 6 а, б, с и фиг. 7 а, б, с в универсальных координатах стенки. Здесь по оси абсцисс отложено безразмерное расстояние от стенки канала  $Y^+=Yu^+/v$ , причем  $u^+$  учитывает снижение локального трения при заданном расходе газа. По оси ординат отложена  $\phi$  - локальная концентрация газа. На фиг. 6 а, б, с показаны профили концентрации газа для **верхней** стенки канала при  $U=10.2, 6.5$  и  $3.6$  м/с соответственно, а на фиг. 7 а, б, с - для **нижней** стенки при тех же скоростях потока. Профили концентрации газа в турбулентном пограничном слое зависят от расхода газа, скорости потока, расстояния за газогенератором, гравитационной ориентации стенки и продольного градиента давления, который существенно отличается для внутреннего течения в гидродинамическом тоннеле от внешнего обтекания тела или пластины.



(a)



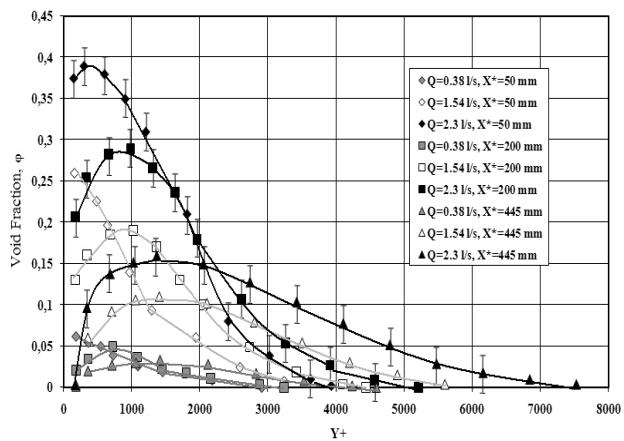
(6)



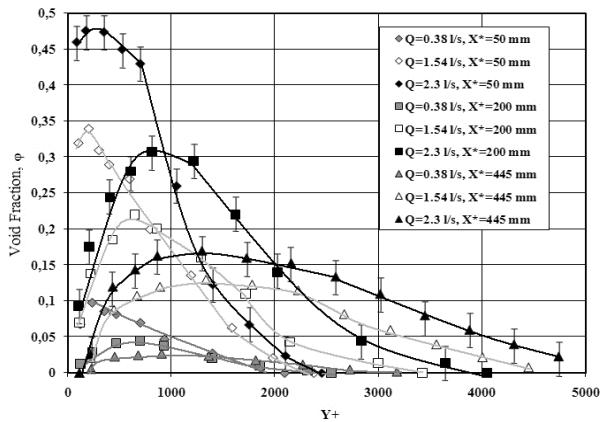
(c)

Фиг. 6 а, б, с. Профили объемной концентрации газа по толщине газонасыщенного слоя жидкости в универсальных координатах на верхней (top) стенке канала при различных расходах газа, расстояниях вниз по потоку  $X^*$  и при скоростях потока: 6 а -  $U = 10.2 \text{ м/с}$ , 6 б -  $U = 6.5 \text{ м/с}$ , 6 с -  $U = 3.6 \text{ м/с}$ .

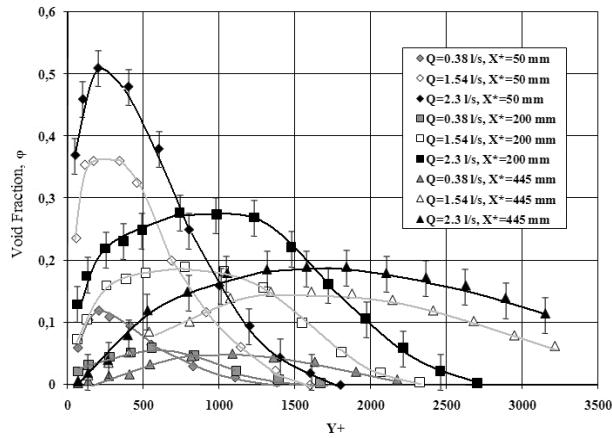
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**



a)



(б)



(с)

Фиг. 7 а, б, с. Профили объемной концентрации газа по толщине газонасыщенного слоя жидкости в универсальных координатах на нижней (bottom) стенке канала при различных расходах газа, расстояниях вниз по потоку  $X^*$  и при скоростях потока: 7 а -  $U = 10.2 \text{ м/c}$ , 7 б -  $U = 6.3 \text{ м/c}$ , 7 с -  $U = 3.6 \text{ м/c}$ .

Вблизи газогенератора ( $X^*=50$  мм) профили концентрации газа на нижней и верхней стенках канала подобны по форме, но отличаются по величине. Они имеют пик вблизи **нижней** стенки на расстоянии  $Y^+=100-200$ , в зависимости от скорости потока, а для **верхней** стенки - на расстоянии  $Y^+=50-200$ . При увеличении скорости потока растет безразмерное расстояние от стенки до пика концентрации, причем величина пика вблизи верхней стенки больше, чем для нижней стенки. Для **верхней** стенки максимум концентрации газа при низких скоростях находится в буферной зоне пограничного слоя, вниз по потоку он изменяется незначительно, что и определяет высокий уровень снижения трения.

При больших скоростях ( $U>10$  м/с) процессы диффузии вниз по потоку приводят к удалению максимума концентрации газа от верхней стенки, но значительно медленнее, чем от нижней стенки. Профили концентрации газа для  $q < q_{trans}$  при этом в значительной степени выравниваются, что приводит к близким эффектам снижения трения на нижней и верхней стенках канала.

Основной причиной изменений в распределении газа в двухфазном пограничном слое является эффект плавучести, влияние которого усиливается при уменьшении скорости потока, увеличении расхода газа (особенно при  $q > q_{trans}$ ), и изменении гравитационной ориентации стенки. Пузырьки направляются ближе к **верхней** стенке, увеличивая концентрацию газа в буферной зоне, и уменьшая ее во внешней области пограничного слоя. Эффект снижения трения при этом увеличивается. На **нижней** стенке плавучесть пузырьков, наоборот, приводит к уменьшению концентрации газа в буферной зоне, и увеличению ее во внешней области пограничного слоя. Эффект снижения трения (см. фиг. 3) при этом быстро теряется. В дальних сечениях пограничного слоя при скоростях потока  $U<10$  м/с профили концентрации газа на нижней и верхней стенках канала существенно отличаются. На **верхней** стенке профили концентрации газа при  $q > q_{trans}$  имеют три характерные зоны: буферную зону вблизи стенки с максимальной концентрацией газа, к ней примыкает зона с минимальным градиентом концентрации, и далее - внешнюю зону с уменьшением концентрации газа до нуля на верхней границе пузырькового слоя. На **нижней** стенке профили концентрации газа имеют следующие особенности: вниз по потоку максимум концентрации газа удаляется от стенки, уменьшается, и переходит в плоскую вершину с зоной минимального градиента.

#### **4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ И МЕХАНИЗМА ВЛИЯНИЯ ГАЗОНАСЫЩЕНИЯ НА ПРИСТЕННУЮ ТУРБУЛЕНТНОСТЬ И СНИЖЕНИЕ ТРЕНИЯ**

Известно, что процессы генерации турбулентности в однофазном потоке, определяющие трение на стенке, связаны с перемежающимися выбросами завихренной жидкости из вязкого подслоя в буферную область пограничного слоя. Наибольшие турбулентные касательные напряжения возникают вблизи стенок у внутренней границы турбулентного ядра. Турбулентные касательные напряжения имеют место во время разрушения вязкого течения; физически они являются результатом выброса струй из пристенной области и связаны с изменением скорости потока поперек области разрушения. Вязкий подслой, имеющий малую толщину ( $Y^+\approx 10$ ), оказывает решающее влияние на развитие течения, и особенно на возникновение сопротивления, так как явления, происходящие в подслое, вызывают касательные напряжения на стенке, а вместе с ними и сопротивление трения (Kline et al., 1967, Robinson, 1991, Adrian et al., 2000).

Анализ представленных материалов, а также более ранних экспериментальных и теоретических работ показывает, что при газонасыщении пограничного слоя снижение

локального трения зависит, главным образом, от концентрации газа в буферной зоне, которая уменьшает плотность смеси, увеличивает ее эффективную вязкость и, как следствие, модифицирует турбулентность при взаимодействии пузырей с вихревой пеленой в пристенной зоне пограничного слоя, что приводит к изменению пространственно-временной динамики и организации пристенных вихревых структур.

В случае течения вдоль верхней стенки можно выделить три режима газожидкостного потока в зависимости от удельного расхода газа: пленочный ( $q > q_{crit}$ ), переходный пленочно-пузырьковый ( $q > q_{trans}$ ) и пузырьковый. Для пленочного режима («газовой смазки») характерно максимальное  $\sim(90 \pm 10)\%$  снижение трения, где трение в жидкости заменяется существенно меньшим трением в газе (см. Elbing et al., 2008).

Для переходного пленочно-пузырькового режима концентрация пузырьков в пристенной зоне определяется переносом жидкостью, турбулентным смешиванием (диффузией) и плавучестью, действие которой усиливается при уменьшении скорости потока, особенно при  $q > q_{trans}$ . Экспериментальные данные показали, что пленочно-пузырьковый режим течения газожидкостной смеси в турбулентном пограничном слое на **верхней** стенке более устойчив, чем на нижней стенке. Его длина по потоку тем больше, чем ниже скорость жидкости и выше расход газа, а характерная максимальная концентрация газовой фазы вблизи от стенки достигает  $70 \pm 10\%$  с максимальным снижением трения такого же порядка.

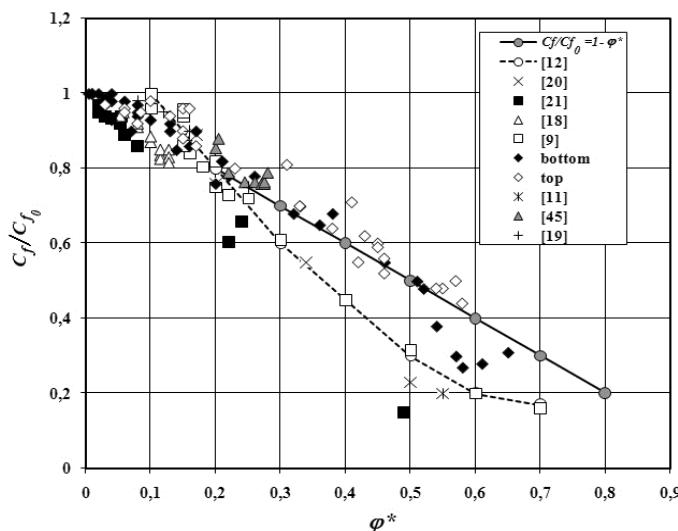
Характерная концентрация газовой фазы в пристенной зоне турбулентного пограничного слоя для пузырькового режима не превышает  $25 \pm 5\%$  со снижением локального трения такой же величины ( $25 \pm 5\%$ ).

В пограничном слое на **нижней** стенке при газонасыщении в обычных условиях самый эффективный пленочный режим не реализуется, за исключением кавитации при очень больших скоростях потока (см. Cessio, 2010). Наши измерения подтвердили, что уровень снижения трения на **нижней** стенке быстро уменьшается с его пикового уровня ( $\sim 80\%$ ), характерного для пленочно-пузырькового режима, до  $\sim 5-20\%$  соответствующего пузырьковому режиму на расстоянии  $X^*/\delta \approx 25-34$ . Причиной потери эффективности пленочно-пузырькового режима является разрушение крупных газовых пленок турбулентными пульсациями жидкости, с одной стороны, и действие сил плавучести, которые приводят к удалению газовой фазы от стенки, с другой стороны. Кроме того, в самой непосредственной близости от стенки на пузырьки действует в поперечном направлении сила Сэфмена, которой достаточно чтобы преодолеть плавучесть и отодвинуть пузырьки как от нижней, так и от верхней стенки на расстояние порядка его диаметра (Дубнищев и др., 1975, Pal et al., 1988, Sanders et al., 2006, Elbing et al., 2008).

Следует отметить, что пузырьковый и пленочно-пузырьковый режимы течения газожидкостной смеси в турбулентном пограничном слое обладают той или иной степенью неустойчивости, характерной чертой которой являются процессы слияния и разрушения газовой фазы. Характерные размеры пузырьков в опытах составляли по нашим оценкам 0.5-1.5 мм ( $d^+ < 200$ ), а размеры пленок достигали в длину  $\sim 30-40$  мм и более, а в поперечном направлении на порядок меньше ( $\sim 3-5$  мм) в зависимости от скорости потока, расхода газа и гравитационной ориентации стенки.

На фиг. 8 показаны результаты измерений, в которых относительное снижение трения является функцией  $\phi^*$ , то есть средней концентрации пузырьков газа во внутренней области турбулентного пограничного слоя ( $Y^+ < 200$ ). Здесь прямая 1 (сплошная линия) соответствует изменению плотности смеси в указанной зоне пограничного слоя, а кривая 2

(пунктирная линия) - теоретической зависимости, учитывающей изменение плотности смеси, увеличение ее эффективной вязкости и модификации турбулентности (Legner, 1984). Все известные экспериментальные данные по снижению трения с помощью пузырькового газонасыщения хорошо обобщаются зависимостью от концентрации газа  $\phi^*$ , которая является ключевым параметром. Это подтверждает гипотезу, что основными процессами при снижении трения с помощью пузырькового метода являются уменьшение



Фиг. 8. Зависимость эффекта снижения трения при газонасыщении от средней концентрации газа  $\phi^*$  во внутренней области турбулентного пограничного слоя ( $Y^+ < 200$ ).

плотности смеси вблизи стенки, увеличение ее эффективной вязкости, а также модификация турбулентности при взаимодействии пузырей с вихревой пеленой во внутренней области пограничного слоя и процессы слияния - разрушения газовой фазы.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С применением датчиков локального трения типа «плавающая стенка», волоконно-оптического датчика проведены исследования эффекта снижения трения и распределения газовой фазы при газонасыщении турбулентного пограничного слоя на верхней и нижней стенках во входном участке канала.

Показано, что ключевым параметром для снижения трения с помощью пузырькового газонасыщения является концентрация газовой фазы в буферной зоне пограничного слоя, величина которой определяется расходом газа, скоростью жидкости, расстоянием вниз по потоку за газогенератором и гравитационной ориентацией стенки. Это подтверждает гипотезу, что основными процессами в механизме снижения трения для пузырькового метода в диапазоне средних размеров газовой фазы ( $30-50 < d^+ < 200$ ) являются: уменьшение плотности смеси в буферной зоне пограничного слоя, увеличение ее эффективной вязкости, модификация

турбулентности при взаимодействии пузырей с вихревой пеленой в пристенной зоне пограничного слоя и процессы слияния - разрушения газовой фазы.

Профили концентрации газовой фазы сразу за газогенератором имеют максимум вблизи стенки, который увеличивается с ростом расхода газа до ~70% и более. Увеличение концентрации в пристенной зоне приводит к интенсивной коалесценции пузырьков, в результате которой течение в двухфазном пограничном слое переходит в пленочно-пузырьковый режим с характерным усилением эффекта плавучести газовой фазы, особенно при низких скоростях потока. Формы профилей концентрации газа на верхней и нижней стенках канала отличаются тем, что вниз по потоку под действием эффекта плавучести максимум концентрации сохраняется на высоком уровне вблизи верхней стенки, определяя высокий уровень снижения трения; а от нижней стенки пик концентрации удаляется, уменьшается, и переходит в плоскую вершину, что приводит к быстрой потере эффекта снижения трения.

## БЛАГОДАРНОСТИ

*Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ № 10-01-00174.*

## СПИСОК ОБОЗНАЧЕНИЙ

U - скорость основного потока,

X – расстояние от входа в рабочий канал до данной точки (продольная координата точки),

X\* - расстояние от задней кромки газогенератора до данной точки,

Y- координата точки по нормали к стенке,

b - ширина газогенератора,

Q – суммарный объемный расход газа,

Q\*- объемный расход газа при максимальном снижении трения на стенке,

$\beta = Q/(Q+Q_w)$  - безразмерный расход газа,

$Q_w=Ub(\delta - \delta^*)$  - расход жидкости в пограничном слое,

$q= Q /b$  - удельный расход газа,

$q_{trans}$ - удельный расход газа, соответствующий переходу в пленочно-пузырьковый режим газожидкостной смеси,

$q_{crit}$ - удельный расход газа, соответствующий переходу в пленочный режим газожидкостной смеси,

D– средний диаметр пузырьков, мм

$D_{max}$  –диаметр максимально крупных пузырьков, мм

$d^+=Du^+/\nu$  - безразмерный диаметр пузырьков,

$Re_x = UX/\nu$  - число Рейнольдса,

$\rho$  - плотность жидкости,

$\nu$  - кинематическая вязкость жидкости,

$\delta$  - толщина однофазного пограничного слоя,

$\delta^*$  -толщина вытеснения однофазного пограничного слоя,

$\tau_{w0}$ ,  $\tau_w$  – касательные напряжения на стенке в одно- и двухфазном потоках,

$u^+ = (\tau_w/\rho)^{0.5}$  - динамическая скорость,

$y^+ = Yu^+/\nu$  - безразмерное расстояние от стенки,

$\varphi$  – локальная объемная концентрация газовой фазы,

$\varphi^*$  - средняя концентрация газа во внутренней области турбулентного пограничного слоя ( $Y^+ < 200$ ),

$C_f = \tau_w/(0.5\rho U^2)$  и  $C_{f0} = \tau_{w0}/(0.5\rho U^2)$ -коэффициенты локального трения в двухфазном и однофазном потоках,

$C_f/C_{f0}$  – отношение коэффициентов локального трения на стенке канала в двухфазном и однофазном потоках,

$DR = (1 - \tau_w/\tau_{w0}) \times 100\%$  -безразмерный коэффициент снижения трения на стенке

## ЛИТЕРАТУРА

1. Adrian, R.J., Meinhart, C.D. and Tomkins, C.D. (2000) Vortex organization in the outer region of the turbulent boundary layer. *J. Fluid Mech.* 422, pp. 1-54.
2. Bogdevich, V.G., Maltzev, L.I., Maluga, A.G. (1998) Optimisation of The Distributed Gas Injection into a Turbulent Boundary Layer for The Drag Reduction, Proceedings of the International Symposium on Seawater Drag Reduction, 22-23 July 1998, Newport, Rhode Island, pp. 327-330.
3. Ceccio, L.S. (2010) Friction Drag Reduction of External Flows with Bubble and Gas Imjection. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 42, pp. 183-203.
4. Дубнищев Ю.Н., Евсеев А.Р., Соболев В.С., Уткин Е.Н. (1975) Исследование газонасыщенных турбулентных потоков с применением лазерного доплеровского измерителя скорости. *ПМТФ* 1, с. 147-153.
5. Евсеев А.Р. (1982) Лазерный доплеровский измеритель скорости со световодом. *Автометрия* 3, с. 109-111.
6. Евсеев А.Р., Тимкин Л.С. (1983) Разработка лазерного анемометра с волоконным световодом для измерения концентрации и скорости пузырьков в аэрированных потоках. *ВИНИТИ*, 1983, № 0183002216, 95 с.
7. Евсеев А.Р., Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Тачков С.А., Тимкин Л.С. (1987) Измерение структурных характеристик газожидкостного потока лазерным анемометром с волоконным световодом. *Автометрия* 2, с. 69-73.
8. Федяевский К.К. (1943) Уменьшение сопротивления трения путем изменения физических констант жидкости у стенки. *Изв. АН СССР, ОТН*, 9-10, с. 70-78.
9. Мигиренко Г.С., Евсеев А.Р. (1974) Турбулентный пограничный слой с газонасыщением. В кн.: Проблемы теплофизики и физической гидродинамики, Новосибирск: «Наука», 1974, с. 132-144.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

10. Ferrante, A. and Elghobashi, S. (2004) On the physical mechanisms of drag reduction in a spatially developing turbulent boundary layer laden with microbubbles. *J. Fluid Mech.* 503, pp. 345-355.
11. Богдевич В.Г., Малюга А.Г. (1976) Распределение поверхностного трения в турбулентном пограничном слое за местом вдува газа. В кн.: Исследования по управлению пограничным слоем, Новосибирск, Институт теплофизики СО АН СССР, с. 62-70.
12. Legner, H.H. (1984) A simple model for gas bubble drag reduction. *Phys. Fluids* 27, 2788-2790.
13. Hinze, J.O. (1955) Fundamentals of the hydrodynamic mechanism of splitting in dispersion processes. *AIChE J.* 1, pp. 289-295.
14. A. Kitagawa, K. Hishida, Y. Kodama (2005) Flow structure of microbubble-laden turbulent channel flow measured by PIV combined with the shadow image technique. *Exp. Fluids* 38, pp. 466-475.
15. Kline, S.L., Reynolds, W.C., Schraub, F.A. & Rundstadler, P.W. (1967) The structure of turbulent boundary layers. *J. Fluid Mech.* 30, pp. 741-773.
16. Madavan, N.K., Deutsch, S. and Merkle, C.L. (1985a) Measurements of local skin friction in a microbubble-modified turbulent boundary layer. *J. Fluid Mech.* 156, pp. 237-256.
17. Kodama, Y., Takahashi, T., Hori, T., Makino, M., and Ueda, T. (2004) Characteristics of microbubble drag reduction on 50m-long flat plate. 3<sup>rd</sup> Int. Symp. on Two-Phase Flow Modelling and Experimentation, 22-25 September 2004, Pisa, Italy.
18. Guin, M.M., Kato, H., Yamaguchi, H. (1996) Reduction of skin friction by microbubbles and its relation with near-wall bubble concentration in a channel. *Journal of Marine Science and Technology* 1, pp. 241-254.
19. Fontaine, A.A., Petrie, H.L., DeVilbiss, D.W., Money, M.J. and Deutsch, S. (2005) Void fraction and velocity probe for micro-bubble flow. Proc. 2<sup>nd</sup> Symp. on Seawater Drag Reduction, Busan, Korea, 23-26 may 2005, pp. 391-404.
20. Sanders, W.C., Winkel, E.S., Dowling, D.R., Perlin, M. & Ceccio, S.L. (2006) Bubble friction drag reduction in a high-Reynolds-number flat-plate turbulent boundary layer. *J. Fluid Mech.* 552, pp. 353-380.
21. Elbing, B.R., Winkel, E.S., Lay, K.A., Ceccio, S.L., Dowling, D.R., and Perlin, M. (2008) Bubble-induced skin-friction drag reduction and the abrupt transition to air-layer drag reduction. *J. Fluid Mech.* 612, pp. 201-236.
22. Kodama, Y., Hori, T., Makino, M., and Kawashima, H. (2005) A full scale microbubble experiment using a Cement Carrier, 5<sup>th</sup> General Meeting of NMRI, (in Japanese)  
<http://www.nmri.go.jp/main/publications/paper/pdf/2A/05/00/pnm2A050037-00.pdf> (2005)
23. Лисицин В.Н., Орлов В.А., Фомин Ю.Н., Чеботаев В.П. (1980) Лазерный доплеровский измеритель скорости непрозрачных потоков жидкости и частиц. В кн: Труды 3-го Всесоюзного совещания «Экспериментальные методы и аппаратура для исследования турбулентности», Новосибирск, Институт теплофизики СО АН СССР, 1980, с. 41-43.
24. Лойцянский Л.Г. (1942) Об изменении сопротивления тел путем заполнения пограничного слоя жидкостями с другими физическими константами. *ПММ* 6, с. 95-99.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

25. Lu, J., Fernandez, A. & Truggvason, G. (2005) The effect of bubbles on the wall drag of a turbulent channel flow. *Phys. Fluids* 17: 095102-12.
26. Lumley, J.L. (1977) Drag reduction in two-phase and polymer flows. *Phys. Fluids* 20, Part II (10), pp. 564-571.
27. M.K. Madavan, S. Deutsch, C.L. Merkle (1984) Reduction of turbulent skin friction by microbubbles, *Phys. Fluids* 27, pp. 356-363.
28. Madavan, N.K., Merkle, C.L. and Deutsch, S. (1985b) Numerical investigations into the mechanisms of microbubble drag reduction. *Journal of Fluids Engineering* 107, pp. 370-377.
29. Мальцев Л.И., Гузевский Л.Г., Кулик В.М., Малюга А.Г., Новиков Б.Г., Семёнов Б.Н. (2000) Некоторые вопросы морской гидродинамики (обзор), *Теплофизика и аэромеханика* 7 (3), с. 319-338.
30. Maltzev, L.I. (1995) Jet Methods of Gas Injection into Fluid Boundary Layer for Drag Reduction. *Applied Scientific Research* 54, pp. 281-291.
31. Мальцев Л.И., Малюга А.Г., Новиков Б.Г. (2006) О возможных механизмах воздействия пузырьков газа на характеристики турбулентного пограничного слоя. *Теплофизика и аэромеханика* 13 (3), с. 417-424.
32. Marie, J.L. (1987) A simple analytical formulation for microbubble drag reduction. *Physicochem. Hydrodyn.* 8, pp. 213-220.
33. McCormic, M.E., Bhattacharyya, R. (1973) Drag reduction of a submersible hull by electrolyls. *Naval Engineers J.* 85 (2), pp. 11-16.
34. Meng, J.C.S. & Uhlman, J.S. (1998) Microbubble formation and splitting in turbulent boundary layer for turbulence reduction. *Proceedings of the International Symposium on Seawater Drag Reduction*, 22-23 July 1998, Newport, Rhode Island, pp. 341-355.
35. Merkle, C.L., Deutsch, S. (1992) Microbubble Drag Reduction in Liquid Turbulent Boundary Layers. *Applied Mechanics Review* 45, pp. 103-127.
36. K. Mohanarangama, Cheunga S.C.P., Tua J.Y., and Chenb L. (2009) Numerical simulation of micro-bubble drag reduction using population balance model. *Ocean Eng.*, 36 (11), pp. 863-886.
37. Murai, Y., Oishi, Y., Takeda, Y., Yamamoto, F., (2006) Turbulent shear stress profiles in a bubbly channel flow assessed by particle tracking velocimetry. *Exp. in Fluids* 41, pp. 343-352.
38. Y. Murai, H. Fukuda, Y. Oishi, Y. Kodama and F. Yamamoto (2007) Skin friction reduction by large air bubbles in a horizontal channel flow. *Int. J. of Multiphase Flow* 33, pp. 147-163.
39. Nagamatsu, T., Kodama, Y., Kakugawa, A., et al. (2002) A full-scale experiment on microbubbles for skin friction reduction using “SEIUN MARU” Part 2: The Full-scale Experiment. *J. of Soc. Naval Architects of Japan* 192, pp. 15-28 (in Japanese).
40. Pal, S., Merkle, C.L. & Deutsch, S. (1988) Bubble characteristics and trajectories in a microbubble boundary layer. *Phys. Fluids* 31, pp. 744-751.
41. S.K. Robinson (1991) Coherent motions in the turbulent boundary layer. *Annu. Rev. Fluid Mechanics* 23, pp. 601-639.
42. Sibree J.O. (1934) *Trans. Far. Soc.* 30, p. 325.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

43. P.V. Skudarnov and C.X. Lin (2006) Drag reduction by gas injection into turbulent boundary layer: Density ratio effect. *Int. J. of Heat and Fluid Flow* 27, pp. 436-444.
44. Takahashi, T., Kakugawa, A., Makino, M., and Kodama, Y. (2003) Experimental study on scale effect of drag reduction by microbubbles. *J. of the Kansai Society of Naval Architects, Japan*, 239 (in Japanese).
45. Kodama, Y., Kakugawa, A., Takahashi, T., Kawashima, H. (2000) Experimental study on microbubbles and their applicability to ships for skin friction reduction. *Int. J. Heat and Fluid Flow* 21, pp. 582-588.
46. Watanabe, O., Masuko, A., and Shirose, Y. (1998) Measurements of drag reduction by microbubbles using very long ship models. *J. of Soc. Naval Architects of Japan* 183, pp. 53-63 (in Japanese).
47. Xu, J., Maxey, M.R. and Karniadakis, G.E. (2002) Numerical simulation of turbulent drag reduction using micro-bubbles. *J. Fluid Mech.* 468, pp. 271-281.
48. J.O. Villafuerte and Y.A. Hassan (2006) Investigation of microbubble boundary layer using particle tracking velocimetry. *J. of Fluids Engineering* 129, pp. 66-79.

**RECYCLING OF THE WASTE SYNTHETIC AND NATURAL  
POLYMERS BY MICROMYCETES**

Ilya N. Kalashnikov<sup>1</sup>, Vladimir F. Uryash<sup>2</sup>, Nadezhda Yu. Kokurina<sup>2</sup>, Larisa A. Smirnova<sup>2</sup>,  
Alla E. Mochalova<sup>2</sup>, Vasili F. Smirnov<sup>2</sup>, Konstantin A. Zotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nizhniy Novgorod State University, Gagarin Str., Build. 23, Block 1,  
Nizhniy Novgorod 603950, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Chemistry, Nizhny Novgorod State University,  
Gagarin Str., Build. 23, Block 5, Nizhniy Novgorod 603950, Russia

**Abstract**

*Biostability and biodegradability of different polymeric materials is an important ecological and technological problem. The leading role in the destruction of such waste belongs to microorganisms, namely, microscopic fungi. Therefore, recently much attention is paid to polymer compositions based on natural (chitin, chitosan, starch, cellulose) and synthetic polymers (acrylic) can be degraded by micromycetes. By the method of differential thermal analysis examined changes in physical-chemical properties polymethylmethacrylate, chitosan to block and graft copolymers by the action of *Aspergillus terreus* and *Penicillium cyclopium*.*

**Key words:** *waste, synthetic polymers, natural polymers, recycling, micromycetes*

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Биостойкость и биоразлагаемость различных полимерных материалов является важной экологотехнологической проблемой (Легонькова, Сухарева, 2004). Существует несколько аспектов этой проблемы: во-первых, переработка отходов производства и ликвидация промышленных загрязнений (Пономарева и др., 2002), во-вторых, ресурсосбережение в результате разработки алгоритмов получения материалов, обладающих способностью к регулируемой биодеградации (Биоповреждения..., 2008). Известно, что важная роль в процессах деструкции материалов принадлежит микроорганизмам, а именно микроскопическим грибам (Васнев, 1997). Поэтому, в последнее время большое внимание уделяется получению полимерных композиций на основе природных (хитин, хитозан, крахмал, целлюлоза) и синтетических полимеров (акриловых), способных разлагаться под действием микромицетов. Для целенаправленного регулирования свойств таких гибридных полимерных композиций необходимо исследовать изменение их физико-химических свойств при биодеструкции. Нами методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучено изменение физико-химических свойств полимерилакрилата, хитозана их блок- и привитых сополимеров при действии *Aspergillus terreus* и *Penicillium cyclopium*.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. Материалы

Исследовали хитозан (ХТЗ) ( $\beta$ -D-1,4-N-глюкозамин,  $(C_6H_{11}O_4N)_n$ ), выделенный из панцирей крабов производства компании «Shanghai AZ import & export Co., Ltd» (КНР). Молекулярная масса его  $1 \cdot 10^5$ , степень деацетилирования (СД) 78%, молярная масса повторяющегося звена ХТЗ 161 г/моль. СД определяли потенциометрическим титрованием в растворе HCl (0.1 н.) с NaOH (0.1 н.) в качестве титранта (Плиско, Нудьга, Данилов, 1977), а средневязкостную молекулярную массу – вискозиметрически при 21°C в смеси 0.33 н. CH<sub>3</sub>COOH и 0.3 н. NaCl на вискозиметре Уббеледе. Расчет проводили по формуле  $[\eta] = kM^\alpha$ , где  $k=3.41 \cdot 10^{-3}$ ,  $\alpha=1.02$  (Погодина и др., 1986). Использовали разбавленные растворы ХТЗ в уксусной кислоте (УК) марки «хх» ГОСТ 61-75. Содержание основного вещества 99.5%,  $\rho^{20}=1.049 \text{ г}/\text{cm}^3$ .

Метилакрилат (МА) ( $CH_2=CH-C(O)-O-CH_3$ ) перед использованием сушили CaH<sub>2</sub> и перегоняли на установке с головкой полной конденсации, собирая фракцию с  $t_{\text{кип}} = 80.2^\circ\text{C}$  и  $\rho^{25}=0.950 \text{ г}/\text{cm}^3$ .

В качестве инициатора при растворной блок-сополимеризации ХТЗ с МА (БСХТЗ-МА) использовали окислительно-восстановительную систему на основе пероксида водорода ( $\rho(25\%-го \text{ раствора})=1.4 \text{ г}/\text{cm}^3$ ) и аскорбиновой кислоты (Смирнов и др., 2009). Концентрация раствора УК в воде составляла 6 мас.%, а ХТЗ в нем – 3 мас.%. Блок-сополимеризацию проводили при 18-23°C в течение 24 ч.

Привитые сополимеры ХТЗ с МА (ПСХТЗ-МА) получали в водоуксуснокислых растворах полисахарида с использованием в качестве инициатора привитой сополимеризации динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК) при 60-80°C в течение 4 часов. В работе (Соломатов и др., 2001) было показано, что этот инициатор не вызывает деградацию цепей хитозана, что обусловливает получение привитых сополимеров с высокой молекулярной массой основной цепи. В работе (Смирнов и др., 2009) было показано, что эффективность прививки, т.е. отношение количества мономера, вошедшего в привитой сополимер, к количеству заполимеризовавшегося мономера, независимо от соотношения реагентов и глубины превращения составляет лишь ~50%. Методом проникающей гель-хроматографии была определена молекулярная масса цепей ПМА после обработки продукта синтеза раствором HCl-NaNO<sub>2</sub> для разложения цепей ХТЗ. Она оказалась равной  $1.13 \cdot 10^6 \text{ Да}$ .

Пленки на основе блок-сополимера ХТЗ с МА и привитого сополимера ХТЗ с МА готовили методом полива из реакционных смесей на лавсановую подложку (Серенсон У., Кемпбел Т. 1963). С целью перевода солевой формы хитозана в протонированную, пленки обрабатывали 5% раствором NaOH (в течении 5 мин), с последующей промывкой дистilledированной водой до pH 7.

Смесь ХТЗ с полиметилакрилатом (ПМА) готовили осаждением этанолом из соответствующих растворов гомополимеров, и полученный осадок сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы.

### 2.2. Микромицеты

Биодеградацию проводили в присутствии штаммов грибов *Aspergillus terreus* (BKM F-1025) и *Penicillium cyclopium* (BKM F-245), которые по результатам предыдущих исследований показали наибольшую эффективность для указанных композиций (Смирнов и др., 2009). Исследования проводили в течении 20 недель. Микромицеты были предоставлены Всероссийской коллекцией микроорганизмов (г. Пущино Моск. обл.). Для выяснения влияния биодеструкции на физико-химические свойства полимерных композиций были поставлены три серии экспериментов для оценки вклада непосредственного действия микромицетов и

продуктов их жизнедеятельности по ГОСТ 9.049-91, метод 1 (ГОСТ, 1995). В первой серии пленки помещались под твердую полную агаризированную среду Чапека – Докса (поверхность среды засевали грибом), во-второй – образцы помещались на двухнедельный газон гриба. Контролем служили образцы БСХТЗ-МА и ПСХТЗ-МА, выдерживаемые в течение 20 недель при 30°C и относительной влажности 95±5% и не подвергнутые воздействию грибов.

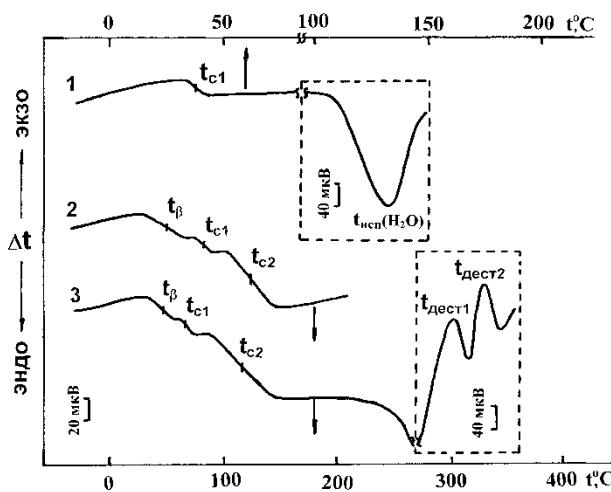
### 2.3. Методом дифференциального термического анализа

В качестве метода исследования физико-химических свойств полимерных композиций использовали ДТА в области -190-350°C. Конструкция прибора и методика эксперимента описаны в работах (Урьяш и др., 1978; Урьяш, 2005). Эталоном служил кварц. Навески образца и эталона составляли 0.2-0.3 г. Температуру образца и разницу температур между образцом и эталоном измеряли хромель-копелевой термопарой с погрешностью 0.5 град. Термопару калибровали по эталонному платиновому термометру сопротивления и референтным веществам во всей области температуры. Эксперимент проводили в атмосфере гелия. Скорость нагрева в опытах была 5 град./мин. Отклонение от линейности не превышало 1%. Для каждого образца проводили по три цикла нагрева и охлаждения. После первого прогрева до 150°C из образца путем вакуумирования непосредственно в термической камере установки ДТА удаляли сорбированную воду и определяли методом взвешивания ее содержание. В последнем третьем прогреве проводили деструкцию образца.

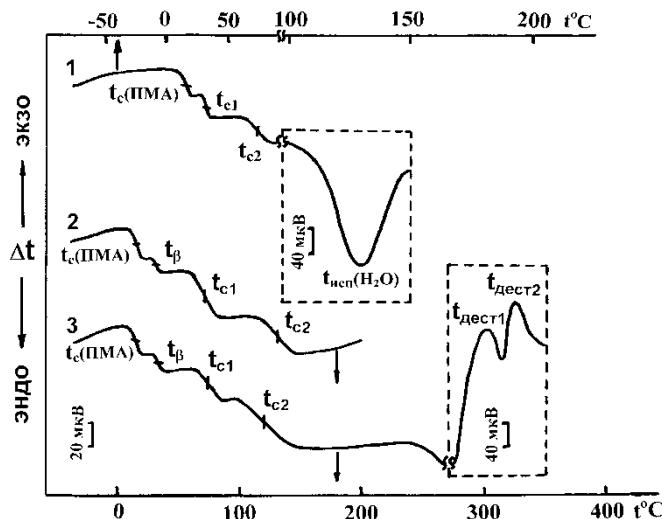
## 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### 3.1. Биодеградация блок-сополимера ХТЗ с МА

Полученные экспериментальные результаты представлены на рис.1-5, а усредненные значения температур переходов – в табл.1. Проведенные исследования показали, что в исходных воздушно-сухих образцах содержится 4.4–8.9 мас.% адсорбционной воды, которая испаряется из них при 120-132°C (рис.1-5, кривые 1, табл.1).



**Рис.1.** Термограммы крабового хитозана, полученные при трех последовательных прогревах:  
 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий



**Рис.2.** Термограммы блок-сополимера хитозана с метилакрилатом, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

У обезвоженного ХТЗ проявилось несколько релаксационных переходов ( $\beta$ - и два расстеклования) (рис.1, кривые 2, 3). Это обусловлено сложной молекулярной и надмолекулярной структурой данного полисахарида.  $\beta$ -Переход в ХТЗ связан с колебаниями пиранозных колец вокруг глюкозидной связи. Аналогичным образом ведет себя хитин и другие изученные нами полисахариды (Uryash et al., 1985, 2010; Цветкова и др., 1993; Урьяш и др., 1994, 1998, 2001, 2002, 2004, 2005, 2010; Груздева и др., 2000). Отличительной особенностью хитозана независимо от источника получения исходного хитина (Урьяш, 2007) является его разложение, протекающее в две стадии с выделением энергии в форме теплоты ( $t_{дест1}=302^{\circ}\text{C}$ ,  $t_{дест2}=328^{\circ}\text{C}$ ) (рис.1, кривая 3). Потеря массы при этом составляет 41% (табл.1).

У ПМА проявилось расстеклование при  $t_c=14.5^{\circ}\text{C}$  (рис.3, кривая 4, табл.1). В литературе (Химич. энциклопед., 1992; Липатов и др., 1971; Заботин и др., 1964) для ПМА приводятся  $t_c=6-8^{\circ}\text{C}$ . Однако по наиболее надежным калориметрическим данным Б.В. Лебедева (Лебедев, 1967)  $t_c(\text{ПМА})=12^{\circ}\text{C}$ . Более высокая  $t_c$  ПМА, определенная нами, по сравнению с величиной, полученной при измерении теплоемкости (Лебедев, 1967), объясняется, по-видимому, динамическим режимом нагрева образца в экспериментах ДТА (Дол, 1961).

Разлагается ПМА в две стадии с поглощением энергии в форме теплоты. Первый эндотермический пик наблюдается при  $t_{дест1}=326^{\circ}\text{C}$ , а второй – при  $t_{дест2}=397^{\circ}\text{C}$  (рис.3, кривая 4). После деструкции потеря массы образца ПМА составила 87 мас.%. Аналогичные данные по разложению ПМА приводят С. Мадорский (Мадорский, 1967). При изучении продуктов пиролиза ПМА было получено, что заметное выделение летучих продуктов (9.8 мас.%) начинается при  $292^{\circ}\text{C}$ . В интервале  $325-329^{\circ}\text{C}$  наблюдалось резкое увеличение количества газообразных веществ с 34.8 до 74.1 мас.%. При  $399^{\circ}\text{C}$  количество летучих веществ достигает 96.8 мас.%.

У блок-сополимера ХТЗ с МА проявляются переходы, характерные для обоих полимеров (рис.2, табл.1). На  $t_c$  ПМА хитозан не влияет. В свою очередь ПМА немножко понижает  $t_\beta$  ХТЗ (до  $31^{\circ}\text{C}$ ), не влияет на его  $t_{c1}$  ( $72^{\circ}\text{C}$ ) и повышает  $t_{c2}$  ( $125^{\circ}\text{C}$ ). На деструкцию хитозана ПМА также практически не влияет (рис.2, кривая 3). Уменьшается лишь потеря массы образца (в 2.5 раза по сравнению с индивидуальным хитозаном), т.к. доля полисахарида в сополимере составляет 25%.

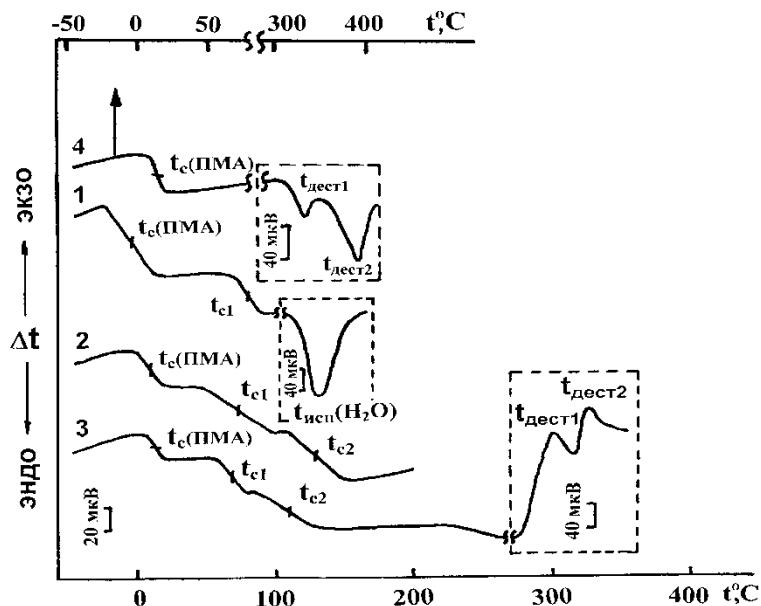
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
 ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

**Таблица 1.** Усредненные температуры физических переходов в крабовом хитозане, блок-сополимере ХТЗ-МА и смеси ХТЗ с ПМА до и после воздействия *Aspergillus terreus*\*

Образец	m, г	H <sub>2</sub> O, Mac. %	t <sub> исп</sub> (H <sub>2</sub> O), °C	t <sub> исп</sub> , °C	t <sub> g</sub> (ПМА), °C	t <sub> g</sub> , °C	t <sub> c1</sub> , °C	t <sub> c2</sub> , °C	t <sub> aer1</sub> , °C	t <sub> aer2</sub> , °C	Убыль массы по отношению к сухому, Mac. %
Хитозан крабовый исходный	0.2446	8.9	132	----	----	48	73.5	120.5	302↑	328↑	41
БСХТЗ-МА	0.5010	4.4	130	----	15	31	72	125	300↑	325↑	16
Смесь** ХТЗ-ПМА, (через раствор)	0.3247	6.7	130.5	----	-5.5 10.7 14.0	----	71.5	120	295↑	328↑	26
БСХТЗ-МА обработанный <i>«Aspergillus terreus»</i> на газоне гриба	0.3002	5.2	120.5	-19.5	13.5	25.5	61	102	323↓	342↓	47
БСХТЗ-МА, обработанный <i>«Aspergillus terreus»</i> под агаром	0.2705	6.8	124	-18	13	31	55	117	324↓	335.5↓	42

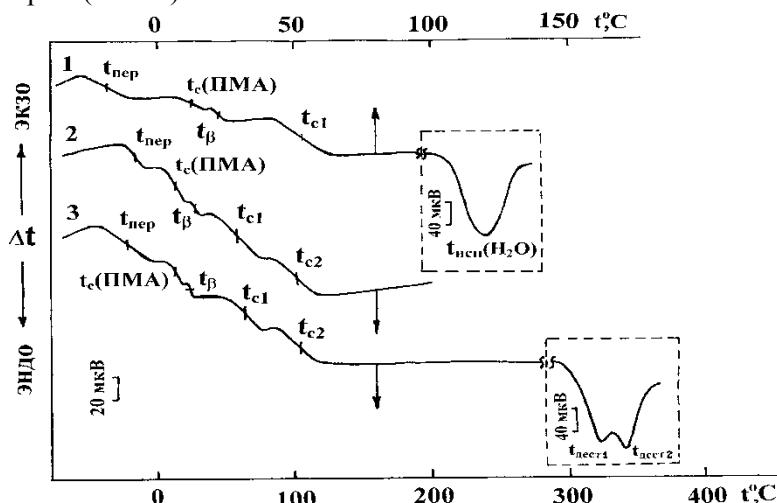
\* ) ↓ – эндотермический эффект; ↑ – экзотермический эффект

\*\*) Наблюдалась зависимость t <sub>g</sub>(ПМА) от содержания сорбционной воды в образце, Mac. %: 14.0 (0); 10.7 (1.4); -5.5 (5.3)



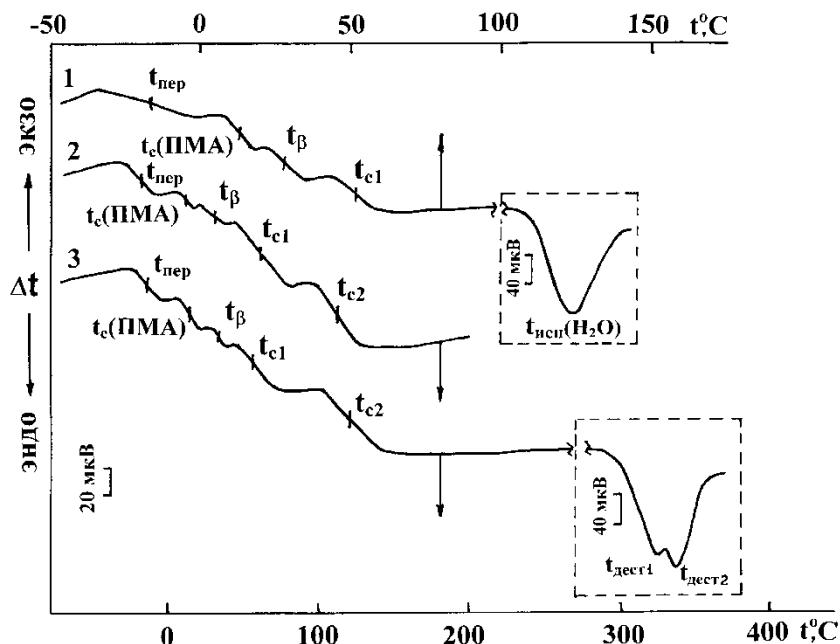
**Рис.3.** Термограммы ПМА (4) и его смеси с хитозаном (1-3), полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

В смеси гомополимеров не проявился  $\beta$ -переход ХТЗ и не изменились его температуры стеклования (рис.3, табл.1). Отличительной особенностью смеси явилось пластифицирующее действие сорбированной воды на ПМА (табл.1). Наблюдается пропорциональное понижение  $t_c(\text{ПМА})$  при увеличении содержания  $\text{H}_2\text{O}$  в образце. Деструкция смеси протекала аналогично хитозану (рис.3, кривая 3), а потеря массы при этом занимает промежуточное положение между ХТЗ и блок-сополимером (табл.1).



**Рис.4.** Термограммы образца блок-сополимера хитозана с МА после воздействия *Aspergillus terreus* на газоне гриба, полученные при трех последовательных прогревах:

1 – первый; 2 – второй; 3 – третий



**Рис.5.** Термограммы образца блок-сополимера хитозана с МА после воздействия *Aspergillus terreus* под твердой агарилизованной средой, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

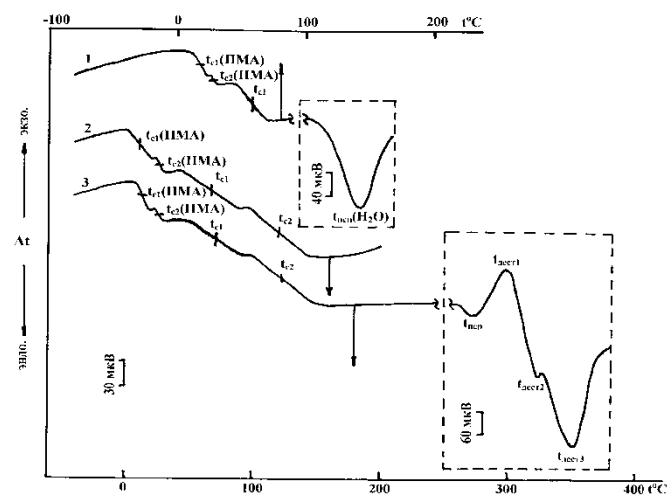
Нами выявлено изменение температур релаксационных переходов ХТЗ при воздействии *Aspergillus terreus* на блок-сополимер ХТЗ с МА. Изменения наблюдаются как при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) (рис.4), так и при опосредованном, учитывающем воздействие продуктов их жизнедеятельности (под агарилизованной средой) (рис.5). После воздействия грибов у образцов блок-сополимера проявился релаксационный переход при  $t < 0^\circ\text{C}$  (рис.4, 5). Он может быть связан с появлением в результате воздействия микромицетов небольших (олигомерных) остатков макромолекул ХТЗ. Воздействие грибов не оказывается на  $t_\beta$  хитозана в случае опосредованного воздействия продуктов их жизнедеятельности, тогда как при прямом воздействии гифов микромицетов  $t_\beta$  ХТЗ понижается на  $5.5^\circ\text{C}$  по сравнению с исходным сополимером. В обоих случаях наблюдается существенное понижение его  $t_{c1}$  и  $t_{c2}$ , причем расстеклование аморфных микрообластей хитозана происходит при более низкой температуре в случае расположения пленки под агарилизованной средой, а высокоупорядоченных в случае расположения пленки на газоне грибов. Это может быть связано как с частичным разрушением высокоупорядоченных микрообластей ХТЗ, так и с пластифицирующим эффектом, который могут оказывать на ХТЗ низкомолекулярные продукты жизнедеятельности грибов. Температура стеклования ПМА при этом практически не изменяется (табл.1).

Наиболее сильно влияние грибов проявляется в деструкции сополимера. Процесс остается двухстадийным, но становится эндотермическим (рис.4 и 5, кривые 3), т.е. наблюдается изменение знака энергетического эффекта. Температура деструкции также повышается ( $t_{\text{дест}1}$  на 23 и  $24^\circ\text{C}$ ;  $t_{\text{дест}2}$  на 17 и  $10.5^\circ\text{C}$ ). Это вряд ли может быть связано с появлением белковой составляющей продуктов жизнедеятельности грибов, т.к., например, сывороточные белки

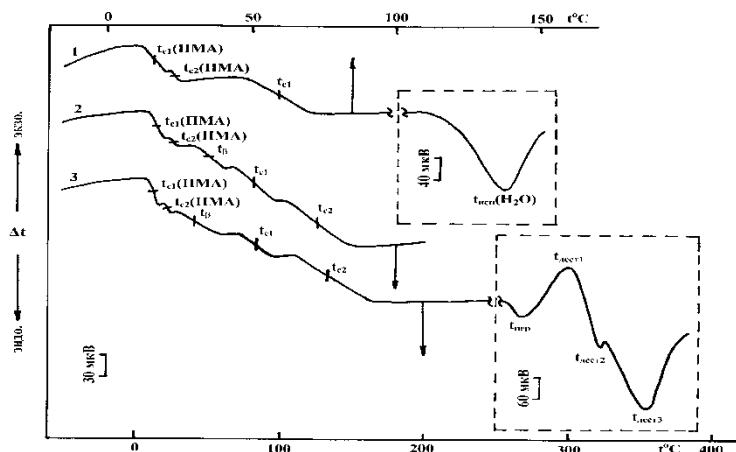
крови человека, по нашим данным (Урьяш, 2005; Урьяш и др., 1991, 1996), разлагаются при более низкой температуре (155–263°C). Полученные температуры деструкции образцов сополимера, обработанных микромицетами, ближе к температурам разложения ПМА (рис.4, 5; табл.1). Это не удивительно, т.к. в первую очередь происходит биодеструкция блоков природного полимера. Причем  $t_{дест1}$  практически совпадают, а  $t_{дест2}$  ПМА понижается на 55°C (на газоне грибов) и 61.5°C (под агаризированной средой). Изменение  $t_{дест}$  ПМА в составе блок-сополимера может свидетельствовать о частичном разрушении и его синтетических фрагментов.

### 3.2. Биодеградация привитого сополимера XT3 с MA

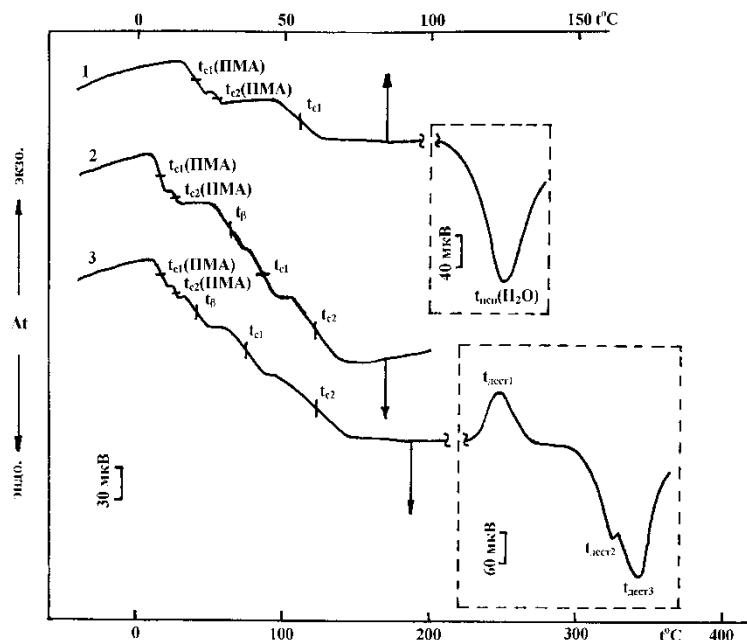
Полученные экспериментальные результаты представлены на рис.6-9 и в табл.2. Термический анализ показали, что в исходных воздушно-сухих образцах содержится 3.4–4.0 мас.% адсорбционной воды (табл.2), которая испаряется из них при 124–143°C (рис.6-9, кривые 1).



**Рис.6.** Термограммы образца исходного привитого сополимера XT3 – MA, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий



**Рис.7.** Термограммы образца привитого сополимера XT3 – MA (контроль), полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий



**Рис.8.** Термограммы образца привитого сополимера XT3 – МА после воздействия *Penicillium cyclopium* под твердой агаризированной средой, полученные при трех последовательных прогревах: 1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

У всех изученных образцов проявилось два температурных интервала расстеклования ПМА (рис.6-9). Проведенные нами исследования гомополимера ПМА показали, что он расстекловывается при  $t_c=14.5^{\circ}\text{C}$ . Эта величина близка к  $t_c(\text{ПМА})=12^{\circ}\text{C}$ , определенной прецизионным калориметрическим методом (Лебедев, 1967). Для ПСХТЗ-МА одна из температур стеклования ( $t_{c1}(\text{ПМА})=13.5^{\circ}\text{C}$ ) соответствует  $t_c$  гомополимера, а вторая ( $t_{c2}(\text{ПМА})=26.5^{\circ}\text{C}$ ) принадлежит привитым участкам ПМА в сополимере. Это согласуется с данными об образовании гомополимера ПМА совместно с ПСХТЗ-МА (Смирнов и др., 2009).

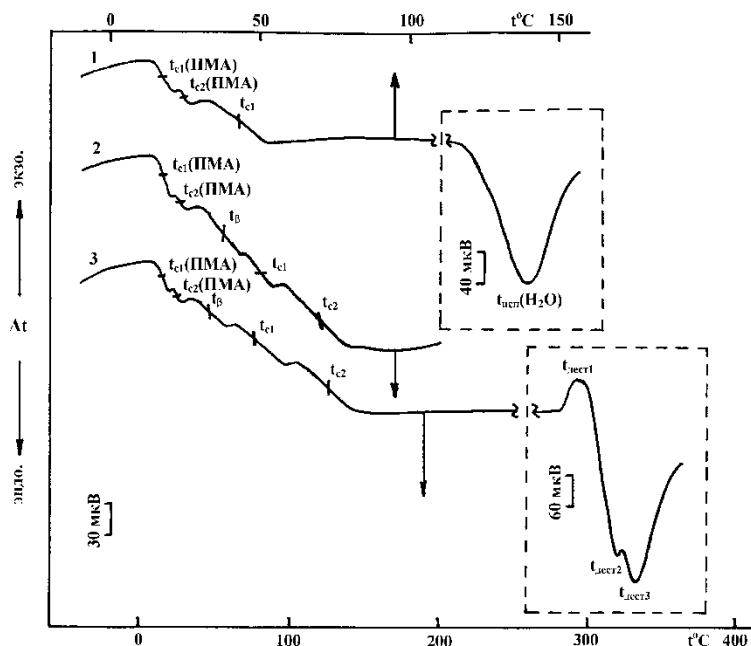
При воздействии микромицетов температуры стеклования гомополимера ПМА и его привитых участков в сополимере практически не изменяются:  $t_{c1}(\text{ПМА})=15$  и  $17^{\circ}\text{C}$ , а  $t_{c2}(\text{ПМА})=24$  и  $26^{\circ}\text{C}$ , соответственно, в случае расположения пленок композитов на газоне гриба и под твердой агаризированной средой. В отличие от изученных ранее полисахаридов (Ugash, 2010) у привитого сополимера XT3-МА не проявился  $\beta$ -переход и понизилась температура стеклования аморфных микрообластей XT3 ( $t_{c1}$ ) (рис.6, табл.2). Это связано, по-видимому, с влиянием привитых боковых цепей ПМА, которые ограничивают колебания пиранозных колец XT3 вокруг глюкозидной связи и ослабляют межмолекулярные связи в аморфных микрообластях полисахарида. У контрольного образца сополимера ПСХТЗ-МА температуры всех переходов близки таковым в исходном сополимере. Отличие состоит в появлении у контроля  $\beta$ -перехода. По-видимому, в случае контрольного образца сказалось его инкубирование во влажной атмосфере. После воздействия *Penicillium cyclopium*  $\beta$ -переход проявляется (рис.7, 8), т.к. происходит биодеградация XT3. Необычным является повышение  $t_{c1}$  XT3 после воздействия микромицетов на 5.5 и  $8^{\circ}\text{C}$  в случае расположения сополимера под агаризированной средой и на газоне, соответственно. Вероятно, при биодеградации происходит сшивка макромолекул в аморфных микрообластях сополимера.

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

**Таблица 2.** Температуры физических переходов в привитом сополимере ХТЗ с МА исходном и обработанном *Pinicilinium cyclosporin*\*.

Образец	m, г	H <sub>2</sub> O, Mac. %	t <sub> исп(H<sub>2</sub>O)</sub> , °C	t <sub> cl1(ПМА)</sub> , °C	t <sub> cl2(ПМА)</sub> , °C	t <sub> cl1</sub> , °C	t <sub> cl2</sub> , °C	t <sub> испр., °C</sub>	t <sub> испр1,</sub> °C	t <sub> испр2,</sub> °C	t <sub> испр3,</sub> °C	Убыль массы по отношению к сухому; Mac. %
ПСХТЗ-МА (исходный)	0.4473	3.4	143	13	26.5	---	69	123	269↓	297↑	324↓	351↓
ПСХТЗ-МА (контроль)	0.4546	4.0	138	14	23	45	71	125	266↓	298↑	323.5↓	355↓
ПСХТЗ-МА, обработанный « <i>Pinicilinium cyclosporin</i> »	0.4163	3.7	140	15	24	50	77	124.5	---	293↑	322↓	332↓
ПСХТЗ-МА, обработанный « <i>Pinicilinium cyclosporin</i> »	0.3281	4.0	124	17	26	51	74.5	122	---	245↑	325↓	344↓

\*) ↓ – эндотермический эффект; ↑ – экзотермический эффект.



**Рис.9.** Термограммы образца привитого сополимера XT3 – МА после воздействия *Penicillium cyclopium* на газоне гриба, полученные при трех последовательных прогревах:

1 – первый; 2 – второй; 3 – третий

Влияние микромицетов проявляется также в изменении картины термической деструкции привитого сополимера XT3-МА (рис.6-9, кривые 3). Во-первых, исчезает эндотермический эффект, относящийся к XT3, при  $t_{\text{неп}}=269^{\circ}\text{C}$ , предшествующий экзотермическому разложению полисахаридной части ( $t_{\text{дест}1}$ ) привитого сополимера. Кроме того  $t_{\text{дест}1}$  снижается под действием *Penicillium cyclopium*, причем в большей степени в случае расположения пленки сополимера под агарилизованной средой. Два эндотермических пика ( $t_{\text{дест}2}$  и  $t_{\text{дест}3}$ ) относятся к деструкции ПМА (рис.6, кривая 3). Гомополимер ПМА разлагается в две стадии с поглощением энергии в форме теплоты. Первый эндотермический пик наблюдается при  $326^{\circ}\text{C}$ , а второй – при  $397^{\circ}\text{C}$ . При этом температура деструкции звеньев ПМА в привитом сополимере на второй стадии на  $46^{\circ}\text{C}$  ниже, чем в индивидуальном гомополимере ПМА (табл.2). В этом проявляется воздействие хитозановой части на акрилатную. После воздействия микромицетов  $t_{\text{дест}3}$  понижается по сравнению с исходным сополимером. На  $7^{\circ}\text{C}$  в случае расположения его под агарилизованной средой и на  $19^{\circ}\text{C}$  – на газоне. Т.е. при опосредованном воздействии продуктов жизнедеятельности *Penicillium cyclopium* (под агарилизованной средой) они более интенсивно разлагают хитозановую часть привитого сополимера, а при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) биодеструктирует его синтетическую часть.

## ВЫВОДЫ

Сопоставление физико-химических свойств хитозана, его блок-сополимера с метилакрилатом и смесевой композиции ХТЗ с ПМА показало, что полисахарид практически не влияет на синтетический компонент, тогда как ПМА изменяет температуры релаксационных переходов хитозана. В БСХТЗ-МА блоки МА понижают температуру  $\beta$ -перехода и повышают температуру стеклования упорядоченных микрообластей ХТЗ. В смеси ПМА блокирует колебания пиранозных колец ХТЗ и, таким образом, подавляет  $\beta$ -переход последнего.

Проведенные методом ДТА исследования показали, что наблюдается изменение физико-химических свойств БСХТЗ с МА при воздействии на него *Aspergillus terreus*. При этом микромицеты перерабатывают в первую очередь хитозан, т.к. именно температуры его релаксационных переходов изменяются в наибольшей степени. Воздействие *Aspergillus terreus* проявляется также в появлении нового релаксационного перехода при  $t < 0^\circ\text{C}$ . Следует также отметить, что воздействие микромицетов на БСХТЗ и МА приводит к более существенному изменению его физико-химических свойств больше при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов), т.к. в этом случае в сополимер проникают и гифы грибов и продукты их жизнедеятельности. Важным показателем воздействия микромицетов именно на ХТЗ является исчезновение на термограммах экзотермических пиков его деструкции и появление на них эндотермических пиков разложения ПМА. Понижение на  $60-65^\circ\text{C}$  температуры второго эндотермического пика разложения ПМА после воздействия *Aspergillus terreus* на блок-сополимер позволяет предположить, что ПМА также подвержен биодеструкции.

В результате проведенных исследований физико-химических свойств ПСХТЗ-МА до и после воздействия *Penicillium cyclopium* получено, что на их термограммах проявляются два температурных интервала расстеклования ПМА. Одна температура стеклования ( $14.5^\circ\text{C}$ ) соответствует гомополимеру ПМА, образующемуся в результате сополимеризации ХТЗ и МА параллельно с сополимером. Вторая ( $26.5^\circ\text{C}$ ) – соответствует привитым участкам ПМА в БСХТЗ-МА.

У ПСХТЗ-МА не проявился  $\beta$ -переход и понизилась температура стеклования аморфных микрообластей ХТЗ ( $t_{cl}$ ). Это связано, по-видимому, с влиянием привитых боковых цепей ПМА, которые ограничивают колебания пиранозных колец ХТЗ вокруг глюкозидной связи и ослабляют межмолекулярные связи в аморфных микрообластях полисахарида.

Наблюдается необычное повышение  $t_{cl}$  ХТЗ после воздействия микромицетов на  $5.5$  и  $8^\circ\text{C}$  в случае расположения сополимера под агарилизованной средой и на газоне, соответственно. Вероятно, при биодеградации происходит сшивка макромолекул в аморфных микрообластях сополимера.

Влияние микромицетов проявляется также в изменении картины термической деструкции ПСХТЗ-МА. Во-первых, исчезает эндотермический эффект, относящийся к ХТЗ, при  $t_{dep}=269^\circ\text{C}$ , предшествующий экзотермическому разложению полисахаридной части ( $t_{dest1}$ ) привитого сополимера. Кроме того  $t_{dest1}$  снижается под действием *Penicillium cyclopium*, причем в большей степени в случае расположения пленки сополимера под агарилизованной средой. После воздействия микромицетов  $t_{dest3}$  (ПМА) понижается по сравнению с исходным сополимером. На  $7^\circ\text{C}$  в случае расположения его под агарилизованной средой и на  $19^\circ\text{C}$  – на газоне. Т.е. при опосредованном воздействии продуктов жизнедеятельности *Penicillium cyclopium* (под агарилизованной средой) они более интенсивно разлагают хитозановую часть привитого сополимера, а при прямом воздействии микромицетов (эксперимент на газоне грибов) биодеструктирует его синтетическая часть.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за финансовую поддержку Министерство образования и науки РФ в рамках Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2011 годы)», (проект рег. №2.1.2/1056) и Фонд содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере в рамках программы У.М.Н.И.К. (проект № 14186, договор № 136-У от 30.06.2011).

## REFERENCES

- Биоповреждения больничных зданий и их влияние на здоровье человека. (2008) Ред. А.П. Щербо, В.Б. Антонова. С.-Пб., Изд-во С.-Пб., Мед. акад. послевуз. Образов, 232 с.
- Васнев В.А. (1997) Биоразлагаемые полимеры Высокомолек. соедин. том Б39, №12, с. 2073 – 2086.
- ГОСТ 9.049-91. ЕСЗКС. (1995) Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов, М., Изд-во стандартов, 14 с.
- Груздева А.Е., В.Ф. Урьящ, Н.В. Карякин, Н.Ю. Кокурина и Н.В. Гришатова, (2000) Теплоемкость и физико-химический анализ агара и агарозы Вестник Нижегор. ун-та им. Н.И. Лобачевского. Серия химия, Н. Новгород, Изд-во ННГУ № 1. с. 139 – 145.
- Дол М. (1962) Калориметрическое изучение состояний и переходов в твердых полимерах В кн. Химия и технология полимеров. Сб. переводов из иностр. периодич. литературы. Ред. З.А. Роговина, М., Изд-во Иностр. литерат. № 1, с. 3 – 49.
- Заботин К.П., Г.В. Кошелева, (1964) Молекулярный вес и свойства латексного полиметилакрилата Тр. по химии и хим. технол. Межвуз.сб., Горький, Изд-во Горьк. гос. ун-та, выпуск 3, с. 509 – 514.
- Лебедев Б.В. (1967) Термодинамика мономеров и полимеров винилового ряда Дис. ... канд. хим. наук, Горький, 226 с.
- Легонькова О.А., Л.А. Сухарева, (2004) Тысяча и один полимер от биостойких до биоразлагаемых, М., Изд-во РадиоСофт, 272 с.
- Липатов Ю.С., А.Б. Нестеров и Т.М. Гриценко, Р.А. Веселовский, (1971) Справочник по химии полимеров, Киев, Изд-во Наукова думка, 218 с.
- Мадорский С. (1967) Термическое разложение органических полимеров, М., Мир, 328 с.
- Плиско Е.А., Л.А. Нудьга и С.Н. Данилов, (1977) Хитин и его химические превращения Успехи химии том 46, № 8, с. 1470 – 1487.
- Погодина Н.В., Г.М. Павлов, С.В. Бушин, А.Б. Мельников, Е.Б. Лысенко, Л.А. Нудьга, В.Н. Маршева, Г.Н. Марченко и В.Н. Цветков, (1986) Конформационные характеристики молекул хитозана по данным диффузионно-седиментационного анализа и вискозиметрии Высокомолек. соедин. том А28, № 2, с.232 – 239.
- Пономарева В.Т., Н.Н. Лихачева и З.А. Ткачик, (2002) Использование пластмассовых отходов за рубежом Пластические массы №5, с. 44 – 48.
- Серенсон У., Т. Кемпбел, (1963) Препартивные методы химии полимеров, М., Изд-во Иностр. литерат., 399 с.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Смирнов В.Ф., А.Е. Мочалова, И.В. Бельшева, А.В. Маркин, М.А. Батенькин и Л.А. Смирнова, (2009) Получение биодеградируемых материалов на основе блок- и привитых сополимеров хитозана и метилакрилата Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Изд-во ННГУ № 5, с. 95 – 102.

Соломатов В.И., В.Т. Ерофеев, В.Ф. Смирнов, А.С. Семичева и Е.А. Морозов, (2001) Биологическое сопротивление материалов, Саранск, Изд-во Мордовского ун-та, 195 с.

Урьяш В.Ф. (2002) Термодинамика хитина и хитозана, В кн. Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение, Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова, М., Наука, с. 119 – 129.

Урьяш В.Ф. (2005) Химическая термодинамика биологически активных веществ и процессов с их участием Дис. ... докт. химич. наук, Н.Новгород, 390 с.

Урьяш В.Ф., А.Е. Груздева, Н.Ю. Кокурина, Н.В. Гришатова и В.Н. Ларина, (2004) Термодинамические характеристики амилозы, амилопектина и крахмала Журн. физ. химии том 78, № 5, с. 796 – 804.

Урьяш В.Ф., А.Е. Груздева, Н.Ю. Кокурина, Н.В. Гришатова и В.Н. Ларина (2005) Термодинамические характеристики пектина различной степени этерификации в области 6-330 К Журн. физ. химии том 79, №8, с. 1383 – 1389.

Урьяш В.Ф., Н.В. Карякин и А.Е. Груздева, (2001) Оптимизация процесса получения биологически активных веществ на основании калориметрических данных Перспективные материалы № 6, с. 61 – 69.

Урьяш В.Ф., Н.Ю. Кокурина, В.Н. Ларина, В.П. Варламов, А.В. Ильина, Н.В. Гришатова и А.Е. Груздева, (2007) Влияние кислотного гидролиза на теплоемкость и физические переходы хитина и хитозана Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, Н.Новгород, Изд-во ННГУ № 3, с. 98 – 104.

Урьяш В.Ф., Н.Ю. Кокурина, В.А. Маслова, В.Н. Ларина и И.Н. Иосилевич, (1998) Калориметрическое исследование хитина из грибов и его смесей с водой Вестник Нижегородского ун-та им. Н.И. Лобачевского, Серия химия, Н. Новгород, Изд-во ННГУ, выпуск 1, с. 165 – 170.

Урьяш В.Ф., В.Н. Ларина, Н.Ю. Кокурина и Н.В. Новоселова, (2010) Термохимические характеристики целлюлозы и ее смесей с водой Журн. физ. химии том 84, № 6, с. 1023 – 1029.

Урьяш В.Ф., В.А. Маслова и Н.Ю. Кокурина, (1996) Низкотемпературная теплоемкость нативного и денатурированного иммуноглобулина Журн. физич. химии том 70, № 10, с. 1899 – 1902.

Урьяш В.Ф., В.А. Маслова, И.Б. Рабинович, Э.В. Молодовская и Э.Л. Каныгина, (1991) Теплоемкость и физико-химический анализ альбумина и плазминогена Журн. прикл. химии том 64, № 7, с. 1498 – 1503.

Урьяш В.Ф., В.А. Маслова и В.А. Чижикова, (1994) Термический анализ агара и его смесей с водой - полимерного носителя лекарственных препаратов Биосовместимость том 2, № 2, с. 77 – 84.

Урьяш В.Ф., А.Н. Мочалов и В.А. Покровский, (1978) Установка для дифференциального термического анализа Термодинамика органич. соедин., Межвуз. сб., Горький, Изд-во Горьк. гос. ун-та выпуск 7, с. 88 – 92.

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Химическая энциклопедия, (1992) Ред. И. Л. Кнуниэнца, М., Изд-во Большая Рос. энциклопед. том 3, 639 с.

Цветкова Л.Я., Н.В. Новоселова, В.П. Голицин, А.В. Иванов, Т.Б. Хлюстова и В.Ф. Урьяш, (1993) Термодинамические характеристики хитина и хитозана Журн. химич. термодинамики и термохимии том 2, № 1, с. 88 – 93.

Uryash V.F., I.B. Rabinovich, A.N. Mochalov and T.B. Khlyustova, (1985) Thermal and calorimetric analysis of cellulose, its derivatives and mixtures with plasticizers Thermochim. Acta vol. 93, pp. 409 – 412.

Uryash V.F., A.V. Uryash, A.E. Gruzdeva, N.Yu. Kokurina, V.N. Larina, L.A. Faminskaya and I.N. Kalashnikov, (2010) Physical-chemical properties of natural polymers – potential carriers and delivery systems of biologically active substances for human applications, In. Physical Organic Chemistry: New Developments, Ed. Karl T. Burley, NY, Nova Science Publishers, Inc., pp. 183-265.

## MODELLING OF EXTRUSION-TYPE SQUEEZE OF OIL CROPS WITH HYDRAULIC CONDUCTIVITY DEPENDENT ON OIL CONCENTRATION AND PRESSURE LEVEL

Ilya A. Petrov

Institute of Continuum Media Mechanics, Russian Academy of Sciences,  
Academika Koraleva 1, Perm 614013, Russia

### Abstract

*In this paper a model of extrusion type squeeze is suggested. Processed material is considered as deformable two components mixture. The main feature of the model is usage of non linear Darsi law with hydraulic conductivity dependent on pressure level and on oil concentration value. The results of rape squeeze modeling with estimated efficiency are presented.*

**Key words:** extrusion-type squeeze, squeeze modelling, screw extrusion, rape

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из методов получения масла из масличных культур является шнек прессовый отжим. Несмотря на свою распространенность, особенно в области переработки растительного сырья с относительно высоким содержанием масла, возможности этого метода полностью не оценены. Эффективное использование любой технологии подразумевает наличие адекватной модели процесса лежащего в ее основе. Большая часть существующих моделей опирается на экспериментальные данные, полученные на конкретных установках для отжима. Преимуществом этих моделей является то, что полученные на их основании результаты в определенных границах обладают хорошей достоверностью, главный же их недостаток в отсутствии общности, которая позволяет всесторонне исследовать процесс, определяя оптимальные по некоторому критерию технологические параметры. Особенность предлагаемой модели состоит в том, что экструзионный отжим рассматривается как совокупность двух процессов: процесса течения жидкости в канале шнека и процесса фильтрации масла подчиняющегося закону Дарси. Использование данного подхода представляет ряд трудностей, основными из которых являются сложность описания материала и сложность модельных уравнений, в частности уравнений Навье-Стокса. В результате в рамках модели, жидкость рассматривается как вязкая несжимаемая смесь, а течение в канале считается одномерным. Несмотря на вносимые неточности, принятые упрощения позволяют качественно определить направленность и степень влияния технологических параметров процесса на его эффективность.

### 2. МОДЕЛЬ ШНЕК-ПРЕССОВОГО ОТЖИМА

Представим отжим как совокупность двух процессов: процесса течения вязкой несжимаемой жидкости в шнеке, и процесса фильтрации масла. Примем следующие допущения: жидкость состоит из масла и клетчатки, обе компоненты несжимаемы, их физические свойства известны. В проекции на ось шнека поля скоростей компонент совпадают, таким образом, течение смеси, можно рассматривать как течение одной несжимаемой жидкости. Распределение концентрации масла по высоте канала шнека однородно. Поверхность цилиндра экструдера проницаема для

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

масла и непроницаема для клетчатки. Течение жидкости в шнеке рассмотрим в обращенном движении, т.е. будем считать, что шнек неподвижен, а корпус вращается с постоянной угловой скоростью. Такой подход позволяет упростить модель и вывести из расчетов врачающее движение жидкости вместе со шнеком, не приводящее к переносу массы и тепла вдоль его оси. Развернув шнек на плоскость, получим прямой канал с подвижной верхней стенкой. Течение в канале шнека можно рассматривать как суперпозицию ненапорного течения, вызванного движением верхней стенки канала, и противоположного ему напорного течения, обусловленного наличием противодавления со стороны головки [1]. Введем обозначения:  $x$  - координата по оси  $ox$  развернутого на плоскость канала;  $Q(x)$  - секундный объемный расход смеси через поперечник канала перпендикулярный оси  $ox$  и пересекающий ее в точке с координатой  $x$ ;  $Q_k(x)$  - расход ненапорного течения;  $Q_p(x)$  - расход напорного течения;  $P(x)$  - давление, усредненное по поперечному сечению канала. Величина расхода ненапорного течения равна

$$Q_k(x) = \frac{uhb}{3}, \quad (1)$$

где  $u$  - проекция скорости стенки на продольную ось развернутого канала;  $h$  - глубина канала;  $b$  - ширина канала. Расход напорного течения определяется градиентом давления в канале и связан с ним приближенной формулой гидравлики [2]

$$Q_p(x) = \frac{3}{40\mu(x)} \frac{h^3 b^3}{h^2 + b^2} \frac{dP(x)}{dx}, \quad (2)$$

где  $\mu(x)$  - динамическая вязкость смеси. Учитывая, что расход смеси равен разности расходов ненапорного и напорного течений получим

$$\frac{dP(x)}{dx} = \frac{40}{9} \mu(x) u \frac{h^2 + b^2}{h^2 b^2} - \frac{40}{3} \mu(x) \frac{h^2 + b^2}{h^3 b^3} Q(x). \quad (3)$$

Выделим в канале элемент малой длины  $\delta$  и запишем для него уравнение баланса тепла. Ограничивающие элемент сечения перпендикулярны оси  $ox$  и пересекают ее в точках с координатами  $x_1 = x - \frac{\delta}{2}$  и  $x_2 = x + \frac{\delta}{2}$ . Разница величин тепловых потоков через указанные сечения

$$\rho(x_2)\lambda(x_2)Q(x_2)T(x_2) - \rho(x_1)\lambda(x_1)Q(x_1)T(x_1) \approx \frac{d[\rho(x)\lambda(x)Q(x)T(x)]}{dx} \delta, \quad (4)$$

обусловлена диссипативным выделением тепла с мощностью  $E_d(x)$ , теплообменом со стенкой с мощностью  $E_w(x)$ , и утечкой тепла с мощностью  $E_l(x)$ . В выражении (4)  $\rho(x)$ - плотность смеси;  $\lambda(x)$ - теплоемкость смеси. Упомянутые выше мощности равны

$$E_d(x) = \left[ \frac{h^3}{12\mu(x)} \left( \frac{dP(x)}{dx} \right)^2 + \frac{\mu(x)u^2}{h} \right] b\delta, \quad (5)$$

$$E_w(x) = \alpha [T_w(x) - T(x)] b\delta, \quad (6)$$

$$E_l(x) = -\rho_f \lambda_f T(x) q(x) \delta, \quad (7)$$

где  $T(x)$ - температура смеси, усредненная по сечению канала;  $T_w(x)$ - температура на верхней стенке канала;  $\alpha$ - коэффициент теплопередачи;  $\rho_f$ - плотность масла;  $\lambda_f$ - теплоемкость масла;  $q(x)$ - объемная интенсивность отжима. Приравнивая правую часть (4) сумме (5)-(7) и сокращая на  $\delta$ , получим уравнение баланса тепла в канале

$$\frac{d[\rho(x)\lambda(x)Q(x)T(x)]}{dx} = \frac{h^3 b}{12\mu(x)} \left( \frac{dP(x)}{dx} \right)^2 + \frac{\mu(x)u^2 b}{h} + \alpha(T_w(x) - T(x))b - \rho_f \lambda_f T(x) q(x). \quad (8)$$

Введем величины секундных объемных расходов компонент смеси:  $Q_f(x)$ - расход масла;  $Q_h$ - расход клетчатки постоянный по длине канала. Так как в проекции на ось развернутого канала поля скоростей компонент приняты одинаковыми, то справедливы выражения

$$Q(x) = Q_h + Q_f(x), \quad (9)$$

$$c_v(x) = \frac{Q_f(x)}{Q(x)}, \quad (10)$$

$$c_m(x) = \frac{\rho_f Q_f(x)}{\rho_f Q_f(x) + \rho_h Q_h}, \quad (11)$$

$$\rho(x) = \frac{\rho_h Q_h + \rho_f Q_f(x)}{Q(x)}, \quad (12)$$

$$\lambda(x) = \frac{\lambda_h \rho_h Q_h + \lambda_f \rho_f Q_f(x)}{\rho(x) Q(x)}, \quad (13)$$

где  $c_v(x)$  - объемная концентрация масла;  $c_m(x)$  - массовая концентрация масла;  $\rho_h$  - плотность клетчатки;  $\lambda_h$  - теплоемкость клетчатки. Рассмотрим отжим масла как процесс фильтрации жидкости через пористую среду, для которого справедлив закон Дарси

$$I = \frac{k_f}{\mu} \frac{\Delta P}{L}, \quad (14)$$

где  $I$  - скорость фильтрации;  $k_f$  - коэффициент проницаемости пористой среды;  $\mu$  - динамическая вязкость фильтруемой жидкости;  $\Delta P$  - перепад давления в массиве пористой среды длиной  $L$ . Определим перепад давления как среднее давление в канале, отнесенное к его глубине. Умножив скорость фильтрации на ширину канала получим величину интенсивности вытекания масла, определяющую изменение расхода масла, а, следовательно, и расхода смеси по длине канала

$$q(x) = \frac{k_f(x)}{\mu_f(x)} \frac{P(x)}{h} b, \quad (15)$$

$$\frac{dQ_f(x)}{dx} = q(x), \quad (16)$$

$$\frac{dQ(x)}{dx} = q(x), \quad (17)$$

где  $\mu_f(x)$  - динамическая вязкость масла. Выражения (3),(8),(11)-(13),(15)-(17) образуют систему модельных уравнений с граничными условиями  $Q(0) = Q_0; P(0) = P_0; T(0) = T_0$ , которая может быть дополнена уравнениями для вязкостей масла и смеси, а также для коэффициента проницаемости среды. Для оценки эффективности отжима введем величины:  $M(x)$  - часовой массовый выход масла с участка канала шнека длиной  $x$ ;  $E_\Sigma(x)$  - суммарная энергия, расходуемая за час работы в участке канала шнека длиной  $x$ ,  $E_\eta(x)$  - удельная энергия, т.е. количество энергии расходуемой на получение килограмма масла с участка канала шнека длиной  $x$ . Введенные показатели будем называть выходными параметрами процесса и рассчитывать по формулам

$$M(x) = 3600 \rho_f \int_0^x q(x) dx, \quad (18)$$

$$E_\Sigma(x) = 3600 \left( \int_0^x Q(x) dP(x) + \int_0^x \rho_f c_f q(x) T(x) dx + \left| \int_0^x \alpha (T_w(x) - T(x)) dx \right| \right) +$$

$$+ \rho(x)c(x)T(x)Q(x) - \rho(0)c(0)T(0)Q(0)), \quad (19)$$

$$E_\eta(x) = \frac{E_\Sigma(x)}{M(x)}. \quad (20)$$

### 3. МОДЕЛИРОВАНИЕ ОТЖИМА РАПСА

Проведено моделирование процесса шнек-прессового отжима рапса. При моделировании использована экспериментально полученная зависимость коэффициента проницаемости от массовой концентрации масла и давления:

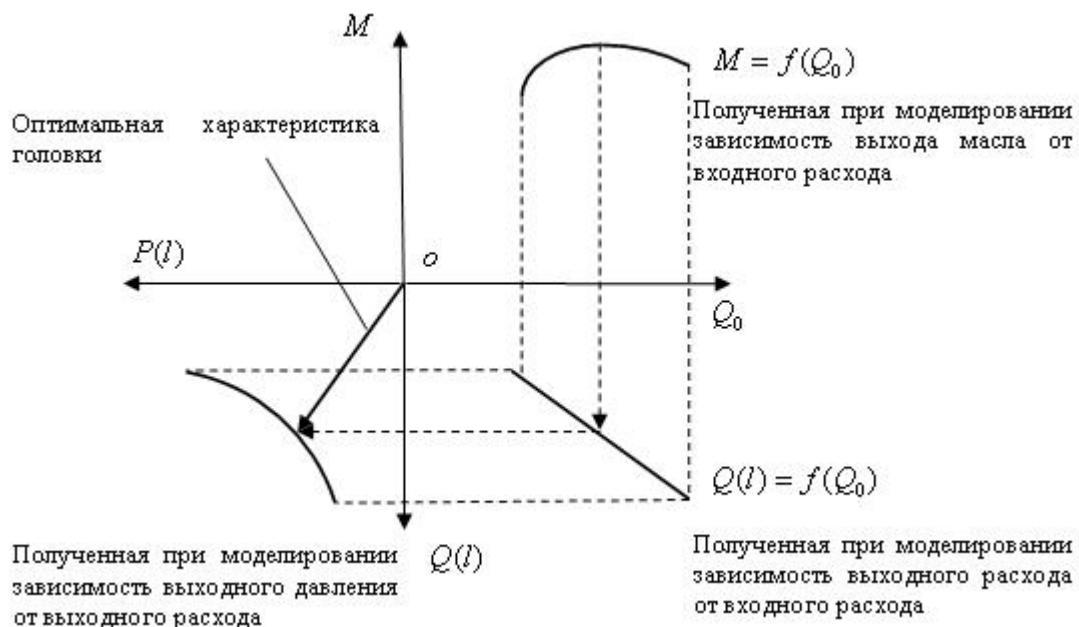
$$k_f(x) = 2 \cdot 10^{-14} e^{a_2 p^2(x) + a_1 p(x) + a_0 + c_m(x)[b_2 p^2(x) + b_1 p(x) + b_0]}. \quad (21)$$

Было принято, что вязкость смеси зависит от температуры и скорости сдвига. Скорость сдвига задается частотой вращения шнека, его диаметром и глубиной нарезки канала. Вязкость масла зависит от температуры по степенному закону. Принятые характеристики материала подробно описаны в статье [3]. На конкретной установке режим отжима регулируется распределением температуры цилиндра, гидродинамическим сопротивлением головки и угловой скоростью вращения шнека. При решении модельных уравнений теплообмен со стенкой не учитывался, таким образом, возможность управления режимом отжима через распределение температуры по зонам цилиндра не рассматривалась. Для определения возможности управления выходными параметрами процесса посредством регулирования гидродинамического сопротивления головки проведено численное решение системы при граничном условии  $Q_0$  изменяющемся от 0 до  $Q_k$ . Величина расхода смеси  $Q_0$  на входе шнека однозначно определяет давление  $P(l)$  и расход смеси  $Q(l)$  на его выходе. Изменяя величину  $Q_0$  от 0 до  $Q_k$  можно определить зависимость давления на выходе шнека от выходного расхода и построить соответствующую напорно-расходную характеристику. Гидродинамическое сопротивление головки должно выбираться таким образом, чтобы ее напорно-расходная характеристика пересекала соответствующую характеристику шнека в требуемой точке, выбор которой осуществляется по принятому критерию оптимальности процесса. На рисунке 1 приведен пример выбора сопротивления головки удовлетворяющего критерию максимального выхода масла.

Для определения зависимости выходных параметров процесса от частоты вращения шнека моделирование проведено для значений скорости сдвига в 5, 15, 25, 35 1/с. Кроме того, расчеты проводились для трех шнеков с различными геометрическими параметрами, которые приведены в таблице 1

Диаметр, мм	Шаг, мм	Глубина, мм	Реборда, мм	Длина шнека, мм	Длина зоны отжима, мм
45	45	10	5	1000	500
60	60	13	5	1000	500
75	75	16	5	1000	500

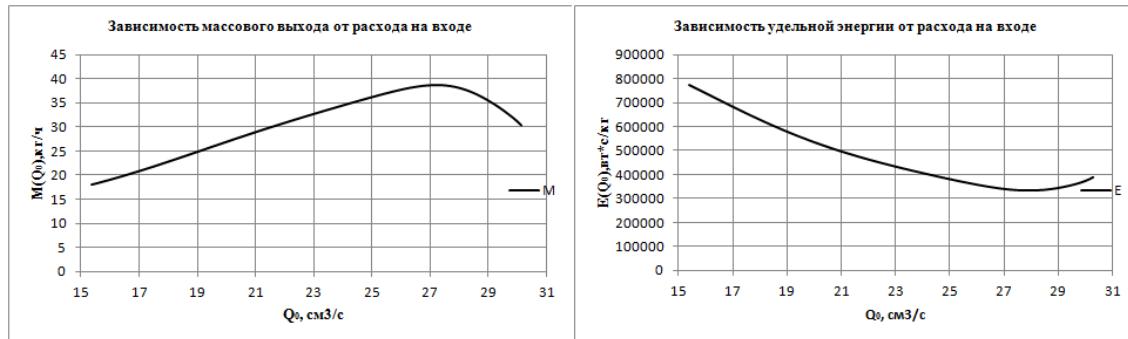
**Таблица 1.** Геометрические параметры шнеков принятых в моделировании.



**Рис. 1.** Пример выбора гидродинамического сопротивления головки отвечающего критерию максимального выхода масла.

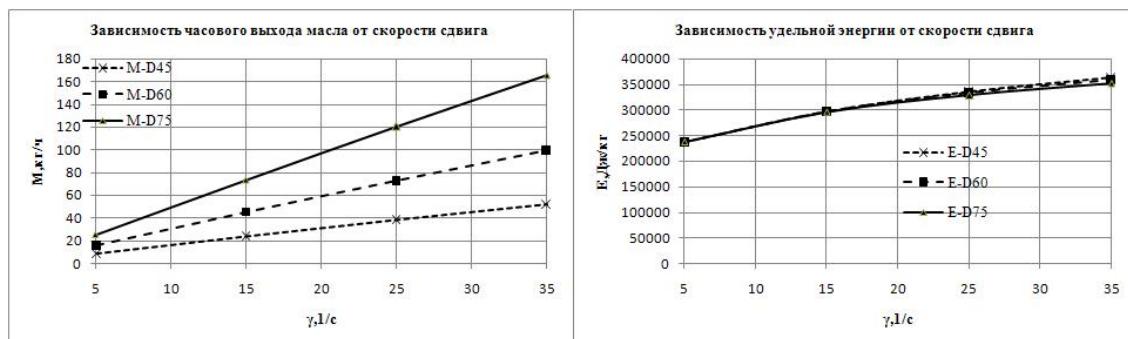
#### 4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Моделирование процесса при различных значениях  $Q_0$  на разных скоростях сдвига показало, что для всех рассматриваемых шнеков, вне зависимости от скорости сдвига, величина входного секундного объемного расхода соответствующая наибольшему часовому выходу масла и наименьшей удельной энергии лежит в диапазоне от 88% до 92% расхода ненапорного течения. Данная закономерность обусловлена зависимостью коэффициента проницаемости рапса от концентрации и уровня давления. В процессе отжима функция распределения концентрации масла по длине шнека имеет убывающий характер, как следствие уменьшается и величина коэффициента проницаемости, определяющая интенсивность отжима. При больших расходах смеси изменение концентрации происходит медленнее, что дает выигрыш в количестве отжатого масла, при этом величина остаточной концентрации масла на выходе из зеерной камеры больше по сравнению с отжимом на меньших расходах. На расходах, больших 94% расхода ненапорного течения происходит резкое уменьшение интенсивности отжима ввиду недостаточного уровня давления. Для рассматривавшихся шнеков на всех принятых скоростях сдвига, величина давления в начале зеерной камеры, соответствующая максимальному часовому выходу масла, лежит в диапазоне от 60 до 70 атмосфер. Для примера на рисунке 2 приведены графики зависимостей часовового массового выхода и удельной энергии от расхода на входе для шнека диаметром 45 мм и скорости сдвига 25 1/с. Графики построены для расходов от 0.5 до 0.99 расхода ненапорного течения.



**Рис. 2.** Графики зависимости часового выхода масла и удельной энергии от расхода смеси на входе для шнека диаметром 45мм на скорости сдвига 25 1/с.

Анализ величины остаточной концентрации показал, что с уменьшением объемного расхода на входе она убывает и достигает некоторого минимума. При дальнейшем уменьшении расхода остаточная концентрация возрастает, что обусловлено уменьшением коэффициента проницаемости из-за большого уровня давления. Так при давлении в 200 атмосфер величина коэффициента проницаемости в 10 раз меньше, чем при давлении в 60 атмосфер. Для шнека диаметром 60 мм минимальное значение остаточной концентрации составило 16% - на скорости сдвига 5 1/с, 20% - на скорости сдвига 15 1/с, 23% - на скорости сдвига 25 1/с и 26% - для скорости сдвига 35 1/с, при расходах соответственно в 40%, 55%, 65%, 80% расхода ненапороного течения. Рассмотрим зависимость выходных параметров процесса от скорости сдвига и диаметра шнека. На рисунке 3 приведены графики зависимостей часового массового выхода масла (слева) и удельной энергии (справа) от скорости сдвига для принятых в моделировании шнеков.



**Рис. 3.** Графики зависимости часового выхода масла и удельной энергии от скорости сдвига.

Для всех шнеков с увеличением скорости сдвига величина часового массового выхода увеличивается вследствие возрастания объемного расхода смеси. В данном случае справедливы те же рассуждения, которые были приведены при рассмотрении результатов моделирования для различных величин входного расхода  $Q_0$ . Так как высота и ширина канала шнека пропорциональны его диаметру, то при одинаковой скорости сдвига производительность

шнеков с большим диаметром выше. Зависимость удельной энергии от скорости сдвига одинакова для рассмотренных шнеков, следовательно, при выборе шнека исходя из критерия максимума массового выхода и при заданной энергоемкости предпочтение следует отдать шнеку с большим диаметром.

## 5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель шнек-прессового отжима на основе связанных задач течения в шнеке несжимаемой жидкости и фильтрации жидкости сквозь пористую среду, подчиняющейся закону Дарси. Представлены результаты моделирования процесса отжима для рапса с использованием экспериментально полученной функциональной зависимости коэффициента проницаемости от концентрации масла и уровня давления. Моделирование показало, что основным фактором, определяющим часовой массовый выход масла является скорость уменьшения концентрации масла по длине шнека, определяемая секундным объемным расходом смеси на входе шнека. Таким образом, регулирование расхода смеси за счет изменения гидродинамического сопротивления головки или скорости вращения шнека позволяет управлять выходными параметрами процесса. В статье рассмотрены два режима: первый отвечает максимальному часовому выходу масла, второй максимально полному отжиму масла, т.е. максимально «сухому» жмыху на выходе. Определено, что для принятых в моделировании шнеков давление в начале зеерной камеры, отвечающее максимальному часовому выходу масла и минимальному значению удельной энергии лежит в диапазоне от 60 до 70 атмосфер. Величина часового массового выхода масла пропорциональна скорости сдвига и больше у шнеков с большим диаметром. Энергия, расходуемая на отжим килограмма масла, возрастает с увеличением скорости сдвига и одинакова для шнеков с различными диаметрами. Оптимальным, с точки зрения минимизации остаточной концентрации масла, является режим соответствующий скорости сдвига 5 1/с и входному расходу в 0.4 расхода ненапорного течения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Янков В. И., Боярченко В. И., Первадчук В. П. , 2005. Переработка волокнообразующих полимеров. Том II. Течение полимеров в шнековых насосах. НИЦ "Регулярная и хаотическая динамика", Москва-Ижевск.
2. Н.С. Ачеркан, 1960. Справочник машиностроителя в шести томах. Том II. Государственное научно-техническое издательство машиностроительной литературы, Москва.
3. Е. В. Славнов, И. А. Петров, С. Д. Анферов, 2011. Изменение вязкости экструдата рапса в процессе отжима масла (влияние давления). Аграрный вестник Урала, 89, №10, с. 16-18.

## ГАЗОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ИЗ БЕНЗОЛА

Досумов.К\*. [Умбеткалиев А.К.] Ергазиева Г.Е.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби «Центр физико химических методов  
исследования и анализа»\*

Институт органического катализа и электрохимии, г.Алматы, Казахстан,  
[ergazieva\\_g@mail.ru](mailto:ergazieva_g@mail.ru), [dossumov50@mail.ru](mailto:dossumov50@mail.ru)

### Резюме

*Газофазным катализитическим методом исследовано окисление бензола до малеинового ангидрида на модифицированных ванадийсодержащих катализаторах, нанесенных на диоксид титана анатазной структуры. Катализаторы изучены методами – электронной микроскопии (ЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определены природа активных центров и кислотные характеристики катализаторов. Найдены оптимальные условия ( $W=15000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $C_{\text{бенз}}=24,9 \text{ г/м}^3$  и  $T_p=643\text{K}$ ) проведения газофазного метода окисления бензола в малеиновый ангидрид с выходом 73% при конверсии бензола 94% с селективностью 77,6%.*

**Ключевые слова:** бензол, окисление, малеиновый ангидрид, ванадийсодержащий катализатор

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Парциальное окисление углеводородов является основным способом получения промышленно важных кислородсодержащих продуктов, таких как органические кислоты и их ангидриды, оксиды олефинов и др. Примером таких реакций может служить парциальное окисление бензола до малеинового ангидрида [1]. Исследования данного процесса ведется уже давно, но интерес к нему не ослаб и работы в этой области катализа сохраняют свою актуальность. Благодаря наличию двойной связи малеиновый ангидрид обладает повышенной реакционной способностью, легко вступает в реакции присоединения, поликонденсации, что делает его важным продуктам в различных процессах органической химии [2].

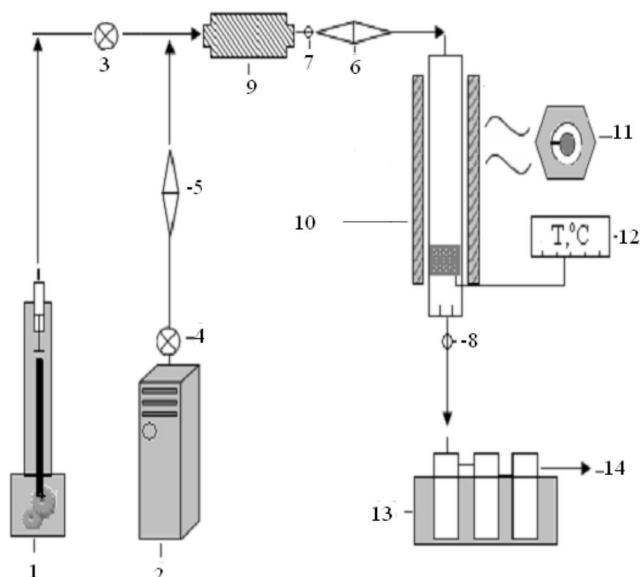
Малеиновый ангидрид (МА) применяется практически во всех отраслях промышленной химии. Основной областью потребления малеинового ангидрида является производство полимерных материалов. Из них в первую очередь следует указать на ненасыщенные полиэфиры и получаемые на их основе армированные пластики, ценность армированных пластиков заключается в их дешевизне и простоте изготовления из них пластиковых изделий. По механическим свойствам армированные пластики конкурируют с металлом и успешно заменяют их в качестве конструкционных материалов. Также, важным преимуществом армированных пластиков является высокая коррозионная стойкость по сравнению с металлом.

Окисление бензола проводится при 623 – 723К на неподвижном ванадий-молибденовом катализаторе с временем контакта 0,4-0,95 с<sup>-1</sup>. Концентрация бензола в воздухе составляет около 1,4 об.%. Бензол окисляется практически полностью с выходом малеинового ангидрида до ~68% [3].

В течение последних 15 лет были разработаны в опытно-промышленном масштабе процессы получения малеинового ангидрида окислением фурфурола, бутиленовой фракции, полученной после первой стадии дегидрирования бутана, а также пипериленовой фракции, являющейся побочным продуктом процесса производства изопрена дегидрированием изопентана. По сравнению с окислением бензола, эти процессы менее селективные, при этом образуется большое количество побочных продуктов [4, 5].

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследован катализитический метод парциального окисления бензола кислородом воздуха на проточной установке. Схема проточной установки представлена на рисунке 1. Для исследования активности синтезированных катализаторов в определенную зону реактора загружается порция катализатора в количестве 4 мл насыпного объема. Для равномерного распределения сырья по поверхности катализатора свободные верхняя и нижняя части реактора заполняются частицами кварца.



**Обозначения:** 1-дозатор подачи бензола; 2- компрессор воздуха; 3,4- краны; 5,6- реометры; 7,8- пробоотборники; 9- смеситель; 10- реактор с электрообогревом; 11- регулятор температуры; 12-прибор измерения температуры;13- барботеры;14- выброс газов.

**Рис. 1.** Схема проточной установки парциального окисления бензола.

После загрузки катализатора производится тщательная проверка герметичности установки. При проведении исследований бензол подается из дозатора (1) в смеситель (9). Окислитель-кислород воздуха поступает также в смеситель из компрессора воздуха (2). Смесь бензола и воздуха подается в реактор (длина=42 см, диаметр=1,8 см) с электрическим обогревом (10). Сырье, проходя через слой испытуемого катализатора, подвергается переработке, и в виде парогазовой смеси продуктов реакции поступает в барботеры (13) и охлаждается. Продукты реакции анализировались хроматографическим методом. Температура измерялась до и после

катализатора с помощью хромель-алюминевых термопар, одна из которых размещалась непосредственно в слое катализатора, в кармашке реактора. Точность поддержания температуры составляла  $\pm 5\text{K}$ . Регулировка температуры реактора осуществлялась прибором КСП-3 (11). Отбор проб проводился до и после катализатора. Процесс превращения бензола изучали в интервале температур 523-723К, при варьировании объемной скорости 3500-20000 ч<sup>-1</sup>. Регенерация отработанного катализатора проводилась в токе воздуха при 683К (60 минут). На одной навеске катализатора проводили серию опытов, а затем проводились опыты на воспроизводимость. Анализ бензола, малеинового ангидрида, малеиновой кислоты, хиона, фенола проводился на хроматографе Кристалл-2000М с пламенно-ионизационным детектором в колонке длинной 50 м, диаметр колонки 0,20 мм, заполненной сорбентом DB-1 № 128-1052.

Газофазное окисление бензола изучено на модифицированных ванадий содержащих катализаторах. Катализаторы получены методом смешивания носителя и активной фазы по влагоемкости. Одно-, двух-, трехкомпонентные оксидные V-, V-Mo/TiO<sub>2</sub> катализаторы готовились путем смешивания растворов метаванадата аммония, метаванадата и парамолибдата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана с последующей сушкой при 383К и прокаливанием при 673К в течении 6 часов. Фосфорсодержащие катализаторы готовились путем добавления ортофосфорной кислоты в раствор солей ванадия и молибдена смешением их с порошкообразным TiO<sub>2</sub>.

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления взаимосвязи структуры и состояния активных центров модифицированных ванадиевых катализаторов с их активностью и селективностью в процессе парциального окисления бензола было проведено систематическое исследование физико-химических характеристик с применением комплекса современных методов.

В окислительных процессах немаловажную роль играет поверхность носителей и катализаторов [6, 7].

Полученные данные показывают (таблица 1), что удельной поверхность TiO<sub>2</sub> без добавок равна 6,52 м<sup>2</sup>/г. Сравнение активности катализаторов в реакции окисления бензола до малеинового ангидрида с их удельной поверхностью показали, что активность катализаторов не зависит от величины поверхности [8].

Таблица 1. Характеристика использованных носителей и катализаторов.

Носители и катализаторы	S, м <sup>2</sup> /г
1 TiO <sub>2</sub> (анатаз)	6,52
2 20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	7,1
3 20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	7,9
4 20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> -2%Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	6,7
5 20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> -2%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	9,6

Вероятнее всего, активность в большей степени определяется природой модифицирующих добавок, структурой и состоянием активных центров. Для выявления этого катализаторы были исследованы физико-химическими методами: ЭМ, ЭПР и ИКС.

Методом электронной микроскопии исследовано влияние модифицирующих добавок (оксидов Mo, Sb и P) в составе ванадий содержащих катализаторов на степень взаимодействия компонентов катализатора между собой. Катализатор 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> исследовали методом съемки на просвет в супензионном препарате с применением микродифракции.

Исследование 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора показало, что ванадий находится в виде оксидов V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Shcherbinaite, syn.( JCPDS, 9-385) и V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Korelianite, syn. (JCPDS,34-187). На ЭМ снимках встречается фаза соединения титана с оксидом ванадия V<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub> в модификации Kuzylkumite(JCPDS,35-486), микродифракционная картина которой представлена в виде колец из полупрозрачных частиц размером 25-40 нм. Размеры частиц анатаза (JCPDS, 21-1272) (рисунок 2) составляют от 50 до 150 нм.

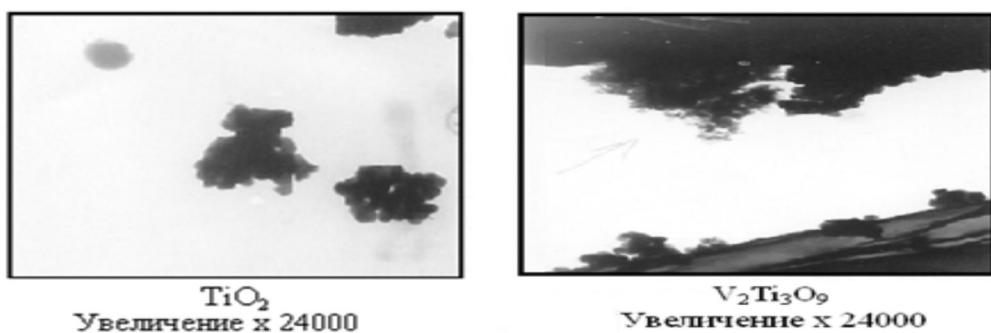


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора.

Многокомпонентные катализаторы исследовались методом реплик с применением микродифракции. Носитель вытравливается в концентрированной HF в течение суток. Угольная реплика напылялась в установке ВУП-5. Введение 5% оксида молибдена в состав 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора обусловливает рост концентрации ионов ванадия пониженной валентности с образованием химических соединений таких, как Mo<sub>2</sub>V<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub>(JCPDS, 18-850) и Mo<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>(JCPDS, 34-560) [9-11]. На рисунке 3 фаза Mo<sub>4</sub>V<sub>6</sub>O<sub>25</sub>, при малых увеличениях, показана в виде агрегатов полупрозрачных частиц.

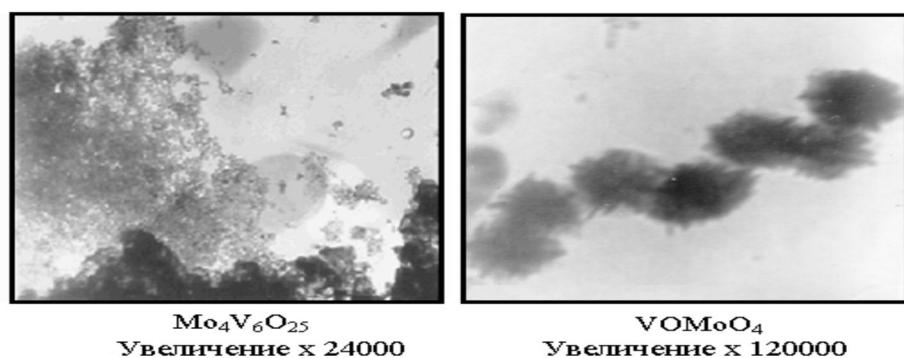


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора.

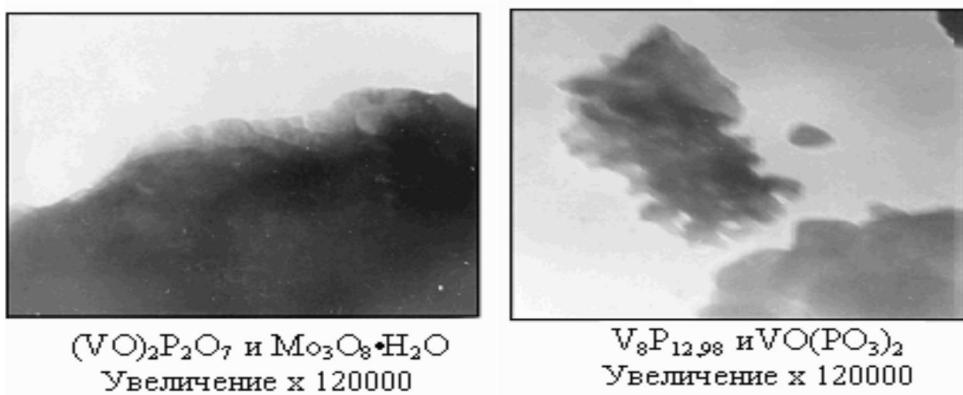
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

На рисунке также показаны скопления сферического типа, составленные удлиненными кристалликами, достигающими в поперечнике 10 нм, микродифракционную картину, от которой можно отнести к  $\text{VOMoO}_4$  (JCPDS, 18-1454), возможно в смеси с  $\text{V}_7\text{O}_{13}$  (JCPDS, 18-1454).

Введение 2% сурьмы в состав 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ -5% $\text{MoO}_3$ /TiO<sub>2</sub> катализатора приводит к изменению фазового состава катализатора с образованием различных соединений сурьмы с ванадием и молибденом. Кроме оксидов  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  и  $\text{V}_3\text{O}_7$  появляется оксид  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  (JCPDS, 27-1318). Сурьма образует с ванадием химические соединения в виде  $\text{Sb}_2\text{VO}_5$  (JCPDS, 33-122), где ванадий находится в виде иона  $\text{V}^{4+}$  и  $\text{SbV}_8$  (JCPDS, 10-199). В составе катализатора имеются соединения между оксидами ванадия и молибдена. Оксид сурьмы находится в виде  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (JCPDS, 33-110) и  $\text{Sb}_6\text{O}_{13}$  (JCPDS, 33-161).

Исследование 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ -5% $\text{MoO}_3$ -2% $\text{P}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> катализатора методом ЭМ показало активное взаимодействие компонентов катализатора между собой.

Фосфор стабилизирует ванадий в четырехвалентном состоянии за счет образования соединений в виде  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPDS, 34-1040),  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$  (JCPDS, 33-1443) и  $\text{V}_8\text{P}_{12.98}$  (JCPDS, 30-1428). На микродифракционной картине показаны смеси  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$  (JCPDS, 34-1040) с  $\text{Mo}_3\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (JCPDS, 21-574, рисунок 4) и  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$  (JCPDS, 33-1443) и  $\text{V}_8\text{P}_{12.98}$  (JCPDS, 30-1428).



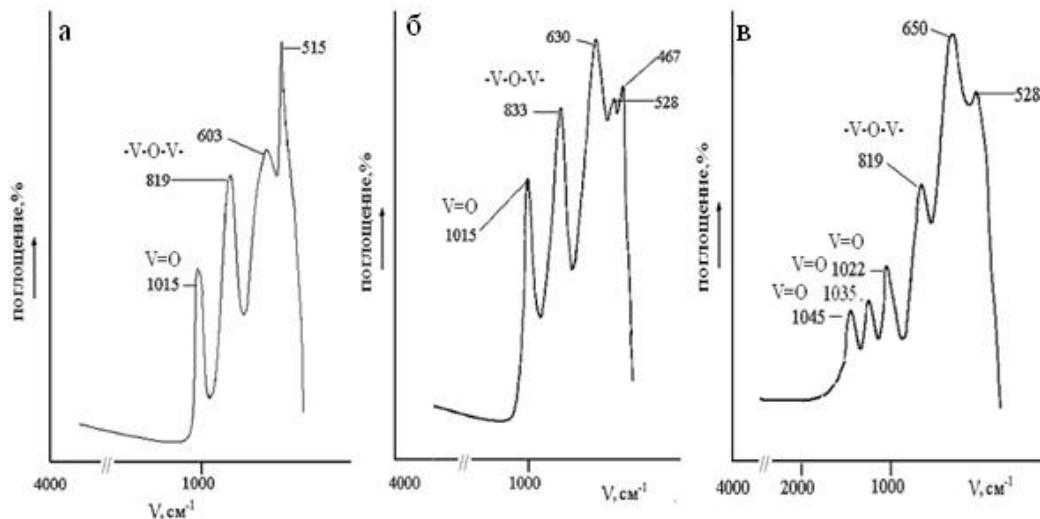
**Рис. 4.** Электронно-микроскопические снимки 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ -5% $\text{MoO}_3$ -2% $\text{P}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> катализатора.

Таким образом, полученные данные показывают, что введение модифицирующих добавок оксидов (Mo, Sb и P) приводит к образованию активных фаз (  $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ ;  $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ ;  $\text{VO}_2$  ), где ванадий находится в четырех валентном состоянии, а также увеличивают дисперсность катализатора.

Катализаторы 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub>, 2-20% $\text{V}_2\text{O}_5$ -5% $\text{MoO}_3$ /TiO<sub>2</sub> и 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ -5% $\text{MoO}_3$ -2% $\text{P}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> также были исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах в области 500-1050  $\text{cm}^{-1}$  полос поглощения (п.п.) обнаружены валентные и деформационные колебания, различающихся интенсивностями.

На рисунке 5а представлен ИК-спектр 20% $\text{V}_2\text{O}_5$ /TiO<sub>2</sub> катализатора, где присутствуют полосы поглощения (п.п.) 1015, 819, 603 и 515  $\text{cm}^{-1}$ . Согласно [12] п.п. 1015  $\text{cm}^{-1}$  соответствует  $\text{V}=\text{O}$ , а п.п. 819  $\text{cm}^{-1}$ , вероятнее всего принадлежит мостиковой связи  $-\text{V}-\text{O}-\text{V}-$ . Полосы поглощения 603 и 515  $\text{cm}^{-1}$  можно приписать к деформационным колебаниям оксида ванадия.

Введение молибдена в состав 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора (рисунок 5б), приводит к небольшому сдвигу п.п 819 см<sup>-1</sup> (для 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>) до 833 см<sup>-1</sup>, что характеризует о возбужденном состоянии мостиковой связи [13].



Обозначения: 1-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>; 2-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; 3-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>-2%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>

**Рис. 5.** ИК-спектры катализаторов.

Полосы поглощения 819 и 603 см<sup>-1</sup>, обнаруженные в ИК-спектре 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора, сдвигаются до 833 и 630 см<sup>-1</sup>, что свидетельствует о влиянии молибдена на структурное состояние ванадиевого катализатора. Полоса поглощения при 515 см<sup>-1</sup> с введением молибдена в состав ванадиевого катализатора расщепляется на две п.п. 528 и 467 см<sup>-1</sup>, при этом интенсивность значительно снижается. Общая интенсивность всех п.п. в ИК-спектре 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> катализатора с введением молибдена уменьшается.

На ИК-спектрах ванадий-молибденового катализатора, модифицированного фосфором наблюдается расщепление п.п. 1015 см<sup>-1</sup> (V=O) на три компоненты: 1045, 1035 и 1022 см<sup>-1</sup> (рисунок 5в). Наблюданное расщепление полосы можно объяснить существованием нескольких видов ионов ванадия, отличающихся длиной связи V=O. Согласно [14] п.п. 1045 см<sup>-1</sup> соответствует колебаниям V=O связи в ванадиевых бронзах.

Также методом ИК-спектроскопии изучены кислотные характеристики синтезированных катализаторов (20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>; 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>; 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>-2%P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub>). В качестве молекулы-зонда был использован аммиак. Адсорбцию аммиака изучали при различных температурах (298, 473, 643К). Следует отметить, что при 643К адсорбционная способность всех катализаторов по отношению к аммиаку увеличивалась и тем самым интенсивность всех п.п. адсорбированного NH<sub>3</sub> при 643К выше, чем при 298 и 473К. На всех катализаторах присутствуют как льюисовские (л.к.ц) так и бренстедовские кислотные центры (б.к.ц) (таблица 2).

**Таблица 2.** ИК- спектроскопическое исследование адсорбции NH<sub>3</sub> на ванадийсодержащих катализаторах при 643К.

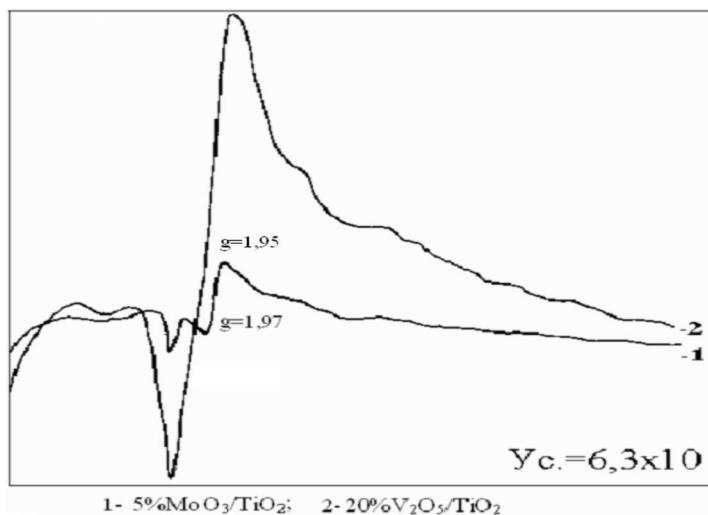
Катализатор	П.п. (см <sup>-1</sup> ) адсорбированного аммиака	
	Л.к.ц.	Б.к.ц.
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	3380, 1610	3110, 1700, 1450
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub>	3340, 1600,	3100, 1500
20%V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -5%MoO <sub>3</sub> -2%P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> /TiO <sub>2</sub>	3370, 3450, 3160	1710, 625, 1545, 1050

С усложнением состава катализатора увеличивается интенсивность и количества кислотных центров. Введение оксида фосфора в состав 20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-5%MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>, катализатора увеличивает количество л.к.ц. и б.к.ц. повышая кислотный характер катализатора.

Таким образом, согласно полученным результатам, аммиак, адсорбированный на модифицированных ванадийсодержащих катализаторах может существовать в виде двух основных форм: координационно-связанного  $\delta_{as}$  (NH<sub>3</sub>) с л.к.ц. (1610 см<sup>-1</sup>) и в виде иона NH<sub>4</sub><sup>+</sup> на б.к.ц. (1420-1450 см<sup>-1</sup>) [16, 17]. Концентрация первой формы адсорбции аммиака растет с увеличением содержания ванадия и степени восстановленности катализатора. На ванадийсодержащем катализаторе модифицированный фосфором, в отличие от других ванадиевых катализаторов количество л.к.ц. и б.к.ц. превалирует и тем самым повышает кислотный характер катализатора.

Далее было изучено влияние ионов молибдена и ванадия на каталитическую активность катализатора и влияние модифицирующих добавок на концентрацию ионов.

Для этого были изучены 3 образца ванадий-молибденовых катализаторов с различными добавками (таблица 3) и 2 образца из составляющих их элементов – V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и MoO<sub>3</sub> по отдельности (рисунок 6).



**Рис. 6.** ЭПР спектры катализаторов.

ЭПР-сигналы образцов №3, №4, №5 наиболее соответствует по форме ЭПР сигналу №1-20%V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/TiO<sub>2</sub> (рисунок 6), что может объяснить увеличение ЭПР-сигнала этих сложных

катализаторов увеличением числа парамагнитных ионов ванадия ( $V^{4+}$ ) по сравнению с диамагнитными ( $V^{5+}$ ) в процессе восстановления  $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$  [18].

ЭПР-сигналы ванадий-молибденовых катализаторов имели большую ширину ( $\Delta H \sim 1000$  гаусс), но присутствующая в каждом из них относительно узкий сигнал с  $\Delta H \sim 150-160$  гаусс и g-фактором 1,95 имела интенсивность явно зависящую от типа легирующего элемента. Согласно литературным данным [19, 20], сигнал с g-фактором равным 1,95 отнесен к иону  $V^{4+}$  в конфигурации ванадила.

В таблице 3 приведены ЭПР данные и видно, что интенсивность сигнала  $g=1,95$  образцов катализаторов резко отличаются между собой. Содержание ионов  $V^{4+}$  в катализаторах оценивали относительно интенсивности сигнала g-фактора 20% $V_2O_5/TiO_2$  катализатора.

**Таблица 3.** Параметры ЭПР-сигналов ванадий содержащих катализаторов.

№	Катализаторы	g-фактор	$\Delta H$ (гаусс)	Относительная интенсивность (в % от №1)	
1	20% $V_2O_5/TiO_2$	1,95	154	68	1,0
2	5% $MoO_3/TiO_2$	1,97	147	45	0,7
3	20% $V_2O_5-5\% MoO_3/TiO_2$	1,95	150	100	1,5
4	20% $V_2O_5-5\% MoO_3-2\% Sb_2O_3/TiO_2$	1,95	150	788	11,6
5	20% $V_2O_5-5\% MoO_3-2\% P_2O_5/TiO_2$	1,95	160	3339	49,1

Интенсивность сигналов g-фактора ванадий-молибденовых, а также модифицированных катализаторов сравнивали с интенсивностью сигнала g-фактора образца 20% $V_2O_5/TiO_2$ , имеющего наименьшую величину и принятую нами за единицу. Изменчивость интенсивности ЭПР-сигнала с g-фактором 1,95 для системы V-Mo может быть обусловлена изменением содержания ионов  $V^{4+}$  возникающих в результате образования твердых растворов в системе ванадий-молибден. Из таблицы заметно, что наиболее эффективным в этом процессе является фосфор, который увеличивает интенсивность ЭПР-сигнала, а следовательно и количество парамагнитных центров, примерно, в 30 раз.

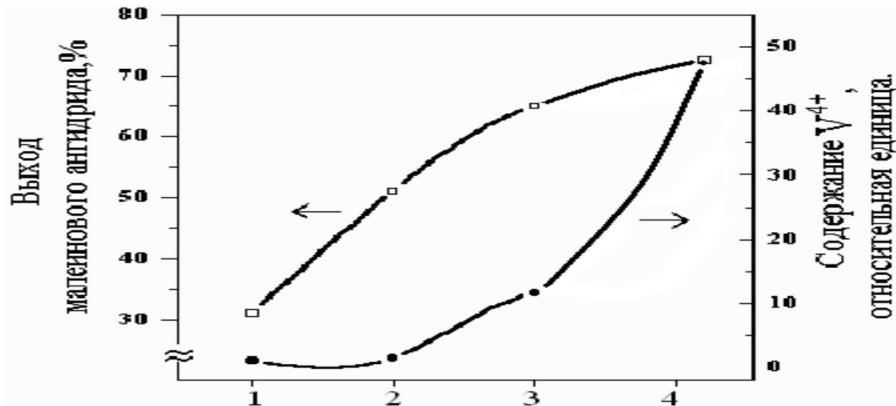
Для этого катализатора 20% $V_2O_5-5\% MoO_3-2\% P_2O_5/TiO_2$  наблюдается и самая высокая катализическая активность .

Сопоставление полученных нами интенсивностей ЭПР сигналов иона  $V^{4+}$  с активностью катализаторов показывает, что между этими величинами наблюдается симбатная зависимость (рисунок 7).

По мере увеличения содержания ионов  $V^{4+}$  в составе ванадиевого катализатора с модифицирующими добавками повышается выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола [21]. Наибольший выход малеинового ангидрида (73%) наблюдается на катализаторе, содержащем фосфор, при условиях реакции:  $W=15000 \text{ ч}^{-1}$ ,  $C_{\text{бенз.}}=24,9 \text{ г}/\text{м}^3$  и  $T_p=643\text{K}$  .

Таким образом, методом ЭПР установлено, что активным началом превращения бензола в малеиновый ангидрид на ванадиевых катализаторах является ион  $V^{4+}$  в конфигурации ванадила. Введение модифицирующих добавок (оксиды Mo, Sb и P) в состав ванадиевого

катализатора способствует увеличению содержания иона  $V^{4+}$  на катализаторе и тем самым увеличивает выход малеинового ангидрида.



Обозначения: 1-20% $V_2O_5/TiO_2$ ; 2-20% $V_2O_5\cdot5\%MoO_3/TiO_2$ ; 3-20% $V_2O_5\cdot5\%MoO_3\cdot2\%Sb_2O_3/TiO_2$ ; 4-20% $V_2O_5\cdot5\%MoO_3\cdot2\%P_2O_5/TiO_2$ .

**Рис. 7.** Влияние добавок ( $MoO_3$ ,  $Sb_2O_3$ , и  $P_2O_5$ ) на активность 20% $V_2O_5/TiO_2$  катализатора в реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид.

## ВЫВОДЫ:

Разработан газофазный катализитический метод получения малеинового ангидрида парциальным окислением бензола. Найдены оптимальные условия проведения процесса -  $T=643K$ ,  $W=15$  тыс.  $ч^{-1}$  и  $C_{бенз.}=24,9$  г/м<sup>3</sup>. Получен эффективный модифицированный фосфором ванадий-молибденовый катализатор, нанесенный на оксид титана анатазной структуры обеспечивающий избирательное окисление бензола до малеинового ангидрида с выходом 73%, с селективностью 77,6% при конверсии бензола 94%. Комплексом физико-химических исследований (ЭМ, ИКС и ЭПР) определены природа активных центров и кислотные характеристики катализаторов. Методом ЭМ установлено, что активными фазами в катализаторах являются  $V_6O_{13}$  и  $V_2Ti_3O_3$ , в которых ванадий находится в состоянии иона  $V^{4+}$  и методом ЭПР выявлено, что ионы  $V^{4+}$  являются центрами превращения бензола в малеиновый ангидрид. При последовательном введении сначала молибдена, затем фосфора в состав ванадиевого катализатора содержание ионов  $V^{4+}$  возрастает и тем самым выход малеинового ангидрида и селективность катализатора повышается. Наибольший рост содержания ионов  $V^{4+}$  в катализаторе приводит модификатор - оксид фосфора, в тоже время он выполняет стабилизирующую роль ионов  $V^{4+}$ . ИК-спектроскопическое исследование ванадий-молибденовых катализаторов показали, что п.п. в области 1015 и 819 см<sup>-1</sup> принадлежат к валентным колебаниям, соответственно,  $V=O$  и  $V-O$ , а п.п. в области 647-630 см<sup>-1</sup> к деформационным валентным колебаниям. Методом ИКС адсорбированного аммиака на поверхности синтезированного катализатора определены существование как льюисовских, так и бренстедовских кислотных центров. Введение оксида фосфора в состав ванадий-молибденового катализатора увеличивает содержание как л.к.ц., так и б.к.ц., что положительно влияет на выход целевого продукта - малеинового ангидрида.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В., Матышак В.А. (1995) Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы. Успехи химии, 64, с. 177-197.
2. Resources and Production Oil Realities of Kazakhstan (2008). Аналитический журнал – PETROLEUM, 50 (2), с. 14-16.
3. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. (1976) Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. с. 216.
4. Теддер Дж., Нехватал А., Джубб А.(1977) Промышленная органическая химия. с. 700.
5. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Pyatnitska A.I. (2002) N-butane oxidation on V-P-O catalyst. Influence of alkali and alkaline –earth metal ions as additions .Appl. Catal. A: General. 134 (2), с. 225-237.
6. Давыдов А.А., Шепотько М.Л. (1990) Природа центров поверхности оксидных катализаторов и формы адсорбции толуола. Теорет. и эксперим. химия. 6, с. 710-715.
7. Андерсон Р. (1972) Экспериментальные исследования катализа. с. 480.
8. Ергазиева Г.Е. (2010) Модифицированный ванадиевый катализатор для синтеза малеинового ангидрида из бензола. Автореф. дис. канд. хим. наук. Алматы, 2010, с.21
9. Волков В.А., Андрейков Е.И., Гаврилов В.Ю. (2007) Ванадий-титановые оксидные катализаторы, полученные золь-гель методом, Всероссийская конференция с международным участием. Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта, 11-14 декабря 2007, Санкт-Петербург, с. 162-165.
10. Bogutskaya L.V., Palchevskaya T.A., Belousov V.M. (1993) One-stage liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride. Catalysis in Heterocyclic Chemistry (Zinatne), 1993, с. 8-9.
11. Pierini B.T., Lombardo E. A . (2005) Cr, Mo and W used as VPO promoters in the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. Catal. Today, 107, с. 323-329.
12. Давыдов А.А.(1993) Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии. Кинетика и катализ том 34, № 6, с. 1056-1067.
13. Паукштис Е.А. (1992) Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. С. 253.
14. Давыдов А.А. (1993) Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов (CO, NO). IX ионы ванадия на поверхности ванадийсодержащих катализаторов. Кинетика и катализ том 34, №2, с. 333-340.
15. Плюснина И.И. (1967) Инфракрасные спектры силикатов. С. 35 .
16. Давыдов А.А., Буднева А.А. (1988) Изучение поверхности ванадийсодержащих катализаторов по ИК-спектрам адсорбированного аммиака. Теоретическая и экспериментальная химия 2, с. 240-244.
17. Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В. (2005) Механизм образования карбоновых кислот на оксидных ванадийсодержащих катализаторах. Кинетика и катализ том 46 № 2, с. 233-242.
18. Михеева Э.П., Качуровская Н.А., Жидомиров Г.М. (2002) Кластерные модели нанесенного катализатора  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ . Кинетика и катализ том 43, №2, с. 245-255.

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

19. Саввин С.Б., Дедкова В.П. (2008) Комплексообразование ванадия (IV) с органическими реагентами на твердой фазе волокнистых ионообменников по данным спектроскопии отражения и ЭПР. Журнал неорганической химии том 58, №5, с. 830-836.
20. Боровков В.Ю., Михеева Э.П., Жидомиров Г.М., Лапина О.Б. (2003) Теоритическое и экспериментальное изучение природы каталитической активности  $\text{VO}_x/\text{TiO}_2$ . Кинетика и катализ том 44, №5, с.774-782.
21. Досумов К., Ергазиева Г.Е., Умбеткалиев А.К. (2011) Катализатор селективного окисления бензола в малеиновый ангидрид. Промышленность Казахстана 4 (67), с.89

**NEW SPECIMEN TO INHIBIT THE GROWTH OF THE FUNGI  
ON VARIOUS MATERIALS**

Liubov N. Lenkova

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences, 76A, Khoroshevskoye shosse, Moscow, 123007, Russia

E-mail: [lenkovaln@yandex.ru](mailto:lenkovaln@yandex.ru)

**Abstract**

*Fungi are well represented in the human environment, although in contrast to the bacteria is not very common. But the damage caused by fungi is invaluable. Mushrooms can be a source of allergens for humans, especially in a tightly-closed space. In addition to the damage to health, they can destroy the material of construction, being the main agents of microbiological damage that necessitates the development of antifungal.*

*For research was to choose a new environmentally safe disinfectant "Veltogram", which is used in the manufacture of nanotechnology.*

*To conduct the study were selected by the chemical composition of different materials: aluminum foil, and rubber.*

*Found that all tested fungi were susceptible to this facility and their growth was inhibited drug "Veltogram" at a concentration of 0.2%.*

**Key words:** fungi, allergens, biodestructors, disinfectant, "Veltogram", aluminum foil, rubber, tightly-closed space, International Space Station

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Мир грибов богат и разнообразен. Ареал микромицетов очень широк, к факторам, влияющим на их распространение, впрочем, как и на все живые организмы, относятся: климатические (температура, влажность, интенсивность осадков, освещенность и т.д.), пищевые (субстраты, за счет которых они организмы питаются), состав атмосферы, в которой они развиваются, и взаимодействие с другими организмами – важнейший фактор, часто определяющий распространение живых организмов. Можно предположить, что на них влияют и такие, пока еще недостаточно изученные, факторы, как земной магнетизм, интенсивность космической радиации, атмосферное давление.

Однако для грибов все эти факторы не являются основными, по своей природе они лучше многих других организмов приспособлены к любым условиям, даже в случае нехватки одного из факторов.

Таким образом, область обитания их обширна, она включают в себя, помимо природных резервуаров, такие зоны, как жилые помещения человека, иногда ими оказываются герметично-замкнутые объекты, например Международная космическая станция.

Грибы могут стать одним из источников аллергенов для человека, особенно в герметично-замкнутом пространстве. Помимо вреда для здоровья, они способны повреждать

конструкционные материалы, являясь основными агентами микробиологических повреждений, что диктует необходимость разработки новых антифунгальных средств.

В связи с вышеизложенным, целью работы являлась оценка чувствительности микромицетов к новому антимикробному средству, которое может найти применение в обитаемых замкнутых объемах.

Для исследования было выбрано новое перспективное дезинфицирующее средство «Велтогран» (производство ЗАО «Велт»). «Велтогран» - четвертичное аммониевое соединение, обладающее антакоррозионным действием, в производстве, которого использовались нанотехнологии, безопасный препарат для использования, как в жилых помещениях, так и в герметично замкнутых обитаемых объектах.

При проведении тестирования использовали доминирующие, как в жилых помещениях, так и на борту Международной космической станции (МКС) штаммы микромицетов: *Aspergillus sydowii*, *Penicillium expansum*, *Penicillium chrysogenum*.

Для проведения исследования были отобраны следующие материалы различного химического состава, встречающиеся в обиходе человека на Земле и применяемые на борту МКС: алюминиевая фольга и резина.

### 1.1. Микробиота жилых помещений

С пылью различных помещений связана разнообразная, богатая видами микробиота. К настоящему времени в домашней пыли в разных странах в общей сложности выявлено около 250 видов грибов. Рост и развитие грибов напрямую зависят от уровня влажности, температуры и кислотности среды. Однако, в жилых помещениях с их довольно постоянным температурным режимом, близким к оптимальному для развития плесневых грибов, относительная влажность воздуха представляется основным лимитирующим фактором. В течение недели вся влажная поверхность стены может быть колонизирована грибами. В жилых помещениях грибы выделены из пыли, собраны с постелей, мягкой мебели, пола, стен, потолка, а также из воздуха. Благодаря наличию широкого спектра ферментов грибы могут использовать в качестве пищевого субстрата ткани, древесину, обои, масляную и водоэмulsionционную краски, штукатурку, побелку и развиваться на мебели, стенах, потолке, оконных рамках и т.д. Грибы также колонизируют пищевые продукты (Антропова и др., 2003).

Споры грибов попадают в помещения из атмосферного воздуха, привносятся человеком на одежду, предметах быта, пищевых продуктах. Несмотря на то, что источником спор являются микоценозы, в жилых помещениях формируется специфический комплекс грибов, отличающийся от природных сообществ по характеру доминирования, уровню численности, сезонной динамике. Видовое разнообразие микромицетов в жилых помещениях г. Москвы довольно велико: выявлено свыше 120 видов микромицетов из 36 родов без учета стерильного мицелия и неидентифицированных грибов. Около 90% всех выявленных видов относятся к *Deuteromycetes*, около 10% - к классу *Zygomycetes*. Около 40% выявленных видов составляют аллергенные и условно патогенные виды.

Ядро микробиоты жилых помещений повсеместно составляют виды родов *Penicillium* и *Aspergillus*, которые являются эвритопными почвенными грибами. Они доминируют по встречаемости как в домашней пыли (94% и 89%), так и в воздухе (89% и 82%). Суммарное обилие родов *Penicillium* и *Aspergillus* в воздухе жилых помещений составляет около 77%, в пыли – 67% от общего обилия грибов. Род *Penicillium* представлен в квартирах по меньшей мере 45 видами, *Aspergillus* – 20 видами. Встречаемость и удельное обилие других родов значительно ниже. Фоновыми видами, встречаемость которых в московских квартирах

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

превышает 30%, являются *Penicillium chrysogenum*, а также *P. verrucosum*, *P. frequentans* Westling, *Cladosporium cladosporioides*, *Aspergillus repens*, *A. versicolor*, *A. niger*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Penicillium brevi-compactum* (Антропова и др., 2003).

Условия урбанизации в разных странах приводят к формированию определенного комплекса микробиоты в составе биоаэрозоля воздуха помещений чаще всего с доминированием представителей родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, а также присутствием других родов, обусловленных особенностями биогеоценозов в географических и региональных расположениях, являющихся поставщиками их сезонного проявления.

Общий состав и численность микробиоты может варьировать в зависимости от региона, сезонов года, назначения помещений, используемых строительных и отделочных материалов. Эти закономерности отражены в целом ряде исследований, проводимых в городах ряда стран на разных континентах. (Repova, 1986, Kendric, 1995; Calderon et al, 1997; Katz, Verleger, 1999; Khan Z, 1999; Koch A, 2000).

Аналогичные работы проводимые в ряде регионов России и странах бывшего СССР нашло отражение в публикациях многих авторов, показавших как сходство в доминировании родов *Penicillium*, *Aspergillus*, *Cladosporium*, так возможное различие в представленности отдельных видов указанных и других родов в зависимости от жилых, офисных, общественных и помещений другого назначения. (Жданова, 1994; Лугаускас, 1987; Богомолова, 1999; Курбатова 2000; Кирцидели, 2001; Егорова, 2005; Лихачев 2005; Осипян, 2005).

В пыли и воздухе жилых помещений г. Москвы обнаружены грибы, являющиеся доказанными источниками аллергенов: *Alternaria alternate*, *Aspergillus flavus*, *A. Fumigatus*, *A. niger*, *A. ochraceus*, *A. sydowi*, *A. versicolor*, *Aureobasidium pullulans*, *Botrytis cinerea*, *Cladosporium cladosporioides*, *C. herbarum*, *Mucor racemosus* Fres., *Paecilomyces variotii*, *Penicillium brevi-compactum*, *P. chrysogenum*, *P. citrinum*, *P. verrucosum*, *Ascopulariopsis brevicaulis*, *Trichoderma viride*. (Антропова и др., 2003).

Высокая экспозиция аллергенов в окружающей среде больного с предрасположенностью к заболеванию, является фактором риска развития чувствительности к грибковым аллергенам. Однако вопрос о предельно допустимом уровне концентрации спор в воздухе жилых помещений остается открытым.

Споры плесневых грибов – одна из главных составляющих биоаэрозоля атмосферного воздуха. Споры либо пассивно рассеиваются воздушными течениями, либо активно отбрасываются на значительные расстояния. Количество спор в воздухе зависит от климатических условий местности, высоты атмосферного слоя над земной поверхностью, времени года и ряда других факторов.

Исследование контаминации грибами различных субстратов промышленного происхождения позволило выявить целый ряд видов-деструкторов наиболее активно развивающихся на техногенных материалах и произведенных на их основе изделиях (Лугаускас, 1987; Каневская 1984; Коваль, 1987; Туркова, 1976).

Многие виды микромицетов являются полифагами, способными усваивать разнообразные С-содержащие субстраты и поэтому входят в списки ряда ГОСТ-ов по испытанию материалов на грибостойкость с указанием методик использования и оптимальных режимов их инкубации.

Предполагаемая концентрация равная 500 КОЕ/м<sup>2</sup> для бытовых помещений, вероятно, является относительной, т.к. популяция грибов представляет собой мозаику клонов с разнообразными физиолого-биохимическими свойствами (Беляков и др., 2005). Практически все эти нормативы

отсутствуют для «закрытых», без внешнего воздухообмена помещений, и в аэрокосмической промышленности.

### 1.2. Микробиота герметично-замкнутого объекта

Кроме того, актуальность проблемы микромицетов, как биодеструкторов и аллергенов присутствовала на борту Орбитального комплекса (ОК) «МИР» и до сих пор присутствует на борту МКС.

В процессе эксплуатации человеком космических объектов постоянными его «соседями» являются микроорганизмы: бактерии и грибы. Поддержание адекватной потребностям человека среды обитания неминуемо приводит к обеспечению благоприятных условий для жизнедеятельности различных микроорганизмов.

Микромицеты достаточно широко представлены в среде обитания пилотируемых космических объектов, хотя в отличии от бактерий, микромицеты, являющиеся обитателями природных резервуаров, попадают в космический корабль в основном при сборке и комплектации космических аппаратов, а также при осуществлении грузопотока.

Всего в среде обитания ОК «МИР» за 12 — летний срок наблюдений станции было обнаружено 107 видов микромицетов, которые относятся к 21 роду, 7 семействам, 4 порядкам и 4 классам. Подавляющее большинство (91,6%) идентифицированных грибов, выявленных в среде станции, принадлежит к классу *Deuteromycetes*. При этом наибольшим видовым разнообразием характеризовались гифомицеты родов *Penicillium* (41 вид) и *Aspergillus* (20 видов) (Дешевая, 1999).

Максимальное число видов грибов было изолировано с поверхностей интерьера и оборудования станции — 96 видов, тогда как в воздухе выявлено лишь 50 видов, 89,7 и 46,7% соответственно от общего количества видов микромицетов, обнаруженных в среде обитания ОК «МИР» за многолетний срок ее эксплуатации (Дешевая, 1999).

Из 927 проб, взятых для определения состава грибного компонента станции «МИР», микромицеты были обнаружены в 642 пробах, что составляет 69% от общего числа проб. Гифомицеты родов *Penicillium*, *Aspergillus* и *Cladosporium* доминировали по частоте встречаемости как в пробах, взятых с поверхностей интерьера и оборудования, так и в пробах воздуха, достигая 70,9; 31,3 и 21,8% соответственно. Наиболее часто в среде станции обнаруживали *Penicillium chrysogenum* — 21,75%, *Penicillium expansum* — 21,9%, представителей группы *Aspergillus versicolor* — 17,5%, *Cladosporium cladosporioides* — 15,54%, *Penicillium viridicatum* — 13,28% (Дешевая, 1999).

С 1987 по 1995г. (ЭО-2 — ЭО-19) в среде обитания станции по численности КОЕ, в частоте встречаемости и распространённости периодически доминировали *Penicillium chrysogenum*. Тем не менее в разные сроки величина данных показателей была значительной у таких видов, как *Penicillium griseoroseum*, *Penicillium aurantiogriseum*, *Penicillium velutinum*, *Penicillium viridicatum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium herbarum*, *Cladosporium cladosporioides*, *Paecilomyces variotii* (Дешевая, 1999).

С 1996 по 1998г. (ЭО-20 — ЭО-24) в составе ассоциаций грибов отмечалось отсутствие одного доминирующего вида микромицета. В этот период наиболее значительно по перечисленным выше показателям были представлены следующие виды: *Penicillium expansum*, *Penicillium viridicatum*, *Penicillium griseofulvum*, *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium sphaerospermum*, *Yarrowia lipolytica* (Дешевая, 1999).

В состав сукцессии микромицетов ОК «МИР» в разные сроки функционирования станции входили грибы 21 рода, но только гифомицеты рода *Penicillium* постоянно обнаруживали на поверхностях интерьера и оборудования (Дешевая, 1999).

Таким образом, в грибном компоненте микробиологического сообщества ОК «МИР» доминировали представители рода *Penicillium*, которые, возможно, оказывали существенное влияние на развитие других видов (Дешевая, 1999).

Грибы могут стать одним из источников аллергенов для человека, особенно в герметично-замкнутом пространстве. Помимо вреда для здоровья, они являются биодеструкторами, способными повреждать конструкционные материалы.

## 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

### 2.1. Методика отбора микробиоты с борта МКС из биоаэрозоля воздуха и техногенных материалов

Отбор проб микробиоты биоаэрозоля воздушной среды МКС проводился с помощью оборудования "Экосфера" которое включает в себя воздушный пробоотборник SAS фирмы PBI International, осуществляющий забор воздушных проб аспирационно-седиментационным методом (Рисунок 1).

Отбор проб микрофлоры поверхностей интерьера МКС, оснащения и оборудования осуществлялся с помощью "Укладок с пробирками для взятия микробиологических проб" (Рисунок 2).

Отбор проб проводился методом смыва с поверхности площадью 10 см x 10 см. Доставка использованных "Укладок с пробирками для взятия микробиологических проб" с уже отобранными пробами на Землю для проведения лабораторных исследований осуществлялась при возвращении сменяемого экипажа.



Рис.1 Оборудование, используемое для отбора микробиологических проб воздуха МКС

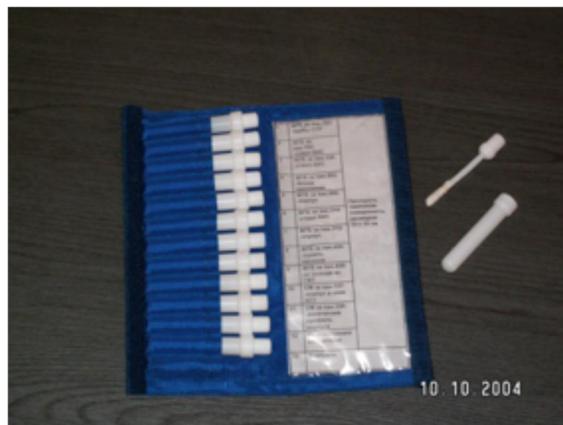


Рис.2 Оборудование, используемое для отбора микробиологических проб с поверхностей интерьера и оборудования МКС

В лаборатории проводился посев проб на поверхности питательных сред, приготовленных специально для микологических исследований и разлитых в чашки Петри:

- среда Чапека .
- картофельнодекстрозный агар
- среда Сабуро

Затем посевы инкубировались в термостате при температуре 28°C в течение 5-7 суток, с последующим учетом выросших на чашках колоний.

При учете колоний каждого рода гриба фиксировали такие признаки, как окраска с наружной и внутренней стороны, текстура колонии (бархатистая, пушистая, зернистая), наличие складок и их форма (радиальная, продольная и пр.), выделение пигмента в окружающую среду, характер краев колонии (паутинистый, обрывистый, погруженный), строение центральной части колонии (кратерообразная, куполообразная, плоская и пр.). После учета колоний и маркирования отдельных видов и штаммов производили пересев на специальные среды для проведения идентификации.

Культуры выращивали в термостате при температуре 28°C в течение 10-14 дней, а затем 4 суток при комнатной температуре на свету для улучшения спороношения. После идентификации грибов штаммы хранили в холодильнике.

Для идентификации выделенных штаммов микромицетов используют отечественные и зарубежные определители грибов (Pitt, 1979; Билай, 1977; Пидопличко, 1972; Barnett 1972 ; Booth, 1971; Литвинов, 1967; Raper, Thom, 1949).

## 2.2. Выбор материала.

В работе была изучена модификация следующих материалов:

- алюминиевая фольга,
- техническая резина

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Данные материалы используются, как в жилых помещениях, так и в герметично-замкнутых объектах. В том числе и в различных изделиях на борту МКС: при производстве приборов, изоляционных материалов и т.д.

Поверхность образцов перед экспериментом подвергалась подготовке, которая включала следующие последовательные стадии: промывку водным раствором поверхностно-активного вещества. По завершении подготовки образцы сушили при температуре 100-110°C в течение 1 часа.

### 2.3. «Велтогран»

В отличии от открытых, проветриваемых помещений, обладающих хорошей очистительной системой незамкнутого типа в герметично-замкнутых объектах нельзя использовать такие средства защиты, как например термические, где температура является основным условием, ограничивающим возможности существования и размножения обрастателей или такое средство защиты, как хлорирование, так как при этом есть вероятность возникновения аллергических реакций.

В связи с тем, что в герметично-замкнутых объемах невозможно использование дезинфицирующих, способных вызывать какие-либо аллергические реакции проводился поиск наиболее подходящего для выполнения своих функций по обеззараживанию дезинфицирующего средства.

Для исследования было выбрано новое экологически безопасное дезинфицирующее средство «Велтогран», в производстве которого использовались нанотехнологии.

### 2.4. Подготовка образцов и оценка влияния препарата «Велтогран» на их обрастание микромицетами при высокой относительной влажности воздуха

Для исследований использовали образцы выбранных материалов, размером 2см x 2см.

В качестве тест - культур были отобраны микромицеты биодиструкторы, занимающие доминирующее положение в ассоциациях или комплексах видов, поражающих исследуемые материалы:

- *Aspergillus sydowii*
- *Penicillium expansum*
- *Penicillium chrysogenum*

Контроль - выбранные материалы заражали ассоциацией выбранных микромицетов.

Опытные образцы материалов заражали ассоциацией выбранных микромицетов и обрабатывали препаратом «Велтогран» концентрацией 0,2% путем протирания их поверхностей тампоном.

Зараженные таким образом образцы выдерживают в боксе до высыхания, но не более 60 минут и помещают в стерильные чашки Петри. Доза заражения образцов материалов составляла  $10^3$  –  $10^4$  КОЕ грибов на образец.

Суспензию спор готовили для каждого вида культур грибов. Для этого в колбу, содержащую  $15\pm5$  мл стерильной дистиллированной воды, переносили споры грибов из пробирки с чистой культурой. Количество спор в суспензии определяли с помощью счетной камеры Горяева. При приготовлении суспензии каждого вида грибов проводили тест на оценку жизнеспособности спор. С этой целью на поверхность среды Чапека, разлитой в чашки Петри, наносили отдельной пипеткой каплю суспензии каждого вида гриба. По истечении 5-7 суток проводили осмотр посевов.

Для приготовления суспензии спор грибов применяли культуры микромицетов, имеющие возраст 14 суток, считая с момента пересева.

Контрольные и опытные образцы помещали в стерильные чашки Петри, которые затем размещали в стерильные эксикаторы. В эксикаторах на дне содержалась стерильная водопроводная вода для поддержания влажности (90%) в ходе эксперимента. На керамическую пластину с отверстиями, находящуюся над водой горизонтально выставляли чашки Петри в несколько слоев так, чтобы каждая из чашек не закрывала поверхность нижестоящей более чем на 20%. Эксикатор закрывали крышкой, предварительно смазанной вазелином, для большей герметизации. Эксикаторы оставляли при комнатной температуре на срок 56 суток .(Лабинская, 1963г.)

Осмотр образцов материалов осуществляли невооруженным глазом в рассеянном свете при освещенности от 2000 до 3000 лк и при 56-60 кратном увеличении под микроскопом. А также оценку развития микромицетов в баллах (ГОСТ 9.049-91) (Таблица 1) проводили на 14, 28 и 56 сутки эксперимента.

Табл. 1 Оценка развития микромицетов в баллах (ГОСТ 9.049-91)

Балл	Характеристика балла
0	При осмотре под микроскопом прорастания конидий плесневых грибов невидно
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытуемой поверхности
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% испытуемой поверхности

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ

Анализ полученных данных (Рисунок 3) показал, что контрольные образцы микромицетов на алюминиевой фольге развивались активно на протяжение всего срока эксперимента, что свидетельствует о том, что исследуемый материал подвержен биодиструкции данными видами грибов.

К 56 суткам эксперимента было обнаружено, что *Penicillium chrysogenum* и *Penecillium expansum* в опытных образцах существенно снизили свою активность (Рисунок 4).

*Aspergillus sydowii*, как в контрольных (Рисунок 3), так и в опытных образцах (Рисунок 4) проявлял высокую активность развития на алюминиевой фольге, однако, в опытных образцах на 28 сутки активность гриба снижалась, что свидетельствует об эффективности действия препарата. Таким образом можно предполагать, что при дальнейшей обработке активность микромицета снизиться.

В ходе эксперимента было установлено, что все виды грибов развивались на технической резине, таким образом являясь биодиструктором материала (Рисунок 5). Однако на все опытные образцы препарат оказал фунгистатическое воздействие (Рисунок 6).

Единственный представитель из исследуемых микромицетов, на который препарат оказал менее выраженный эффект, чем на другие виды является *Aspergillus sydowii*, что вероятно связано с видовой чувствительностью.

Рис.3 Контрольные образцы (алюминиевая фольга) Рис.4 Опытные образцы (алюминиевая фольга)

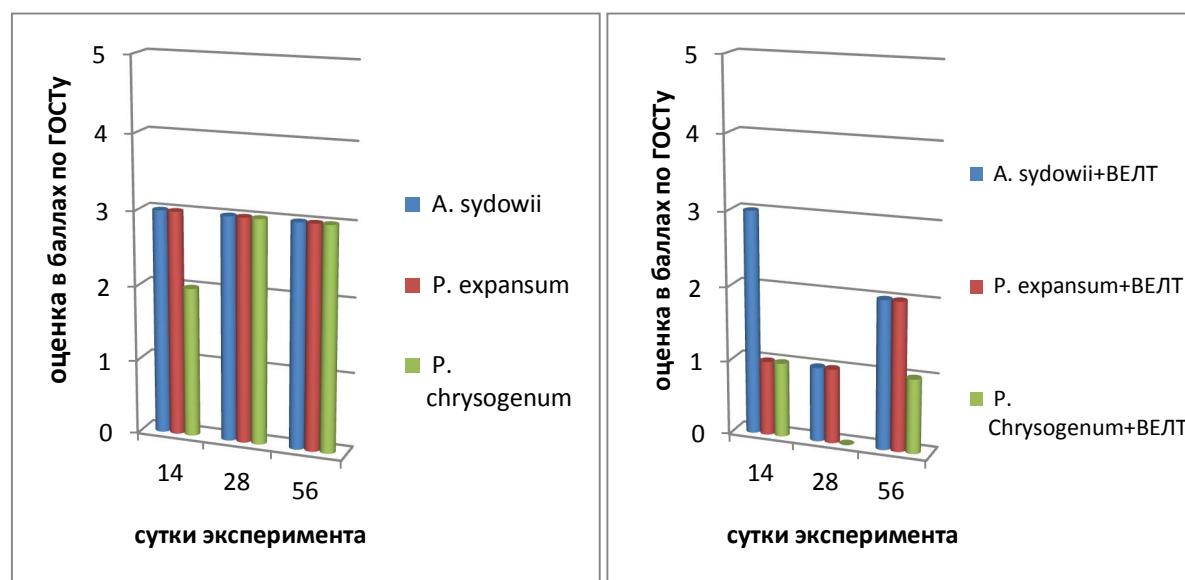
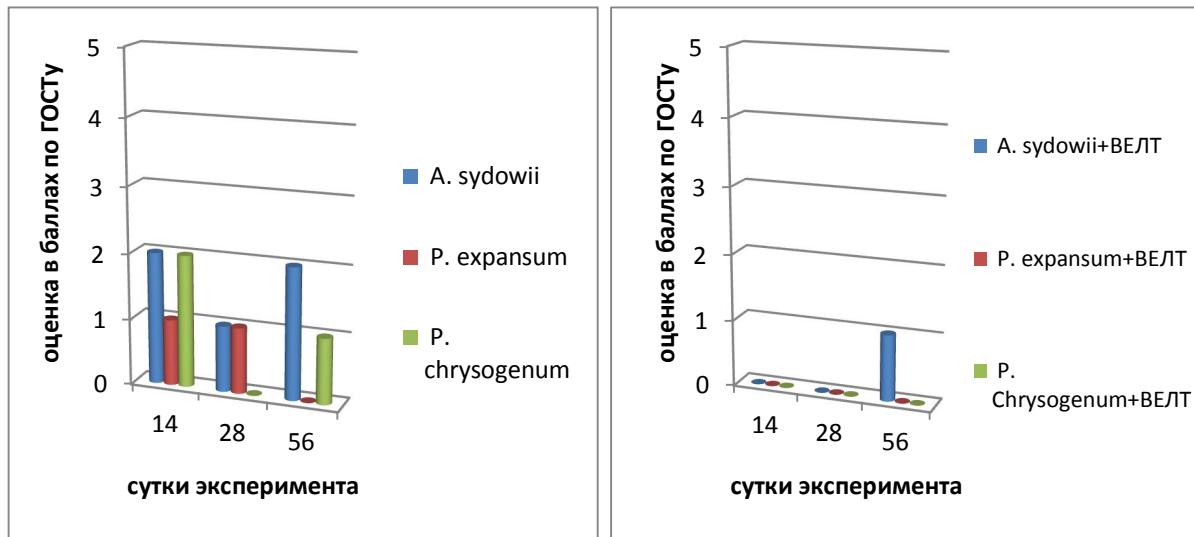


Рис.5 Контрольные образцы (техническая резина) Рис.6 Опытные образцы (техническая резина)



## ВЫВОДЫ

1. Все виды исследованных микромицетов проявили биодиструктивную активность ко всем исследуемым материалам.
2. Установлено, что дезинфицирующее средство «Велтогран» даже в минимальной концентрации 0,2% оказывал подавляющий эффект на рост *Penicillium chrysogenum* и *Penicillium expansum*.
3. Препарат «Велтогран» снижает активность *Aspergillus sydowii* только в 2 раза, в сравнение с контролем, что вероятно связано с видовой чувствительностью.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barnett H.L. Illustrated genera of Imperfect fungi. Burgess Publishing Company. 1972.357 p.
2. Booth C. The Genus Fusarium. Kem Commonw. Mycol.Inst., 1971. 237 p.
3. Calderon C., Lacey J., Mccartney A,Rosas I. Influence of urbanclimate upon distribution of airborne Deuthermycetes spore concetrations in Mexico-city // Int. J. Biometeorol., 1997.v.40.№ 2.p. 71-80
4. Katz U., Verleger H., Barr J., rachmiel M., Kiviti S., Kuttin E. Indoor survey of moulds and prevalence of atopy in Israel // Clin.,Exp. Allergy. 1999.v.29.№2.p. 186-192
5. Kendric B. A year-round comparisonof fungalspores in indoor and outdooraiu //Mycologia.1995.v.87,№2.p.190-195
6. Khan Z., Khan M., Chandy R., Sharma P., Aspergillus and other moulds in the of Kuwait // Mycopathologia. 1999.v.146. №1, p.25-32
7. Koch A., Heilemann K.J., Bischof W., Heinrich J., Wickmann H. Indoor viable mold spores – a comparison between two cities, Erfurt (eastern Germay) and Yamburg (western Germay) //

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Allergy. 2000.v.55. p.176-179 )

8. Pitt J.I. The Genus Penicillium and its teleomorphic states Eupenicillium and Talaromyces. Acad. press. 1979. 634 p.
9. Raper K.B., Thom Ch. A manual of the Penicillia Baltimore. Williams and Wilkins 1949. 817 p.
10. Repova A. The occurrence of microscopic fungi in air of building of the Czechoslovak Academy of Sciences in Ceske Budejovice // Česka Mykol., 1986. Roč. 40. čís. 1. p.19-29
11. Антропова А.Б., Мокеева В.Л., Биланенко Е.Н., Чекунова Л.Н., Желтикова Т.М., Петрова-Никитина А.Д. Аэромикота жилых помещений г. Москвы // Микология и фитопатология 2003, т.37 вып. 6. С. 1-11.
12. Беляков Н.А., Щербо А.П., Елинов Н.П., Васильев Н.В., Павлов И.Э., Суханова Ю.А., Богомолова Т.С. Вклад микробиоты в процессы старения больничных зданий и ее потенциальная опасность для здоровья больных // Проблемы медицинской микологии. 2005, т.7, №4 С. 3-12.
13. Билай В.И. Фузарии // 2-е изд., Наукова думка. Київ, 1977. С.442.
14. Богомолова Т.С., Васильев Н.В., Горшкова Г.И. Микобиота некоторых жилых помещений в г. Санкт-Петербурге и Ленинградской области. //Проблемы медицинской микологии. 1999.№3. с. 41-42
15. ГОСТ 9.049-91. Материалы полимерные и их компоненты. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов. М., 1991. С.31-43.
16. Дешевая Е.А., Микроскопические грибы как фактор экологического риска при многолетней эксплуатации орбитальной станции: Автореф. дис.канд.биологич.наук:14.00.32./Е.А.Дешевая, М., 1999.с.31
17. Егорова Л.Н.,Климова Ю.А. Сапротрофные микромицеты в воздухе различных помещений г. Владивостока //Успехи медицинской микологии. 2005.т5. С. 64-67.
18. Жданова Н.Н., Кириллова Л.М., Борисова В.А., Захапченко В.А., Степаниченко Р.Р., Тышченко А.А. Экологический мониторинг микробиоты некоторых станций Ташкентского метрополитена // Микол. и фитопатол. 1994. т.28.вып.3. С. 7-14.
19. Каневская И. Г. Биологическое повреждение промышленных материалов. Л.: Наука. 1984. С.232.
20. Кирцидели И.Ю., Апанасевич Н.В. Микромицеты воздуха Государственного Русского музея блемы хранения и реставрации экспонатов в художественном музее. Матер. Науч.-практ. Семинара. СПб. 2001. С. 112-118
21. Коваль Э. З., Сидоренко А. И., Сидоренко Л. П. Зависимость грибоустойчивости лакокрасочных покрытий от их гидрофобности // Микробиол. журн. 1987. Т. 7, № 6. С. 49-54.
22. Курбатова И.В. Возбудители оппортунистических грибковых инфекций в клинической практике. Автореф. канд. дис.М.2000. С.25.
23. Литвинов М.А Определитель микроскопических почвенных грибов. Л. Наука. 1967. С.303.
24. Лихачев А.Н. Места и источники концентрации пропагул микромицетов в помещениях Успехи медицинской микологии. 2005.т5. С. 72-74

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

25. Лугаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. Каталог микромицетов – биодеструкторов полимерных материалов. М.: Наука. 1987. С.340.
26. Осипян Л.Л., Абрамян Р.А., Саркисян Э.Ю., Гюлхасян В.М. Микотическая загрязненность воздуха больничных палат центра перинатологии, гинекологии и акушерства Армении //Успехи медицинской микологии. 2005.т5. С. 86-87
27. Туркова З. А. Повреждения некоторых технических материалов грибами // Материалы 1-й Всесоюзной школы по биокоррозии, биоповреждениям, обрастваниям. М., 1976. С. 71-80.

**STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SYSTEMS BASED  
ON POLYURETHANE BLOCK-COPOLYMERS**

Yuri M. Mikhailov<sup>1</sup>, Yurii M. Lotmentsev<sup>2</sup>, Liudmila V. Ganina<sup>1</sup>, Yurii B. Kalmykov<sup>1</sup>,  
Nataly N. Il'icheva<sup>2</sup>, Mikhail S. Kiselev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
pr. Ac. Semenova, 1, Moscow region, 142432 Russia, E-mail: ganina@icp.ac.ru

<sup>2</sup> Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow,  
Miusskaya sq., 9, 125047 Russia

**Abstract**

*The structure and physical mechanical properties of individual and plasticized polyurethane block-copolymers with alternating flexible and rigid blocks have been investigated. A different degree of association between "rigid" blocks with a function of physical cross-linkages has been identified. The influence of the nature and plasticizer content on intermolecular interactions degree and the deformation - strength characteristics of the studied systems has been demonstrated. Constants "C1" and "C2" of Muni-Rivlin equation have been calculated. The effective density of the physical network increased at low concentrations of plasticizer. However, it decreased monotonically upon a further increase of the degree of the plasticization. If plasticizer concentration was more than the thermodynamic compatibility with the copolymer we observed a considerable loss of the elastic and strength properties the binary system. A selectivity effect of the plasticizers has been shown.*

**Key words:** polyurethane, block copolymer, thermoelastoplast, domain structure, plasticizer, physical mechanical properties, deformation, strength.

**1. ВВЕДЕНИЕ**

В последние годы выполнено значительное количество исследований, в которых изучено влияние молекулярного строения полиуретановых блок-сополимеров на процессы сегрегации, структуру и свойства термоэластопластов. Большинство этих работ связано с изучением полимеров, не содержащих в своём составе растворителей или пластификаторов. Это обусловлено тем, что термоэластопласти обычно применяют в полимерных материалах в непластифицированном виде при высокой температуре переработки (Noshey A. et al. 1977, Korley L.T. et al. 2006, Sanchez-Adsuar M.S. et al. 1998, Керча Ю.Ю. и др. 1998, Mikhailov Yu. M. et al. 2008, Seymour R. W. et al. 1973). Положительной особенностью полиуретановых блок-сополимеров, обладающих свойствами термоэластопластов, является их способность к пластификации. При этом материалы на их основе сохраняют достаточно высокие физико-механические характеристики (Mikhailov Yu. M. et al. 2005, 2010, 2011, Михайлов Ю.М. и др. 2011, Graff D.K. et al. 1999). Пластификация обеспечивает не только снижение температуры переработки термоэластопласта, но и направленное регулирование физико-механических и других эксплуатационных свойств материала. Поэтому изучение влияния пластификаторов на структурно-механические свойства термоэластопластов блочного строения является актуальным.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Уникальные характеристики полиуретановых блок-сополимеров обусловлены их сегрегационной структурой, придающей материалу свойства пространственно сшитого полимера. Узлами пространственной сетки, влияющими на механические свойства полиуретановых термоэластопластов, являются домены, состоящие из относительно коротких жестких уретановых фрагментов цепей блок-сополимера. Домены образуются в результате взаимной нерастворимости жестких (уретановых) и гибких (полиэфиуретановых) блоков. Количество образующихся доменов и их размеры (от единиц до десятков нанометров) зависят от ряда факторов, влияющих на степень сегрегации (химическое строение блок-сополимера, длина и соотношение размеров жестких и мягких блоков, температура и термическая предыстория, способ получения и др.).

Устойчивость физических узлов пространственной сетки, а, следовательно, и механические свойства блок-сополимеров должны зависеть не только от температуры и величины действующего напряжения, но и от концентрации и вида используемого пластификатора. Пластификаторы могут обладать различной селективностью действия по отношению к доменам, образованными жесткими и гибкими блоками сополимера и по этой причине изменять степень сегрегации и связанные с этим физико-механические свойства материала. При действии на термоэластопласт достаточно больших напряжений возможно изменение механизма деформирования и температурных границ перехода из вязко-упругого в упруго-вязкое состояние. Эти изменения могут быть связаны как с разрушением физических узлов сетки, так и с перестройкой надмолекулярной структуры полиуретанового блок-сополимеров.

Ранее, при исследованиях механизма деформации непластифицированных термоэластопластов были использованы различные экспериментальные методы (малоугловое и широкоугловое рассеивание рентгеновских лучей, динамический механический анализ, атомно-силовая микроскопия, ИК Фурье-спектроскопия), позволяющие охарактеризовать изменение структуры, ориентацию фрагментов цепи и доменных образований при деформировании (Kalmykov Yu. B. et al. 2010, Lee H.S. et al. 1999, Yeh F. et al. 2003, Yoo S. R. et al. 1997, Wang W. et al. 2010, Dai X.H. et al. 2004, Christenson E.M. et al. 2005).

Целью настоящей работы является изучение влияния пластификаторов на структуру и физико-механические свойства полиуретановых блок-сополимеров.

## **2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

В качестве полимеров изучены полиуретановые блок-сополимеры, синтезированный с использованием сложного олигоэфирдиола (сополимер этиленгликоля и себациновой кислоты), удлинителя цепи 1,4-бутандиола и 4,4'-дифенилметандизоцианата (ПУ1) или 2,4-толуилендизоцианата (ПУ2). Молекулярно-массовые характеристики:  $\bar{M}_n = 23530$ , ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.3$ ) для ПУ1 и  $\bar{M}_n = 11500$ , ( $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 5.9$ ) для ПУ2.

В качестве пластификаторов использовали сложноэфирные производные фталевой кислоты: дигидрофталат (ДГФ) и диметилфталат (ДМФ). Образцы пластифицированных полимеров получали отливкой из 2%-ных растворов полимера и пластификатора в тетрагидрофуране на тефлоновых полированных подложках. Для удаления остаточного растворителя пленки выдерживали в вакууме до постоянной массы при остаточном давлении около 650 Па. Остаточное содержание тетрагидрофурана в пленках не превышало 0,02 масс %.

Исследование деформационно-прочных характеристик в режиме растяжения индивидуальных и пластифицированных блок-сополимеров осуществляли на разрывной

машине при постоянной скорости деформирования  $2.5 \text{ мин}^{-1}$  с автоматической записью диаграммы растяжения ( Kalmykov Yu. B. et al. 2010).

Структуру индивидуального полиуретанового блок-сополимера исследовали методом реплик (Rabek J.F. 1983). с применением просвечивающего электронного микроскопа “Philips EM-301”. Полученные изображения обрабатывали с помощью программы ImageScope M.

Фазовый состав определяли методом рентгеновской дифракции на дифрактометре АДП2-01 (Cu-K $\alpha$ -излучение, Ni-фильтр), оснащенным программой для автоматизации процессов получения, обработки и анализа данных X-RAY, разработанной для рентгеновских дифрактометров серии “ДРОН” (Мартынов М.А. и др. 1972).

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие сегрегационной структуры в исходных блок-сополимерах подтверждено методами электронной микроскопии и рентгенофазового анализа (Рис. 1 и 2). Результаты электронно-микроскопических исследований свидетельствуют о том, что блок-сополимер ПУ1 обладает хорошо развитой двухфазной структурой с размерами дисперсной фазы до 500 нм и выше. ПУ2 более гомогенен, размеры дисперсной фазы меньше.

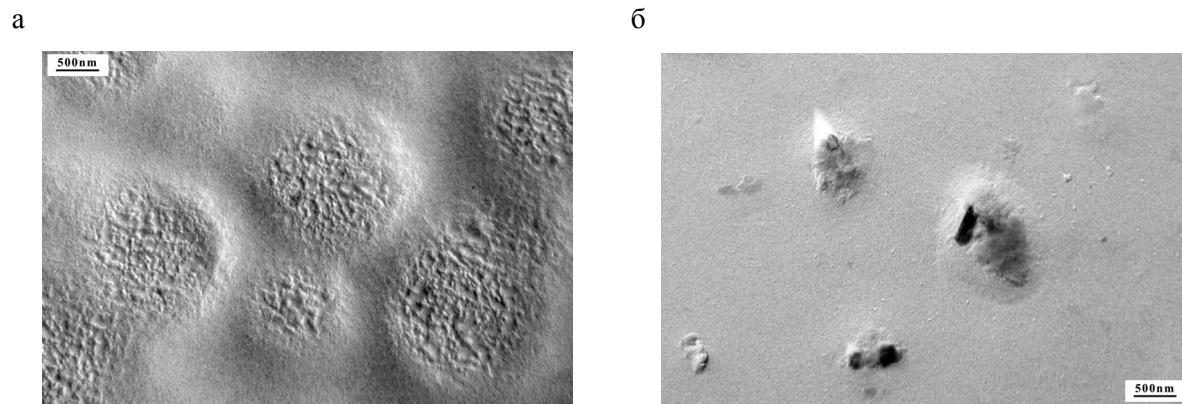


Рис. 1. Микрофотографии реплик исходных ПУ1(а) и ПУ2 (б)

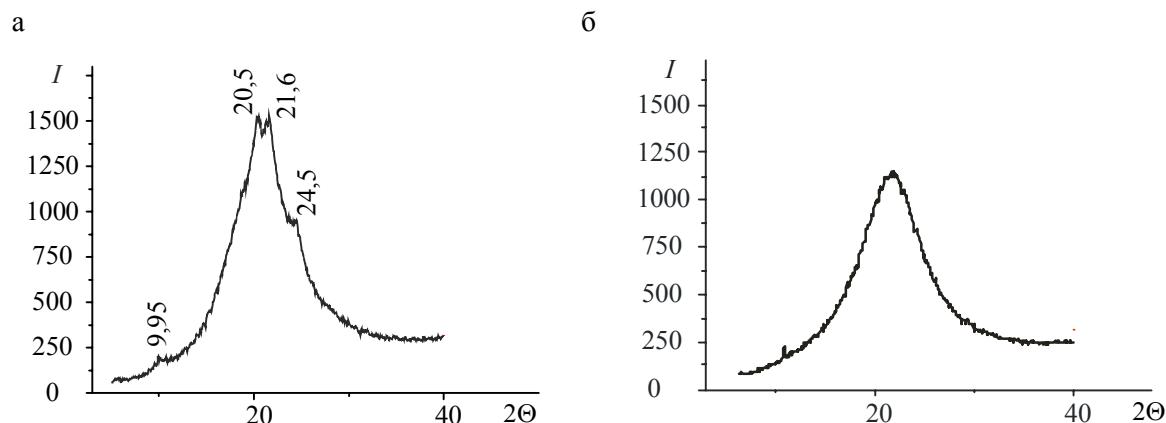


Рис. 2. Дифрактограммы ПУ1(а) и ПУ2 (б).

На дифрактограмме ПУ1 наряду с аморфным гало видны рефлексы при  $2\theta=9.95^\circ$ ,  $20.3^\circ$ ,  $21.6$  и  $24.5$  от кристаллической доменной фазы полимера с межплоскостными расстояниями  $\sim 8.89$ ,  $4.4$ ,  $4.1$  и  $3.6$  Å соответственно. Содержание кристаллической фазы в образце составляет около 5 %. Дифрактограмма ПУ2 в целом свидетельствует о его аморфной природе, заметен незначительный рефлекс при  $2\theta=9.95^\circ$ .

Результаты исследования структуры двух полимеров позволяют предположить, что ПУ1 на основе МДИ имеет более густую физическую сетку по сравнению с ПУ2 на основе ТДИ.

При механических испытаниях исходных термоэластопластов и образцов, содержащих 10% пластификаторов, наблюдалась визуальные признаки кристаллизации материала при его деформировании. При величинах деформации более 800 % бесцветный прозрачный образец становился белым. После релаксации напряжения, образцы снова становились прозрачными, при этом их остаточная деформация не превышала 100%.

Диаграммы растяжения исходных и пластифицированных образцов полиуретанов приведены на рис. 3 и 4. На рис.3 показано, что ПУ1с большей степенью межмолекулярных взаимодействий имеет и более высокие физико-механические характеристики по сравнению с ПУ2. Снижение температуры приводит к снижению деформации и росту прочности исходного ПУ1. При повышении температуры наоборот деформация растет, а прочность падает.

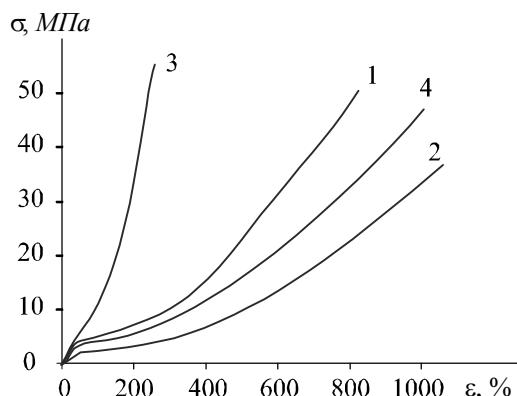


Рис. 3. Влияние температуры и состава жестких блоков на вид диаграмм растяжения индивидуальных полиуретанов:

1 — ПУ1,  $T=20^\circ\text{C}$ ; 2 — ПУ2,  $T=20^\circ\text{C}$ ; 3 — ПУ1,  $T=-50^\circ\text{C}$ ; 4 — ПУ1,  $T=30^\circ\text{C}$ .

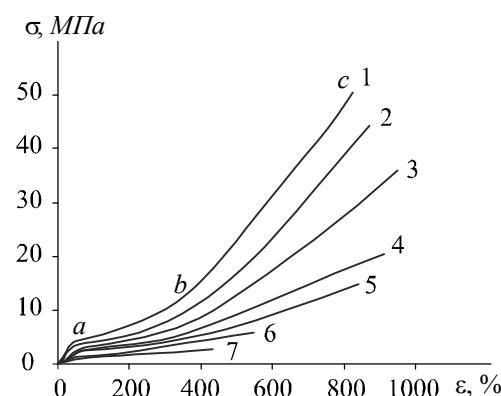


Рис. 4. Диаграммы растяжения пластифицированных ПУ1 с различным содержанием ДБФ:

1 — 0; 2 — 10; 3 — 20; 4 — 30; 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60 масс. %.  $T=20^\circ\text{C}$ .

S-образная форма кривых растяжения непластифицированного полимера сохраняется и для случаев деформирования пластифицированных полимеров (Рис.4). В соответствии с описанным в работах (Wang W. et al. 2010, Sauer B. B. et al. 2004), механизмом ориентационных процессов в непластифицированных термоэластопластах, деформация на участке *oa*, очевидно связана с ориентацией гибких проходных цепей, находящихся в эластичной аморфной матрице

сегрегированного сополимера. На участке  $ab$  возможны процессы кристаллизации и рекристаллизации кристаллитов полиэфирной фазы. На этом же участке начинается ориентация жёстких уретановых доменов. На участке  $bc$  происходит дальнейшая перестройка структуры, связанная с ориентацией жёстких доменов и уменьшением их размеров. В точке  $c$  происходит разрушение образца. Диаграммы растяжения ПУ1, пластифицированные ДБФ и ДМФ, имеют похожий вид.

Для изучения влияния пластификаторов на формирование физической сетки зависимости “напряжение — деформация” были аппроксимированы в координатах уравнения Муни-Ривлина (Тагер А.А. 2007):

$$\sigma = [2C_1(\lambda^2 - \lambda^{-1}) + 2C_2(\lambda - \lambda^{-2})]\varphi_2^{1/3}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  — напряжение,  $C_1$  и  $C_2$  — константы,  $\lambda$  — удлинение,  $\varphi_2$  — объемная доля полимера в пластифицированном полимере.

Как известно, константа  $C_1$  характеризует плотность пространственной сетки. Для классических сеток с химическими узлами:

$$2C_1 = \frac{dRT}{M_c}, \quad (2)$$

где  $d$  — плотность полимера,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  — температура,  $M_c$  — молекулярная масса отрезка цепи между узлами сетки.

Константа  $C_2$  зависит от факторов, влияющих на межмолекулярное взаимодействие (температура, надмолекулярная структура, присутствие растворителей или пластификаторов, степень ориентации и др.). Уравнение Муни-Ривлина обычно используют для измерения параметров сеток с химическими узлами. Возможность его применения для оценки параметров сетки с доменными физическими узлами в непластифицированных полиэфируретановых термоэластопластах показана в работе (Yoshihara N. Et al. 2003).

На рис. 5 приведены зависимости  $\sigma - \lambda$  для образцов ПУ1 с ДБФ и ДМФ, перестроенные в координатах уравнения Муни-Ривлина. Из приведенных данных видно, что уравнение Муни-Ривлина выполняется в диапазоне величин  $\lambda^{-1} > 0,2-0,4$  (при величинах относительной деформации не превышающих 200 – 400 %). Расчет констант  $C_1$  и  $C_2$  проводили на линейном участке зависимостей методом наименьших квадратов, при этом отрезок, отсекаемый на оси ординат равен величине  $C_1$ , а тангенс угла наклона равен  $2C_2$ .

Зависимости констант  $C_1$  и  $C_2$  от концентрации пластификаторов ДМФ и ДБФ приведены на рис. 6.

Зависимость  $C_1$  от концентрации пластификатора имеет экстремальный характер. По сравнению с непластифицированным полимером, константа  $C_1$  увеличивается при невысоких дозировках пластификатора, а затем снижается. Увеличение  $C_1$  может свидетельствовать о заметном уменьшении длины отрезков цепи между доменными узлами и увеличении количества доменов в единице объёма пластифицированного полимера. На основании этого можно считать, что пластификаторы ДМФ и ДБФ обладают селективностью действия и при невысоких дозировках способствуют увеличению количества доменных узлов физической сетки. При концентрациях пластификаторов более 20% величина  $C_1$  снижается до значений  $C_1$ , характерных для непластифицированного полимера. Таким образом, большие дозировки пластификатора снижают степень сегрегации и уменьшают эффективную плотность

физической сетки. Результаты сравнительной оценки влияния ДБФ и ДМФ на величину С1 показывают, что пластификатор ДМФ, характеризуется несколько большей селективностью действия. Повышенная селективность ДМФ, возможно обусловлена тем, что термодинамическое качество (растворяющая способность) этого пластификатора меньше, чем у ДБФ (Mikhailov Yu. M. et al. 2010). Как и следовало ожидать, константа С2 монотонно уменьшается при увеличении степени пластификации, что связано с уменьшением энергетического взаимодействия между отрезками цепей в пластифицированной полиэфирной матрице. Известно, например, что введение пластификаторов в полиэфиуретаны приводит к разрушению водородных связей, оказывающих значительное влияние на механические свойства этих полимеров (Mikhailov Yu. M. et al. 2011).

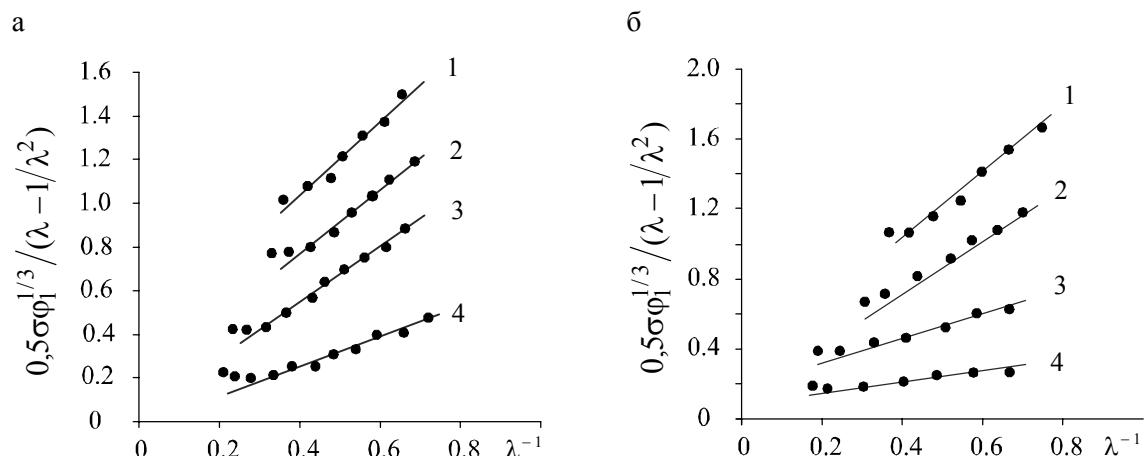


Рис. 5. Зависимости  $\sigma - \lambda$  для ПУ1 с различным содержанием пластификатора:  
а) 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50 % масс. б) 1 — 0; 2 — 10; 3 — 30; 4 — 50 % масс.  
ДБФ ДМФ

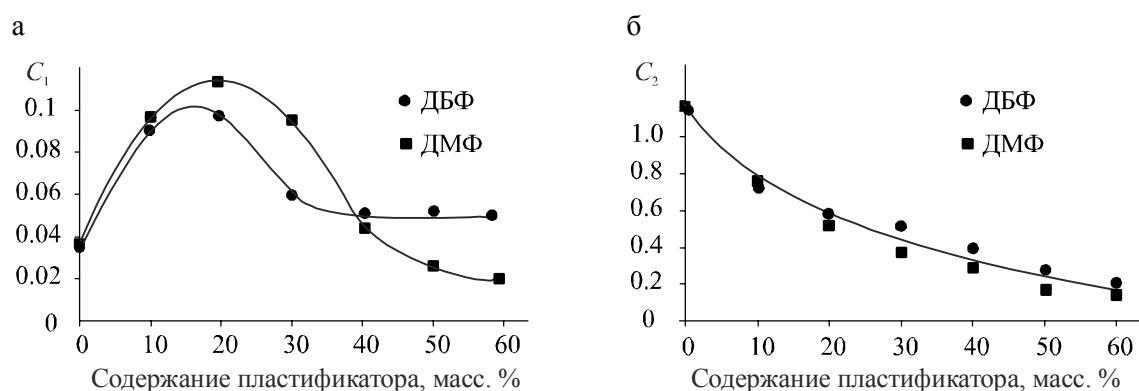


Рис. 6. Зависимость констант  $C_1$  (а) и  $C_2$  (б) от концентрации ДМФ (1) и ДБФ (2).

Влияние степени пластификации на параметры физической сетки, согласуется с видом концентрационных зависимостей величин разрывных прочностей и деформаций пластифицированных полиуретанов (рис. 7).

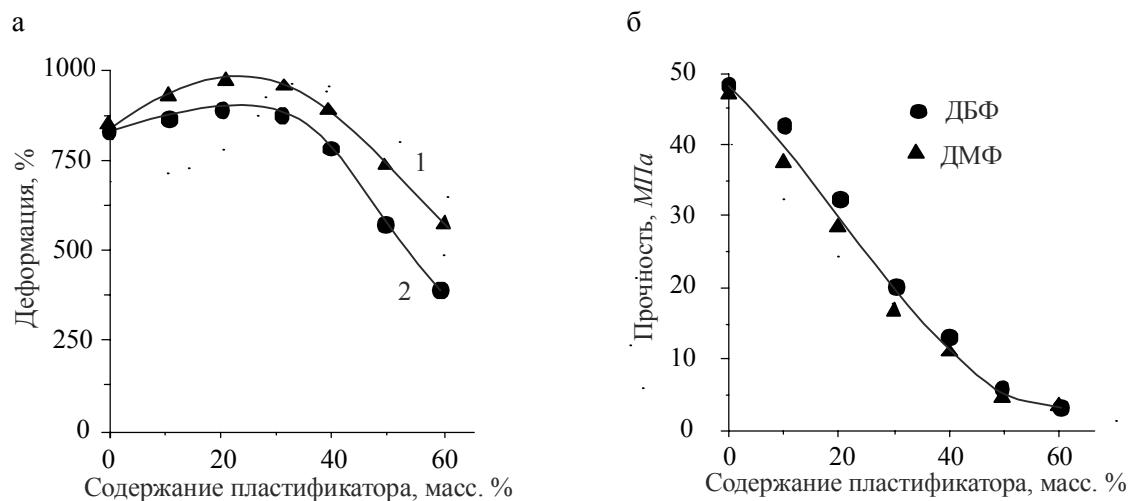


Рис.7. Зависимость разрывной деформации (а) и прочности (б) от концентрации пластификаторов.

Влияние пластификаторов на формирование доменной структуры может быть связано как с облегчением процессов сегрегации в результате увеличения молекулярной подвижности полимера, так и с изменением термодинамических условий растворимости жестких уретановых сегментов в аморфной полиэфирной матрице, содержащей пластификатор. При невысоких степенях пластификации, способствующих совершенствованию пространственной физической сетки, происходит увеличение разрывной деформации. Значительное снижение деформационных свойств при более высоких степенях пластификации можно объяснить снижением энергии межмолекулярного взаимодействия и увеличением дефектности сетки в результате частичного разрушения доменных узлов. Разрывная прочность пластифицированных ПУ1 монотонно снижается при увеличении степени пластификации и мало зависит от типа пластификатора. Снижение прочности связано, вероятно, с влиянием пластификатора как на энергию межмолекулярного взаимодействия, так и на уменьшение объёмной доли полимерных цепей, участвующих в образовании активной сетки. При концентрации пластификаторов более 60 масс. % (в области термодинамически неустойчивых составов) изученные бинарные системы значительно теряют свои эластические и прочностные свойства.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы закономерности влияния пластификаторов на структурно-механические свойства полиуретанов. Показана возможность использования уравнения Муни-Ривлина для оценки влияния пластификаторов на формирование пространственной физической сетки полиуретана. Показано, что сложноэфирные пластификаторы — производные фталевой кислоты обладают селективностью действия. При невысоких дозировках (до 30%) эти пластификаторы эффективно влияют на формирование доменной структуры блок-сополимеров и увеличивают

плотность физической сетки. При дальнейшем увеличении степени пластификации эффективная плотность сетки, величины разрывных деформаций и прочностей пластифицированного блок-сополимера снижаются. Показано, что при концентрациях пластификаторов, превышающих предел термодинамической совместимости компонентов, бинарные системы на основе полиуретана значительно теряют эластические и прочностные свойства, присущие сшитым эластомерам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Dai X.H., Xu J., Guo X.L., Lu Y.L., Shen D.Y., Zhao N., Luo X.D., Zhang X.L. 2004. ‘Study on Structure and Orientation Action of Polyurethane Nanocomposites’, *Macromolecules*, vol. 37, pp. 5615-5623.
- Christenson E.M., Anderson J.M., Hiltner F., Baer E. 2005. ‘Relationship between nanoscale deformation processes and elastic behavior of polyurethane elastomers’, *Polymer*, vol. 46, pp. 11744–11754.
- Graff D.K., Wang H.C., Palmer R.A., Schoonover J.R. 1999. ‘Static and Dynamic FT-IR Linear Dichroism Studies of Plasticization Effects in a Polyurethane Elastomer’, *Macromolecules*, vol. 32, pp. 7147–7155.
- Kalmykov Yu. B., Ganina., L. V., Mikhailov Yu. M. 2010. ‘Some Specific Features of Deformation of the Block Copolymer of divinyl and –methylstyrene’, *International Journal of Polymers and Technologies*, vol. 2, pp. 41-45.
- Korley L.T.J., Pate B.D., Thomas E.L., Hammond P.T. 2006. ‘Effect of the degree of soft and hard segment ordering on the morphology and mechanical behavior of semicrystalline segmented polyurethanes’, *Polymer*, vol. 47, pp. 3073-3082.
- Lee H.S., Yoo S.R., Seo S.W. 1999. ‘Domain and segmental deformation behavior of thermoplastic elastomers using synchrotron SAXS and FTIR methods’, *J. Polymer Sci., Part B: Polym. Phys.*, vol. 37, pp. 3233-3245.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu.B., Kiselev M.S., Macarova E.N. 2011, ‘Investigation of physico-chemical characteristics of thermo reversible polyurethane binders’, *Book of Abstracts. 5<sup>th</sup> Asia-Europe Symposium on Processing and Properties of Reinforced Polymers*. Leibniz Institute of Polymer Research Dresden. Dresden, Germany, p.114.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu.B., Macarova E.N. 2010, ‘Physico-chemical characteristics of filled composites based on thermoplastic polymers’, *Proceedings of 14<sup>th</sup> European Conference on Composite Materials*. Budapest, Hungary, p.204
- Mikhailov Yu. M., Ganina L. V., Tereshatov V. V., Shapaeva N. V., and Makarova E. N. 2008. ‘Effects of Phase Equilibrium and the Rate of Mutual Dissolution of Reactants on the Formation of Polyurethane Block Copolymers’ *Polymer Science, Ser. B*, vol. 50, pp. 57.
- Mikhailov Yu. M., Ganina L.V., Kalmykov Yu. B., Badamshina E. R. 2005, ‘Phase Equilibrium and Mutual Diffusion in the Polyurethane Thermoelastoplastics — Plasticizers Systems’, *Proceedings. of European Polymer Congress*. MSU. Moscow, P 5.3-18.
- Noshey A. and McGrath J. E. 1977. *Block Copolymers*. New York, London, Academic Press.
- Rabek J.F. 1983. *Experimental Methods in Polymer Chemistry*. A Wiley-Interscience Publication, N-Y.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Sanchez-Adsuar M.S., Pastor-Blas M.M., Martin-Martines J.M. 1998. ‘Properties of polyurethane elastomers with different hard/soft segment ratio’ *J. Adhesion*, vol. 67, pp. 327-345.

Sauer B. B., Mclean R. S., Gaymans R.J., Niesten M.J.E. 2004 ‘Crystalline morphologies in segmented copolymers with hard segments of uniform length’. *J. of Polymer Sci. Part B, Polymer Physics*, vol. 42, pp. 1783-1792.

Seymour R. W. and. Cooper S. L. 1973 ‘Thermal Analysis Polyurethane Block Polymers’, *Macromolecules*, vol. 6, pp. 48.

Wang W., Jin Y., Ping P., Chen X., Jing X., Su Z. 2010. ‘Structure Evolution in Segmented Poly(esterurethane) in Shape-Memory Process’ *Macromolecules*, vol. 43. pp. 2942-2947.

Yeh F., Hsiao B.S., Sauer B.B., Michel S., Siesler H.W. 2003. ‘In-Situ Studies of Structure Development during Deformation of a Segmented Poly(urethane–urea) Elastomer’ *Macromolecules*, vol. 36, pp. 1940-1954.

Yoo S. R., Lee Y. S., Seo S. W. 1997. ‘Orientation and Phase Structure of Polyurethanes Having Various Chemical Structures’ *Polymer (Korea)*, vol. 21, no. 3, pp. 467-479.

Yoshihara N., Ishihara H., Yamada T. 2003. ‘Relationship between Segment Structures and Elastic Properties of Segmented Poly(urethane-urea) Elastic Fibers’, *Polymer Engineering and Science*, vol. 43 no 11, pp. 1740-1754.

Керча Ю.Ю., Виленский В.А., Уровский В.Ф., Хасанов М.Ж., Голикова Ф.А. 1999, ‘Исследование свойств и структуры сегментированных полиуретанов на основе олигобутиленадипината’ В сб.: *Композиционные полимерные материалы*, вып.1, Наук. думка, Киев, с. 39-46.

Мартынов М.А., Вылегжанова К.А. 1972, *Рентгенография*. Химия, Москва. (Russia)

Михайлов Ю.М., Ганина Л.В., Терешатов В.В., Бадамшина Э.Р., Смирнов В.С., Калмыков Ю.Б., Лотменцев Ю.М. 2011. ‘Синтез и физико-химические свойства полиуретановых блок-сополимеров и их растворов’, Известия РАН, сер. хим., № 9, с. 41–50. (Mikhailov Yu. M., Ganina L. V., Tereshatov V. V. Badamshina E. R., Smirnov V. S., Kalmykov Yu. B., Lotmentsev Yu. M. 2011, ‘Synthesis and physical chemical properties of polyurethane block copolymers and their solutions’, *Russian Chemical Bulletin Ser. Chem.*, vol. 60).

Тагер А.А. 2007. *Физико-химия полимеров*, Изд.4., Научный мир, Москва. (Russia)

**SURFACTANTS SOLUBILIZING EFFECT ON OIL AND PRODUCED  
WATER TREATMENT**

Galia S. Khuzina, Lubov A. Magadova, Marina S. Podzorova  
Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 65, Leninsky prospect,  
Moscow 119991, Russian Federation

**Abstract**

*Surfactant solubilizing ability is ability to produce solubilised oil in water solution. Stable dispersed systems are self-induced straight ultramicro emulsions, that form because of spontaneous mutual penetration of surfactants solutions and crude oil. Oilfield well production treatment and field pipeline transport surfactants solubilizing ability analysis results are presented in current work.*

**Key words:** surfactants, micellization, solubilization, CMC (critical micelle concentration) solubilizing ability, water treatment

На процесс подготовки воды при очистке ее от остаточной нефти влияет солюбилизирующая способность поверхностно-активных веществ (ПАВ), используемых в процессах внутрипромыслового транспорта и подготовки нефти.

Дифильность молекул ПАВ, то есть наличие у них полярной и неполярной частей, – характерная особенность их строения, придающая этим молекулам особые свойства. С увеличением асимметрии молекул (рост длины гидрофобной цепи), их поверхностная активность возрастает (правило Траубе), и, соответственно, усиливается их особенное поведение в растворе. При малых концентрациях ПАВ образуют истинные растворы, диспергируясь до отдельных молекул (или ионов). Однако с ростом концентрации двойственность свойств молекул таких дифильных веществ приводит к самоассоциации их в растворе, результатом чего является образование так называемых мицелл. В соответствии с рекомендациями Международного союза теоретической и прикладной химии (ИЮПАК), мицеллами называют агрегаты из длинноцепочечных дифильных молекул или ионов ПАВ, образующиеся самопроизвольно в их растворах при определенной концентрации, зависящей от природы полярной группы и, особенно, от длины цепи молекулы. Образование мицелл происходит при кооперативном связывании между собой мономеров при концентрациях, превышающих довольно узкую область, называемую критической концентрацией мицеллообразования (ККМ).

Термодинамической движущей силой мицеллообразования являются гидрофобные взаимодействия. Так, если дисперсионной средой является вода, а дисперсной фазой – углеводородная фаза, то углеводородная часть дифильной молекулы выталкивается из водной среды, чтобы избежать, насколько возможно, контакта цепи с водой. В результате образуются мицеллы, внутренняя часть которых, так называемое ядро, состоит из жидкого углеводорода (объединившихся плотно упакованных углеводородных цепей), а внешняя, обращенная к водному раствору – из полярных групп.

Различают прямые и обратные мицеллы. Идеализированные структуры прямых и обратных мицелл приведены на рисунке 1. В воде и в других полярных растворителях ПАВ ассоциируют

с понижением свободной энергии раствора. Данный процесс включает в себя создание поверхности, разделяющей полную фазу с гидрофобной частью ПАВ. Эти гидрофобные части ассоциируют (объединяются) с образованием нанокапелек нефти как взаимопроникающих частей, которые отделены от воды или растворителя гидрофильной или сольвофильной концевой группой (головой). Концевые группы (головы) служат основой для создания структуры двойного электрического слоя между водной и нефтяной псевдофазами.

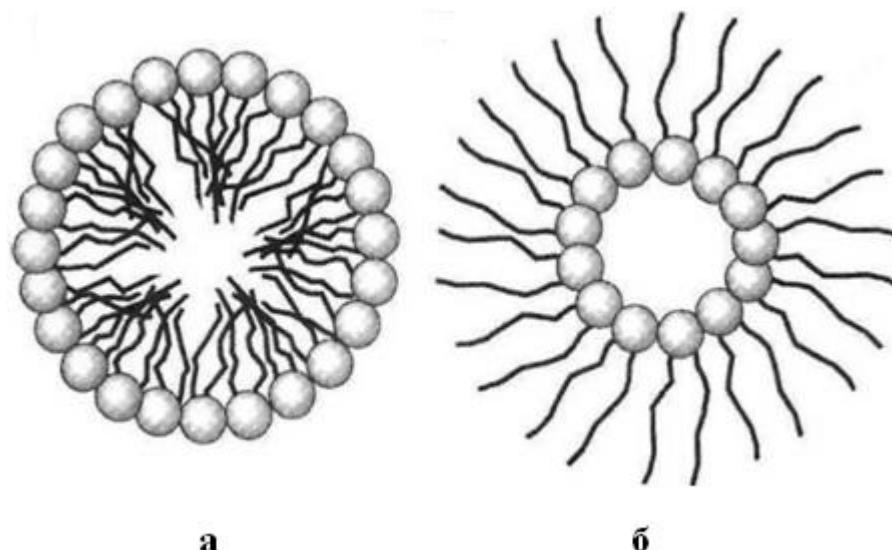


Рис. 1. Схематические структуры номинально сферических (а) и обратных (б) мицелл.

Долгое время существовали различные точки зрения на вопрос, являются ли мицеллы сферическими. Многие из ранних моделей предполагали идеальную сферическую форму мицелл, но на настоящий момент общепринятым является тот факт, что ненабухшие мицеллы с большой вероятностью могут отклоняться от идеальной сферической формы, особенно, если упаковка концевых групп (голов) «разбавлена» до того, чтобы полностью покрыть поверхность раздела «растворитель-нефть». Наиболее часто отклонения от сферичности наблюдаются в случае обратных мицелл, где силы, поддерживающие сферическую форму, наиболее активны, если взаимоотталкивающие головы собраны вместе. Как обратные, так и обычные мицеллы обретают более сферическую форму при набухании в растворителе. Такие набухшие мицеллы известны как капельки микроЭмульсий.

Мицеллообразование – самопроизвольный процесс, т.е. изменение потенциала Гиббса отрицательно ( $\Delta G < 0$ ). Основной вклад в величину изменения потенциала Гиббса  $\Delta G$  вносит не изменение энталпии, незначительное по величине, а изменение энтропии. Удаление из воды в мицеллы углеводородных цепей дифильных молекул разупорядочивает структуру воды, в результате чего энтропия системы увеличивается ( $\Delta S > 0$ ).

С мицеллообразованием связан процесс солюбилизации, играющий важную роль во многих природных и технологических процессах. Термин солюбилизация введен в науку первооткрывателем мицелл Мак-Беном для обозначения особого способа перевода нерастворимого в данном растворителе вещества в раствор путем предварительного образования коллоидной системы, частицы которой способны поглощать это вещество.

В водных мицеллярных растворах солюбилизируются вещества, нерастворимые в воде; в органических растворах ПАВ, где внутренняя часть мицелл состоит из полярных групп, солюбилизируются полярные молекулы воды. Солюбилизация происходит в том случае, когда в растворе есть мицеллы ПАВ ( $C_{ПАВ} > ККМ$ ). Коллоидное ПАВ в этом случае называется солюбилизатором, а коллоидно-растворенное вещество - солюбилизатом.

Солюбилизация — самопроизвольный и обратимый процесс; конкретной концентрации поверхностно-активного вещества и температуре соответствует вполне определенное насыщение раствора солюбилизатором. В результате солюбилизации получаются устойчивые дисперсные системы.

В зависимости от природы солюбилизаторов реализуются разные способы расположения их внутри мицеллы. Неполярные углеводороды (например, бензол), как правило, растворяются во внутренней части мицелл (рис. 2, а); частично смешивающиеся полярные вещества (например, фенол, октанол, длинноцепочечные амины) растворяются внутри мицелл так, что их углеводородные цепи направлены в объем мицелл, а полярные группы — в водную fazу (рис. 2, б). Нерастворимые в углеводородах органические вещества (сложные спирты, сахар, некоторые красители) адсорбируются на внешней поверхности мицелл.

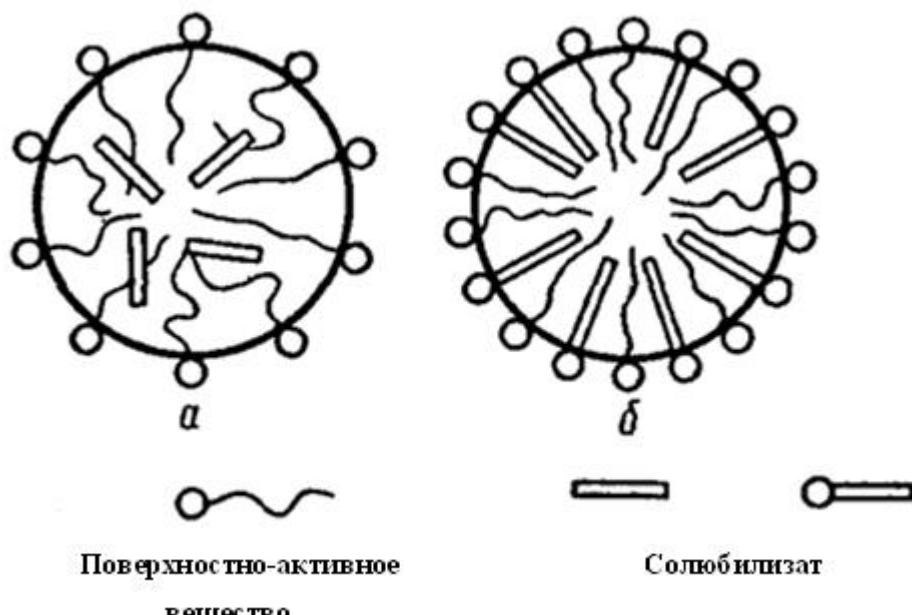


Рис. 2. Схематическое изображение солюбилизации углеводородов (а) и полярных органических веществ (б) в мицеллах ПАВ

Поверхностно-активные вещества с короткими углеводородными цепями (менее восьми метиленовых групп) не обладают солюбилизирующей способностью, поскольку размер их молекул настолько мал, что они свободно внедряются в пространство между молекулами воды. Иными словами, образование мицелл у таких ПАВ практически не происходит.

Независимо от того являются ли концевые группы заряженными или нет, их упаковка определяется силами отталкивания между ними, а также силами сольватации с растворителем.

Ионная сила также влияет на степень связывания противоиона с заряженной концевой группой (головой) и, соответственно, на силы отталкивания между концевыми группами (головами).

При солюбилизации в пластинчатых мицеллах органическое вещество входит внутрь мицеллы, располагаясь между углеводородными концами молекул ПАВ и тем самым раздвигая слои молекулярных цепей. Изменение строения пластинчатых мицелл при солюбилизации изображено на рис. 3.

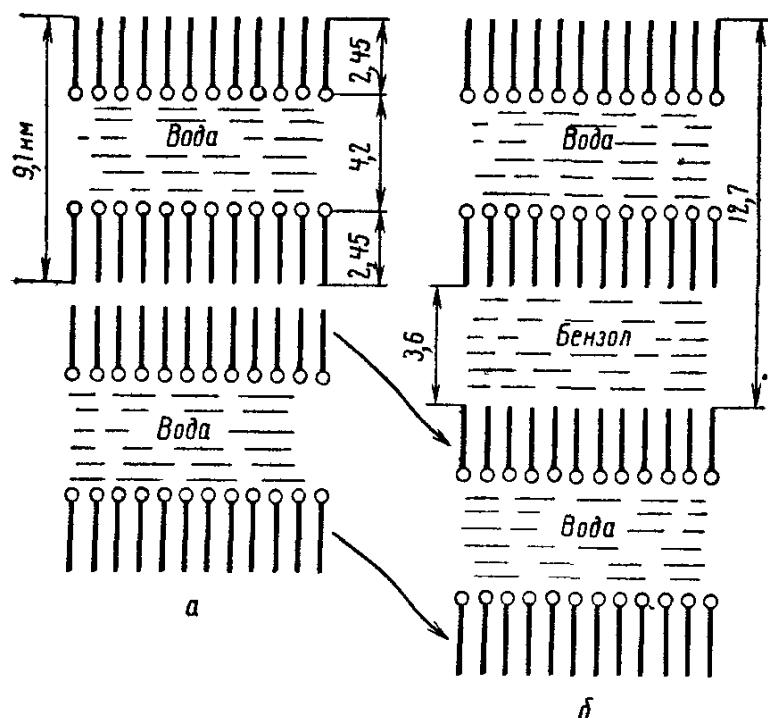


Рис. 3. Солюбилизация бензола в мицелле олеата натрия

а – мицеллярный раствор до солюбилизации; б – то же после солюбилизации

Растворяющая способность мицелл важна и в тех случаях, когда количества растворяемого вещества малы (на одну мицеллу приходится всего лишь несколько молекул). Мицеллярные растворы дают возможность оценивать кислотно-основные или электрохимические свойства соединений, нерастворимых другими способами. Они делают возможным проведение определенных химических процессов, связанных с мицеллярным катализом. Мицеллы обеспечивают транспорт нерастворимых образцов через неблагоприятную в других случаях фазу раствора. Так, например, с помощью мицелл транспорт веществ может быть использован для ускорения созревания и роста кристаллов, которые могут быть желательным или нежелательным побочным эффектом присутствия избытка ПАВ в метастабильной и многофазной системе. Все эти особенности существенны на начальном этапе растворения основных химических агентов, нерастворимых иными способами.

При объяснении механизма солюбилизации под действием неионогенных ПАВ принимают, что их влияние аналогично эффекту ионогенных ПАВ. В соответствие с этим, неполярные

вещества растворяются внутри мицеллы в углеводородной среде. Полярные молекулы со слабо гидрофильными группами (типа высших жирных спиртов) своей гидрофобной частью находятся в пограничном слое с внутренней стороны, а гидрофильной частью направлены наружу, то есть в водную среду по периферии мицеллы. Вещества не растворимые ни в воде, ни в углеводородах (например, диметилфталат) адсорбируются на поверхности мицелл.

Значения ККМ для большинства неионогенных ПАВ существенно ниже, чем ККМ соответствующих ионогенных продуктов, поэтому в разбавленных растворах солюбилизирующее действие неионогенных поверхностно-активных веществ эффективнее, чем действие ионогенных ПАВ.

Солюбилизирующая способность деэмульгаторов характеризует их свойство образовывать солюбилизованный раствор нефти в воде. Особенно концентрированные солюбилизованные растворы образуются при интенсивном гидродинамическом воздействии и при одновременном присутствии химических реагентов, применяемых для интенсификации нефтедобычи, ингибиторов солеотложения и коррозии, применяемых в системе нефтесбора. Такие солюбилизованные растворы могут смешиваться с водой в любых соотношениях, не изменяя при этом устойчивости прямой эмульсии. По причине того, что нанокапельки нефти растворяются в воде за счет солюбилизации в мицеллах ПАВ, образуется микроэмulsionия нефти в воде.

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Исследование солюбилизирующих свойств ПАВ, применяемых для внутрипромыслового транспорта и подготовки скважинной продукции на нефтяном месторождении, выявление процесса солюбилизации как причины образования устойчивых прямых эмульсий, практически не разрушаемых традиционными методами подготовки воды на промысле.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данной работе исследовалась солюбилизирующая способность применяемых на промысле поверхностно-активных веществ, а именно, деэмульгатора СНПХ-4315Д, ингибитора коррозии Сонкор-9011М, ингибитора солеотложения СНПХ-5312Г. Исследования проводились на нефти, поступающей на установку предварительного обезвоживания, и модели пластовой воды, соответствующей пластовой воде месторождения по общей минерализации.

В качестве показателя солюбилизирующей способности  $C^e$  принималось отношение концентрации нефти в воде  $C_o$ , полученной в присутствии деэмульгатора, к концентрации нефти в воде  $C_x$ , полученной в холостом опыте:

$$C^e = C_o / C_x$$

Лучшими по показателю солюбилизирующей способности являются деэмульгаторы, имеющие наименьшее значение  $C^e$ .

Солюбилизирующая способность определялась следующим способом:

- В делительную воронку конической формы наливали 400 мл модельной воды и перемешивали с помощью мешалки пропеллерного типа при скорости 2600 об/мин. Затем

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

при включенной мешалке медленно порциями вливали безводную нефть в течение 1 минуты. Нефть добавляли в количестве 1% от объема воды. По окончании добавления нефти смесь перемешивали в течение 5 минут. После этого при включенной мешалке в смесь микродозатором вводили ПАВ в товарной форме при технологически применяемых дозировках, а именно: деэмульгатор СНПХ-4315Д – 30 г/т нефти, ингибитор коррозии Сонкор-9011М – 25 г/м<sup>3</sup> воды, ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т – 20 г/м<sup>3</sup> эмульсии. Смесь перемешивали в течение 3 минут. После этого мешалку выключали и выдерживали в течение 24 часов при комнатной температуре.

- Через 24 часа из делительной воронки отбирали для анализа среднюю пробу воды объемом 100 мл. Концентрацию нефти в отобранных пробах воды  $C_d$  определяли на спектрофотометре КФК-ЗКМ по ОСТ 39-133-81 (рис.4). В качестве базы сравнения использовали результаты, полученные в холостом опыте без дозирования ПАВ.



**Рис.4.** Спектрофотометр КФК-ЗКМ

Полученные результаты исследования представлены в таблице 1.

**Таблица 1.** Солюбилизирующая способность реагентов

Проба	Содержание нефтепродуктов в воде, мг/дм <sup>3</sup>	Показатель солюбилизирующей способности
Холостая проба (1)	17	1,00
Холостая проба (2)	17	1,00
Деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	20	1,18
Деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	21	1,24

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Ингибитор коррозии Сонкор-9011М (1)	18	1,06
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М (2)	19	1,12
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т(1)	4	0,24
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т(2)	4	0,24
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	11	0,65
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	11	0,65
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М+ деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	18	1,06
Ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	17	1,00
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (1)	83	4,88
Ингибитор солеотложения СНПХ-5312Т + ингибитор коррозии Сонкор-9011М + деэмульгатор СНПХ-4315Д (2)	82	4,82

Таким образом, можно сделать следующие выводы:

используемые при внутримысловом транспорте скважинной продукции нефтяного месторождения ПАВ проявляют солюбилизирующую способность и усиливают солюбилизирующие свойства используемого деэмульгатора. Обнаруженные свойства ПАВ приводят к образованию тонкодисперсной эмульсии, что усложняет подготовку пластовой воды.

## REFERENCES

- Абрамзон А. А. Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. – 2-е изд., перераб. и доп. – Л.: Химия, 1981. – 304 с.
- Буканова Е. Ф. Коллоидная химия ПАВ. Часть 1. Мицеллообразование в растворах ПАВ. – М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 2006. – 80 с.
- Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 512 с.
- Ланге К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. Пер. с англ./ Под научной редакцией Зайченко Л. П. – СПб.: Профессия, 2007. – 240 с.
- Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах / Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Пер. с англ. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – 528 с.
- Сахабутдинов Р.З., Губайдулин Ф.Р., Исмагилов И.Х., Космачева Т.Ф. Особенности формирования и разрушения водонефтяных эмульсий на поздней стадии разработки нефтяных месторождений. – М.: ОАО «ВНИИОЭНГ», 2005. – 324с.

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Тронов В.П., Тронов А.В. «Очистка вод различных типов для использования в системе ППД». Казань: «Фэн». 2001 – 560 с.

Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.

Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. Пер. с нем./ Под редакцией Лебедева Н. Н. Издание 2-е. – М.: Химия, 1982. – 752 с.

Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.

**NEW MEANS AND METHODS FOR PROVIDING MATERIALS ANTIMICROBIAL  
RESISTANCE FOR SPACE APPLICATIONS**

Natalia D. Novikova

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences, 76A, Khoroshevskoye shosse, Moscow, 123007, Russia.

E-mail:novikova@imbp.ru

**Abstract**

*At the present moment it is widely known, that microorganisms are able to grow on the materials of different chemical structure (plastics, metals, rubbers, glasses, woods et cetera), causing their bio-damage and reducing their lifetime. The long-time experience of orbital station MIR and International Space Station exploitation shows the appearance of polymers' bio-damage and metals' bio-corrosion processes, followed by the failures in operation of various equipment, malfunctioning of life-support systems. There was conducted investigation on the selection and experimental substantiation of means and methods of protection of the materials, used in space objects, against microbial contamination and bio-damages. The methods of materials' certification on microbial resistance were developed. In the process of these activities new methodical and technological procedures of creation of materials with preset bio-resistant properties were used. Application of the achieved results in space industry will secure not only the prolongation of timeframes of exploitation of the construction materials and equipment, but also have a positive effect on the sanitary-hygienic and ecological situation.*

**Key words:** materials, microbial degradation, anti-microbial protection, biocide film coatings

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Российский опыт эксплуатации длительно действующих космических объектов свидетельствует о том, что по мере увеличения продолжительности полета все большее значение приобретают экологические проблемы замкнутых объемов, связанные как с безопасностью экипажа, так и с надежностью космической техники. Среди них важнейшее значение принадлежит микробному фактору. Стремясь создавать и поддерживать в космическом объекте адекватную своим потребностям среду обитания, человек неминуемо обеспечивает благоприятные условия для жизнедеятельности микроорганизмов, надежно контролировать развитие которых имеющимися на борту техническими средствами практически невозможно.

Процессы микробной контаминации среды, оснащения и оборудования обитаемых отсеков протекают с высокой интенсивностью в условиях непрерывной работы сменяющихся экипажей на борту орбитальных комплексов, при осуществлении грузопотока (доставки с Земли заменяемого оборудования, расходуемых материалов и т.п.), использовании ряда систем, обеспечивающих регенерацию продуктов жизнедеятельности человека. При этом, учитывая многолетние сроки эксплуатации космической техники, создаются необходимые предпосылки для реализации механизмов отбора и адаптации, а также проявления изменчивости со стороны микробиоты, развития процессов резидентного заселения среды космического комплекса различными группами микроорганизмов в качестве своеобразной экологической ниши.[1-3]

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Очевидно, что эти процессы могут приобретать опасный и необратимый характер в силу участия в них патогенных для человека агентов и микробов - биодеструкторов, способных вызывать биоповреждения конструкционных материалов, отказы и нарушения в работе различного оборудования [4-6] и практической невозможности осуществления в условиях полета процедур тотальной стерилизации.

Проблема микробиологических повреждений различных материалов на Земле общеизвестна. В настоящее время часть выпускаемой промышленной продукции в той или иной степени повреждается микроорганизмами. Требования к надежности и долговечности материалов и изделий особенно важное значение приобретают при конструировании, производстве и эксплуатации космических летательных аппаратов. Значительная опасность, которую может представлять в космическом полете повреждение полимерных материалов микроорганизмами, заставляет обратить особое внимание на решение проблемы биостойкости материалов, применяемых в космических кораблях. Особо большое значение решение этих вопросов приобретает именно при длительной эксплуатации космических объектов, включая орбитальные станции и будущие межпланетные экспедиции.

В настоящее время для обеспечения микробиологической чистоты в процессе подготовки и эксплуатации космических объектов используются дезинфицирующие средства (биоциды). Однако их применение имеет ряд недостатков:

- ограниченный во времени эффект и необходимость вследствие этого периодического повторения дезинфицирующих процедур;
- токсичность для человека;
- большая трудоемкость для экипажа;
- невозможность обработки труднодоступных зон.

Более радикальным и перспективным решением проблемы могло бы явиться придание самим материалам антимикробных свойств. Однако простое введение биоцида в структуру защищаемого материала на стадии его изготовления не обеспечивает пролонгированной антимикробной защиты за счет низкой концентрации биоцида на поверхности материала, а также в связи с тем, что низкомолекулярный биоцид достаточно быстро выходит («выпотевает») из высокомолекулярного полимера.

Существуют два способа защиты материалов этим путем:

1. Введение биоцида в качестве компонента композиции;
2. Нанесение на материал пленочного покрытия, содержащего биоцид.

Недостатками первого метода является:

- возможность изменения свойств биоцида в процессе переработки материала и изготовления готового изделия;
- возможность выхода биоцида из материала на поверхность (выпотевание) с дальнейшим удалением;
- низкая концентрация биоцида на поверхности материала.

Для того, чтобы избежать этих недостатков используются пленочные покрытия с высоким содержанием биоцида.

Этот способ также имеет существенные недостатки:

-во многих случаях сложность нанесения лакового покрытия без изменений поверхностных свойств материала (воздействие растворителя);

- существенные изменения технологических свойств поверхности материала после нанесения покрытия;

- низкая адгезия покрытий к поверхности материала;

- возможность агрегации биоцида с выделением в отдельную фазу и его выходом на поверхность лакового покрытия - выпотевание с дальнейшим удалением.

Последнего удается избежать при химическом связывании биоцида с полимерным связующим, входящим в состав композиции пленочного покрытия.

Важным элементом прогнозирования процессов биоповреждений материалов, используемых в пилотируемых космических аппаратах, является оценка их микробиологической стойкости. Однако, традиционные методы испытаний материалов и изделий на микробиологическую устойчивость, используемые в настоящее время [7-8], не являются, согласно нашим данным, достаточно надежным и репрезентативным по отношению к поставленной задаче. В первую очередь, это связано с тем, что при проведении испытаний в соответствии с данными методами не учитываются особенности взаимодействия микроорганизмов с материалами, специфичные для условий их эксплуатации в обитаемом отсеке космического объекта. Это относится как к видовому составу ассоциации микробов, используемых в качестве тест - культур, так и к особенностям среды, в которой осуществляется взаимодействие, например, по такому параметру, как присутствие конденсата атмосферной влаги, формирующегося в герметично замкнутых кабинах при пребывании в них человека.

Таким образом, в целях обеспечения микробиологической безопасности среды обитания орбитальных станций при многолетних сроках эксплуатации наиболее приоритетными задачами, требующими решения, следует считать следующие:

- разработка адекватной методики для аттестации материалов на микробиологическую стойкость; - создание биоцидных пленочных покрытий пролонгированного действия для защиты материалов от микробной контаминации и биоповреждений.

## **2. МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ**

Для испытаний конструкционных материалов, применяемых в космической отрасли на микробиологическую стойкость, а также для тестирования эффективности биоцидных пленочных покрытий необходимо было сконструировать имитационный стенд, позволяющий моделировать на Земле физические и физико-химические условия космического полета, исключая невесомость. Такой стенд был создан и размещен в специальном помещении, в котором обеспечивалась стабилизация температуры.

Основой имитационного стендад являются две климатические камеры. Одна является экспериментальной, другая - контрольной. Конструктивно камеры идентичны и размещены на расстоянии 4 м друг от друга в специальном теплоизолированном помещении с кондиционированными по температуре и влажности условиями. В обеих камерах поддерживается заданный по температуре и влажности режим. В экспериментальной камере имеются также источники электромагнитного излучения, она находится в поле нейтронного и гамма-излучения. На рисунок 1 приведено фото экспериментальной климатической камеры.



Рис.1. Экспериментальная климатическая камера

Экспериментальная климатическая камера представляет собой термостат, образованный теплозащитными панелями, выполненными из блоков пенопласта толщиной 50 мм, герметично облицованных внутри и снаружи листом из нержавеющей стали 12Х18Н10Т толщиной 0,7 мм. Внутренний объем камеры составляет 860 дм<sup>3</sup>, камера установлена на подставку. Внутри камеры размещен барабан, вращающийся со скоростью 1÷10 оборотов в час, с подвешенными к нему шестью кассетами. Каждая кассета имеет шесть поддонов с размещенными на каждом из них 14 чашками Петри с исследуемыми образцами материалов. Всего в одном эксперименте могут исследоваться 504 образца. Барабан, кассеты, поддоны, за исключением отдельных деталей, сделаны из пластика (метилметакрилат), чтобы предотвратить экранирование электромагнитных полей в местах расположения исследуемых образцов. Барабан установлен на салазках, привод вращения барабана состоит из двигателя РД-09 с передаточным числом 1/670, редуктора и ременной передачи. Лицевая и задняя стенки камеры имеют стеклянные окна для световой подсветки внутреннего объема размещенными снаружи люминесцентными лампами, а также для визуального контроля работы камеры в ходе проводимого эксперимента. Для имитации электромагнитной обстановки внутри камеры размещены низкочастотный излучатель в виде плоских пластин 90×90 см и высокочастотный излучатель в виде полых трубок. Радиационные поля в климатической камере создаются использованием двух закрытых источников, содержащих Со-60 (гамма-излучение) и Рu-Be (нейтронное излучение). Источники

излучения с защитой располагаются под камерой внутри подставки. Имеется совокупность источников, позволяющая варьировать радиационные поля в десять и более раз.

Температура воздуха внутри камеры измеряется двумя термопарами, расположенными по диагонали камеры. Датчики, расположенные по другой диагонали камеры, контролируют уровень влажности воздуха внутри камеры. Все измеряемые датчиками параметры экспериментальной и контрольной камер, а также помещения, где они расположены, регистрируются электронной системой сбора информации и записываются в виде массива данных в компьютер типа Pentium.

Сущность испытаний (аттестации материалов на микробиологическую стойкость) заключается в проведении наземных модельных экспериментов с образцами материалов, имитирующих процессы заражения и взаимодействия микроорганизмов с материалами в условиях космического полета, с оценкой последствий этого взаимодействия.

Обязательными условиями при проведении испытаний (аттестации) материалов является использование типовой микробиоты (бактериально-грибной ассоциации), участвующей в процессах контаминации материалов в реальных условиях космического полета, а также имитация воздействия на модельную систему "микроб-материал" следующих факторов:

- "пленочной" влаги, характерной для состояния поверхностей интерьера и оборудования в обитаемых отсеках;
- особенностей химического состава конденсата атмосферной влаги, формирующегося в обитаемых гермокабинах;
- характерного диапазона колебаний микроклиматических параметров, присущих среде эксплуатации материалов в обитаемых отсеках орбитальной станции.

Для проведения испытания материалов на микробиологическую стойкость в имитационном стенде создавались следующие условия:

1. Стандартные условия:

- Температура 24° С;
- Относительная влажность воздуха 50%;
- Мощность дозы фотонов 380 мкЗв/сут, плотность потока быстрых нейтронов ( $> 100\text{кэВ}$ ) 2.8 н/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ), амплитуда электромагнитного излучения 100 дБ.

2. Провокационные условия:

- Температура 28° С;
- Относительная влажность >90 %;
- Мощность дозы фотонов 2200 мкЗв/сут, плотность потока быстрых нейтронов ( $\geq 100\text{кэВ}$ ) 25.4 н/( $\text{см}^2 \cdot \text{с}$ ), амплитуда электромагнитного излучения 100 дБ.

Заданные параметры относительной влажности газовой среды в камерах создавались и поддерживались за счет использования имитатора конденсата атмосферной влаги гермокабин.

В результате проведения испытаний одновременно решается двуединая задача - обеспечение микробиологической безопасности при применении материалов в обитаемых отсеках станции как в медицинском отношении, так и в технологическом отношении, в части сохранения работоспособности и надежности эксплуатации космической техники.

Сущность методики испытаний материалов заключается в последовательном (сначала – бактерии, через 10 суток – грибы) их заражении бактериями и грибами – представителями среды пилотируемых космических объектов и экспонировании зараженных образцов в имитационном стенде в стандартных и провокационных условиях, реально имеющих место при эксплуатации орбитальных космических станций, в течение 56 суток. Оценка содержания микроорганизмов на образцах проводится на 14, 28, 42, и 56 сутки путем отбалтывания образцов (не менее 3 для каждой пробы) в стерильном фосфатном буфере, посева смывов на питательные среды, инкубирования посевов и учета колоний микроорганизмов. Кроме того в эти же сроки проводят оценку роста грибов на образцах по шестибалльной шкале как указано в таблице 1.

**Таблица 1.** Бальная система, используемая для характеристики роста грибов.

Балл	Характеристика балла
0	При осмотре под микроскопом рост плесневых грибов не виден
1	При осмотре под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий в виде неветвящихся гиф
2	При осмотре под микроскопом виден мицелий в виде ветвящихся гиф, возможно спороношение
3	При осмотре невооруженным глазом рост грибов едва виден, но отчетливо виден под микроскопом
4	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытуемой поверхности
5	При осмотре невооруженным глазом отчетливо виден рост грибов, покрывающих более 25% испытуемой поверхности

Для разработки методических и технологических приемов получения биоцидных пленочных покрытий, обладающих широким спектром антимикробного действия и пролонгированным эффектом, было предусмотрено формирование покрытий на основе стехиометрических интерполимерных полиэлектролитных комплексов, кремнийорганических покрытий и др.

Для оценки эффективности биоцидных пленочных покрытий испытания проводили в условиях, имитирующих процессы контаминации и взаимодействия микроорганизмов с материалами в обитаемых отсеках космического аппарата, с оценкой последствий этого взаимодействия как для состояния микробиоты, так и характеристик материалов. Помимо общепринятых методов оценки выживаемости, роста и изменчивости микрофлоры на опытных образцах для регистрации состояния материалов использовали микроскопирование и фотографирование их поверхности.

Обязательным условием при оценке эффективности биоцидных пленочных покрытий являлось использование типовой микробиоты, участвовавшей в процессах контаминации материалов в реальных условиях космического полета и, прежде всего на Международной космической станции (МКС). Среди этих микроорганизмов, в первую очередь, были выбраны наиболее устойчивые к различным физическим и химическим факторам и наиболее часто встречающиеся в среде МКС виды бактерий и грибов – биодеструкторов.

Для разработки рецептур и технологических приемов получения антимикробных пленочных покрытий, их нанесения и последующего тестирования использовали 2 материала: алюминиевый сплав и полиметилметакрилат (органическое стекло). С целью отработки и

стандартизации методик приготовления и формирования на поверхностях полимерного материала – полиметилметакрилата, и металла – сплава алюминия, пленочных покрытий из композиций, содержащих компонент, обладающий биоцидными свойствами, были синтезированы комплексы диметилалкилбензил-аммонийхлорида с двумя видами полимеров, содержащих кислотные группы: поли-*p*-стиролсульфонатом натрия и сополимером стирола с малеиновым ангидридом с частичным омылением ангидридных групп. Были разработаны и изготовлены антимикробные пленочные покрытия с различной концентрацией биоцидов. Покрытия наносили кисточкой, сушили в чашках Петри на воздухе при комнатной температуре. Тестирование эффективности антимикробных пленочных покрытий проводили в имитационном стенде при экстремальном режиме.

Сущность испытаний заключалась в заражении образцов материалов (полиметилметакрилата и алюминия), обработанных антимикробными пленочными покрытиями, ассоциацией бактерий и микромицетов, выделенных в условиях космического полета, выдерживании образцов в провокационных условиях в экспериментальной камере и в стандартных условиях в контрольной камере в течение 56 суток с последующей оценкой содержания микроорганизмов на образцах. Оценку эффективности разработанных антимикробных покрытий проводили по результатам посевов смывов с поверхности исследуемых образцов. Одновременно оценивали рост грибов по 6-балльной шкале как указано в таблице 1.

Для заражения образцов бактериями грибами использовали суспензию следующих видов микроорганизмов:

- *Penicillium expansum*;
- *Penicillium aurantiogriseum*;
- *Aspergillus versicolor*;
- *Aspergillus sydowii*;
- *Cladosporium cladosporioides*;
- *Bacillus licheniformis*;
- *Bacillus pumilus*;
- *Staphylococcus aureus*.

Концентрация каждого вида микроорганизма в суспензии составляла  $10^{5-6}$  КОЕ/мл. Суспензия, которую использовали, содержала 8 микроорганизмов - каждый в концентрации  $10^{5-6}$ , следовательно, общая концентрация была  $8 \times 10^{5-6}$ . И мы применяли около 0,1 мл суспензии на 5,0 см x 5,0 см поверхности. Таким образом, с учетом размеров образцов исходная микробная нагрузка составляла приблизительно  $10^4$ – $10^5$  КОЕ на образец.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для тестирования микробиологической стойкости нами были испытаны материалы около 200 наименований. В качестве примера представлены результаты, полученные по 6 материалам.

Испытаниям подвергались образцы конструкционных материалов, имеющие форму пластин размером 50 мм x 50 мм, следующих наименований:

1. Алюминиевая фольга АМГ – 5;
2. Лента техническая армированная ЛТ АрТ Пет –20-22-30 ТУ 154-82;

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

3. Лента техническая специальная (киперная) (ЛХБ –13-65) ГОСТ 2782-67;
4. Полиамид – 6-110 ОСТ В 6-05-5129-83;
5. Пленка полиэтилентерефталата ПЭТ – Э ГОСТ 24234-80;
6. Резина ТМКЩ-С ГОСТ 7338-77.

Результаты испытаний материалов на устойчивость к воздействию бактерий и грибов в стандартных и провокационных условиях представлены в таблицах 2 и 3.

Таблица 1. Результаты испытаний устойчивости материалов к воздействию бактерий

Наименование материалов	Стандартные условия	Провокационные условия
Алюминиевая фольга АМГ-5	-	+ -
Лента техническая (аримидная)	-	-
Лента техническая специальная (киперная)	+ -	+
Полиамид 6-110	-	+ -
Пленка полиэтилентерефталата	-	-
Резина	-	-

Примечание: + рост бактерий; + - сохранение бактерий; - отсутствие бактерий

Таблица 3. Рост грибов в баллах на материалах

Наименование материалов	Стандартные условия			Провокационные условия		
	Рост грибов в баллах					
	14 сутки	28 сутки	56 сутки	14 сутки	28 сутки	56 сутки
Алюминиевая фольга АМГ –5	0	0	0	2	3	3
Лента техническая (аримидная)	0	1	2	5	5	5
Лента техническая специальная (киперная)	0	1	2	5	5	5
Полиамид 6-110	0	1	1	3	4	5
Пленка полиэтилентерефталата	0	0	0	3	4	4
Резина	0	0	0	1	2	2

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Как видно из данных, представленных в таблице 2, в стандартных условиях бактерии сохранялись только на ленте технической специальной (киперной), а в провокационных условиях они обладали способностью развиваться на указанном материале. В провокационных условиях способностью к сохранению бактерии обладали только на алюминиевой фольге и полиамиде. На остальных исследуемых материалах они отмирали.

Из данных, изложенных в таблице 3, следует, что в стандартных условиях все материалы обладали грибостойкостью (их рост не превышал 2-х баллов). При испытании в провокационных условиях, получены следующие результаты:

- Алюминиевая фольга АМГ-5 – рост 3 балла, допустимый показатель для изделий, не работающих под электрической нагрузкой);
- Лента техническая аримидная ЛТ АрТ Пет –20-22-30 ТУ 154-82 – рост 5 баллов, материал не грибостойкий;
- Лента техническая специальная (киперная) (ЛХБ –13-65) ГОСТ 2782-67 – рост 5 баллов, материал не грибостойкий;
- Полиамид – 6-110 ОСТ В 6-05-5129-83 – рост 5 баллов, материал не грибостойкий (рис.5.6);
- Пленка полиэтилентерефталата ПЭТ – Э ГОСТ 24234-80 – рост 4 балла, материал негрибостойкий;
- Резина ТМКЩ-С ГОСТ 7338-77 – рост 2 балла, материал грибостойкий.

Таким образом, на основании проведенных исследований можно сделать заключение.

- 1) Резина ТМКЩ-С ГОСТ 7338-77 – материал биостойкий, не имеет ограничений по микробиологическим показателям (категория 1).
- 2) Алюминиевая фольга АМГ-5, Лента техническая аримидная ЛТ АрТ Пет, Лента техническая специальная (киперная) (ЛХБ –13-65) ГОСТ 2782-67, Полиамид – 6-110 ОСТ В 6-05-5129-83, Пленка полиэтилентерефталата ПЭТ – Э ГОСТ 24234-80 имеют ограничения по микробиологическим показателям для использования в космическом объекте (категория 2). При их эксплуатации в условиях повышенной температуры и влажности (например, в запанельном пространстве) необходима периодическая санитарная обработка.

Для тестирования эффективности антимикробных пленочных покрытий были отобраны следующие покрытия.

Для полиметилметакрилата:

1 композиция - изопропиловый спирт + комплекс стиромаль с катамином АБ с содержанием нейтрализованных малеиновых групп 50%+свободный катамин АБ (1,86); 2 композиция - изопропиловый спирт + комплекс стиромаль с катамином АБ с содержанием нейтрализованных малеиновых групп 50%+свободный катамин АБ (2,79);

Для алюминия:

2 композиция - изопропиловый спирт + комплекс стиромаль с катамином АБ с содержанием нейтрализованных малеиновых групп 50%+свободный катамин АБ (2,79); 3 композиция - изопропиловый спирт + комплекс с катамином АБ (2/3 по объему) и поливинилбутирадиль.

Полученные результаты по оценке роста грибов в баллах и определению содержания колониеобразующих единиц (КОЕ) бактерий и грибов на образцах материалов представлены в таблицах 4-6.

**Таблица 4.- Рост грибов в баллах**

Материал	Способ обработки	Контрольная камера				Опытная камера				Резуль-тат
		14с	28с	42с	56с	14с	28с	42с	56с	
Полиметил-метакрилат	Контроль	2	2-3	3-4	4	2	2-3	3-4	4	
	1 - композиция	0	0	0	0	0	0	0	0	+
	2 - композиция	0	0	0	0	0	0	0	0	+
Алюминий	Контроль	2	2-3	3-4	4	2	2-3	3-4	4	
	2 - композиция	0	0	0	0	0	0	0	0	+
	3 - композиция	0	0	0	0	0	0	0	0	+

Примечание: + результат положительный (покрытие эффективно)

Из данных, представленных в таблице 4, следует, что на контрольных образцах, не обработанных биоцидными пленочными покрытиями, на 56 сутки эксперимента рост грибов достигал 4 баллов, что свидетельствует о том, что исследуемые материалы (алюминий и полиметилметакрилат) являлись негрибостойкими. При осмотре невооруженным глазом на их поверхности был отчетливо виден рост грибов, покрывающих менее 25% испытуемой поверхности. С другой стороны, материалы, на поверхность которых до начала эксперимента были нанесены биоцидные пленочные покрытия, являлись грибостойкими, так как покрытия полностью подавляли рост микромицетов.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**Таблица 5.** - Содержание КОЕ грибов на поверхности материалов (на 56-е сутки эксперимента)

Материал	Способ обработки	Контрольная камера	Опытная камера	Результат
Полиметил- метакрилат	Контроль	$1.4 \times 10^5$	$3.6 \times 10^5$	
	1 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
	2 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
Алюминий	контроль	$2.2 \times 10^5$	$2.6 \times 10^5$	
	2 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
	3 -композиция	Не обн.	Не обн.	+

Примечание: + результат положительный (покрытие эффективно)

Результаты, изложенные в таблице 5, также демонстрируют полное подавление роста грибов на поверхности материалов, обработанных биоцидными пленочными покрытиями. Исходные же материалы, не обработанные биоцидными покрытиями, содержали на своей поверхности высокую концентрацию микромицетов, значения которой были даже выше, чем исходная контаминация. Таким образом, использованные для антимикробной защиты пленочные покрытия эффективно подавляли грибы, выделенные из среды обитания МКС, даже при экстремальных условиях, наиболее благоприятных для роста и развития большинства известных микромицетов.

**Таблица 6.** Содержание КОЕ бактерий на поверхности материалов (на 56-е сутки эксперимента)

Материал	Способ обработки	Контрольная камера	Опытная камера	Результат
Полиметил- метакрилат	Контроль	$1.0 \times 10^5$	$2.2 \times 10^5$	
	1 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
	2 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
Алюминий	контроль	$2.3 \times 10^5$	$2.8 \times 10^5$	
	2 -композиция	Не обн.	Не обн.	+
	3 -композиция	Не обн.	Не обн.	+

Примечание: + - результат положительный (покрытие эффективно)

Из представленных в таблице 6 данных следует, что на образцах полиметилметакрилата и алюминия, обработанных данными пленочными покрытиями, не отмечено наличия бактерий. В тоже время на контрольных образцах содержание микробов было высоким и достигало в опытной камере  $2.8 \times 10^5$  КОЕ на образец. При этом не отмечено существенных различий в уровнях микробной обсемененности контрольных образцов материалов в зависимости от их химического состава. Как металл, так и полимер содержали приблизительно одинаковое количество микроорганизмов.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в целях обеспечения микробиологической безопасности среды обитания орбитальных космических станций разработана и экспериментально обоснована методика аттестации конструкционных материалов на микробиологическую стойкость. Методика позволяет проводить заблаговременную оценку микробиологических рисков, сопровождающих длительную эксплуатацию пилотируемых космических объектов. Для защиты конструкционных материалов от контаминации и развития микроорганизмов, включая процессы микробиологических повреждений материалов, синтезированы пленочные биоцидные покрытия, которые обладают высокой эффективностью и широким спектром антимикробного действия. Данные покрытия могут найти применение не только в космической отрасли, но и в медицине, здравоохранении, пищевой промышленности – везде, где необходимо соблюдать биологическую чистоту и сохранять здоровье людей.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Novikova N.D., Review of the Knowledge of Microbial Contamination of the Russian Manned Spacecraft, Article, *Microbial Ecology*, 2004, 47 (2), 127-132.
2. Novikova N.D., Polikarpov N.A., Poddubko S.V., Deshevaya E.A. Microbial Monitoring in Confined Habitat: a review. Presented at the 52nd International Astronautical Congress, Toulouse, France, October 1-5, 2001, CD#IAA/IAF-01-G.4.08.
3. Mishra S.K.. Pierson D.L. Space flight effects on microorganisms., In J. Lederberg (ed.), *Encyclopedia of Microbiology*, 14. Academic Press, San Diego, CA, 1992, 53-60.
4. Novikova N.D., Microbiological risks in extended space mission. 11<sup>th</sup> International Conference “Space Activity and Relevant Insurance Applications”, Rome-March 15-16, 2001. Printed in Italy by Editoriale Ergon s.r.l., 2002, 245-253.
5. Novikova N.D., Polikarpov N.A., Poddubko S.V., Deshevaya E.A. The results of Microbiological Research of Environmental Microflora of Orbital Station MIR. Proceedings of the 31<sup>st</sup> International Conference on Environmental Systems. July 9-12, 2001, Orlando, Fl., CD # 2001-01-2310.
6. Ahearn D.G., Simmons R.B., Price D.L. et al., Fungal colonization of synthetic substrates for use in space craft. *Journal of Industrial Microbiol.*, 1995, 14, 26-30.
7. The RF State Standard 50804-95. “Cosmonaut’s environment in a piloted space vehicle. General medical and technical requirements”, 1995.
8. MIL – STD-810E. Military Standart. Environmental test methods and engineering guidelines, 1983.

## NEW APPROACHES TO CERAMIC COMPOSITES CREATION

Natalya N. Kluchnikova

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov,  
Belgorod, Russia (308012, Belgorod, Kostyukov street, 46)

### Abstract

*The obtained ceramo-metallic composite material has high physico-mechanical and performance characteristics that are achieved through efficiency of combining the modified argillaceous matrix with the aluminum filler. Raising the concentration of aluminum filler within the composite leads to strength increase. Moreover, the best figures were achieved with the composites containing 20% of aluminum filler. The presented characteristics of ceramo-metallic composite make it possible to state that this engineered material can be used for producing structures that operate under loads up to 170 MPa as well as under aggressive medium and temperature influence at the same time. More than that, this engineered ceramo-metallic composite can be used as a binder when producing corundum material with lowered caking temperature.*

**Key words:** composite, material, aluminum, characteristics

Развитие научно-технического прогресса требует применения новых высокопрочных химически- и абразивостойких строительных материалов, способных работать при высоких температурах, растягивающих и изгибающих напряжениях, ударных нагрузках. Создание эффективных и высокоэкономичных материалов - одна из основных задач современного строительного материаловедения. С самого начала цель создания композитов состояла в том, чтобы достичь комбинации свойств, не присущих каждому из исходных компонентов в отдельности. Наилучшим способом эта задача решается на пути создания керамических композиционных материалов. Композиционный материал можно изготовить из соединений, которые сами по себе не удовлетворяют всем предъявляемым к материалу требованиям.

Конструкционная металлокерамика с пониженной температурой спекания - один из наиболее перспективных материалов современной техники. Она экономически выгодна, обладает рядом ценных свойств, присущих как керамике (твердость, высокая прочность, малая ползучесть), так и металлу (высокая теплопроводность, электропроводность, стойкость к ударным нагрузкам).

Нами предложена идея получения керамометаллических композиционных материалов с высоким содержанием металлического наполнителя методом полусухого прессования с последующей сушкой и обжигом. Особенностью получаемого материала является то, что вводимый в него металл не только исполняет роль наполнителя, но и участвует в стадиях структурообразования композита. Приданье материалу специфических свойств возможно через управление процессами структурообразования при обжиге глин в присутствии металлического наполнителя. Исследование влияния металлической составляющей на физико-химические процессы при обжиге глин, определяющих физико-механические и эксплуатационные характеристики керамометаллического композита, является актуальной задачей современного материаловедения, способствующей расширению номенклатуры материалов и улучшению качества выпускаемой продукции.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

В качестве матрицы использовали каолинитовые глины. Керамика характеризуется низкой прочностью при растяжении в сочетании с высоким модулем Юнга, низкой ударной вязкостью. Применение глинистой составляющей позволяет значительно повысить прочностные свойства композиционных материалов в условиях эксплуатации при высоких температурах. Кроме того, глинистая составляющая способна в процессе обжига изделия привести к протеканию физико-химических реакций между компонентами, что позволяет получить материал с заданными эксплуатационными характеристиками. Необходимо отметить широкое распространение в природе, доступность и дешевизну применяемых глин по сравнению с другими оксидными системами, которые используют для получения керамометаллических материалов. Однако, при высоких температурах одной из причин выхода из строя изделий из керамики является растрескивание. Введение металлического наполнителя позволяет получить интересное сочетание важнейших эксплуатационных характеристик - высокой прочности (включая диапазон высоких температур), усталостной прочности и др. Основные преимущества таких композиционных материалов связаны с высокими температурами эксплуатации (что характерно для керамики) при одновременном значительном повышении прочностных свойств. При выборе металлического наполнителя предпочтение было отдано алюминию, так как он относительно дёшев, кроме того, обладает хорошей пластичностью и податливостью, низкой температурой плавления ( $660^{\circ}\text{C}$ ). Использование алюминия позволяет непосредственно придать композиционному материалу уникальные свойства этого металла, так как он в высшей степени технологичен, хорошо воспринимает пластическую деформацию, позволяет изделию работать в условиях растягивающих и изгибающих напряжений, ударных нагрузок. Хотя алюминий малопрочен, он способен образовывать намного более прочные композиты, которые обладают не только более высокими физико-химическими и механическими характеристиками, но и имеют небольшой вес. Кроме того, наряду с хорошими эксплуатационными и техническими характеристиками данные материалы являются частью существующих экосистем, поэтому композиты на их основе в наибольшей степени будут соответствовать современным экологическим требованиям. Именно такие материалы позволят осуществить их массовое использование в вопросах разработки и получение новых керамометаллических композитов.

Одной из главных проблем, возникших при получении композиционного материала предложенным методом, явилось достижение совместимости гидрофильных глин с гидрофобным металлическим наполнителем. При этом необходимо было решать две задачи: обеспечение прочной связи между компонентами и предотвращение выплавов алюминия на стадии обжига, так как последний при спекании практически в любой среде окисляется и дальнейшее уплотнение образца зависит, в среде прочих факторов, и от фазовых трансформаций вновь образовавшегося оксида.

Физико-механические свойства получаемых материалов в большой степени зависят от вида адгезионного взаимодействия матрицы и наполнителя. В зависимости от физико-химических свойств отдельных компонентов и механизма образования связей на границе раздела фаз адгезионное взаимодействие можно разделить на три группы. Это механическая адгезия, обусловленная отсутствием химического взаимодействия и образующаяся при механическом сцеплении матрицы с поверхностью наполнителя; физическая адгезия, обусловленная взаимодействием электронов на атомном уровне; физико-химическая адгезия, определяемая необратимым смачиванием матрицы наполнителем, их взаимным растворениями и возможным последующим образованием химических соединений или твёрдых растворов [1, стр. 315].

Физико-химическое взаимодействие между металлической матрицей и неметаллическими наполнителями в металлокерамических композициях в процессе их изготовления и службы является одним из главных аспектов проблемы совместимости. При этом необходимо решать

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

две задачи: обеспечение прочной связи между компонентами и предупреждение недопустимого развития на их границе процессов деградации. Задача осложняется тем, что механизмы образования адгезионных соединений на границе металл-неметалл в настоящее время недостаточно изучены. Однако их исследование необходимо для разработки новых композиционных строительных материалов с заранее заданными механическими эксплуатационными свойствами.

Введение в небольших количествах добавок, которые химически взаимодействуют, как с металлом, так и с керамикой, в значительной мере способствует образованию прочной связи между разными по химической природе частицами. В работе [2, стр. 43] был проведен эксперимент на смачивание алюминием неметаллических подложек, который показал, что алюминий можно использовать в качестве наполнителя для получения композитов. Для лучшей смачиваемости расплава металла с заполнителем его поверхность обрабатывали специальными добавками, среди которых: растворы солей щелочных металлов, растворы гидроксида кальция, селена, хрома, растворы солей минеральных и органических кислот [6, стр. 352].

Для успешного применения высокодисперсного глинистого компонента при получении керамометаллического композита, необходимо модифицирование его поверхности для придания новых свойств – способности совмещаться с алюминиевым расплавом. В связи с тем, что поверхность частиц глинистой составляющей имеет большую дефектность, появляется возможность достройки их кристаллической структуры с образованием активных центров, на которые впоследствии может быть привит материал другой природы.

Целью модифицирования глинистой составляющей было привитие на поверхности их частиц микрослоя алюминия, для обеспечения однородности совмещения глинистого компонента с расплавом алюминия при разработке керамометаллического композита. В наших исследованиях для обеспечения совместимости матрицы с металлическим наполнителем и создания однофазной структуры получаемого композита проводилась активация поверхности глин механической обработкой, термической и химической модификацией. Так как расплав алюминия плохо совмещается с частицами глины, то для улучшения смачиваемости в глину вводили поверхностно активные вещества (ПАВ) в количестве 0,1-1%. Химическая модификация глин ионами  $Al^{3+}$  из водных растворов и термомеханическая модификация алюминиевой матрицы с одновременным диспергированием позволила увеличить содержание алюминия в композите до 20 %, при этом избежать выплавов металлов и разрыхления структуры прослойками нестабильного оксида алюминия, снизить температуру образования жидкой фазы на 80 - 120°C, а также сместить максимумы на кривых вязкости в область более низких температур.

Материалы на основе керамической матрицы и алюминиевого наполнителя готовили путём смешивания модифицированных компонентов с последующим прессованием, сушкой и обжигом. Качество формования зависело от влажности наполнителя и давления прессования. При уменьшении влажности наблюдалось расслоение образцов за счёт упругих деформаций, возникающих после снятия давления и извлечения его из формы. При повышении давления прессования более 10 МПа происходит частичное удаление воды из глинистых масс, что приводит к ухудшению их пластичности. Оптимальные результаты были получены при влажности 6 – 7 % и давлении 4 – 6 МПа.

Исследование кинетики спекания проводили методом последовательных обжигов в интервале температур 900 – 1200°C с шагом 50°C. Изучение стадий спекания необходимо для выявления основных процессов, происходящих при обжиге, а также факторов, влияющих на эти процессы.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Важность изучения процессов, протекающих при спекании керамометаллического композита, определяется, с одной стороны, необходимостью получения прочных химических связей между глинистой составляющей и металлическим алюминием, и с другой стороны, необходимостью оценки технологической прочности композита.

В основу исследований положено экспоненциальное уравнение 1, связывающее усадку образцов  $\Delta l/l$  с продолжительностью процесса  $\tau$  и температурой  $T$  [3, стр. 124]:

$$\Delta l/l = k \exp(-(E/RT)) \tau^n, \quad (1)$$

где  $k$  – предэкспоненциальный множитель;  
 $E$  – кажущаяся энергия активации;  
 $R$  – универсальная газовая постоянная;  
 $n$  – показатель степени спекания.

Кинетику спекания керамометаллических композитов изучали путем определения усадки образца в изотермических условиях (табл. 1).

Основным механизмом спекания исследуемых керамометаллических композитов является процесс растворения – осаждения, контролируемый диффузией. Об этом свидетельствует сравнение показателей степени спекания со значениями, приводимыми для этого процесса в литературе [5, стр. 16]. Наличие взаимного растворения твердой фазы в жидкой подтверждается тем, что плотный материал можно получить на основе композиций, содержащих до 20% алюминия.

Переход к более активному сырью приводит к существенному снижению показателя степени спекания при прочих равных условиях (температура и продолжительности выдержки). Таким образом, применение более активных и дисперсных порошков глин существенно снижает влияние временного фактора, поэтому на первый план выходят размер частиц тугоплавкой фазы, вязкость системы, толщина пограничного слоя, градиент концентраций растворимого компонента на выпуклой и вогнутой поверхностях. Именно от этой группы показателей зависит качество процесса спекания и, в конечном счете, качество керамометаллических композиционных материалов. Эти показатели определяют возможность спекания при пониженных температурах.

Следовательно, наиболее эффективные способы активирования процесса спекания – уменьшение размера частиц твердой фазы, применение эвтектик, образующих расплавы с минимальной вязкостью и достаточно высоким поверхностным натяжением. Замедление процесса при повышенных температурах связано, очевидно, с уменьшением движущей силы (градиента концентраций компонентов растворимой твердой фазы на выпуклой и вогнутой поверхностях). Кроме того, система достигает практически теоретической плотности, что приводит к прекращению усадки.

Одним из факторов, оказывающих существенное влияние на процесс спекания, является количество эвтектического расплава, присутствующего в материале во время обжига. У материалов, содержащих от 5 до 20% алюминия, наблюдается уменьшение показателя спекания с ростом температуры, что, очевидно, связано со снижением движущей силы. Все показатели степени спекания находятся в пределах, характерных для процесса растворения – осаждения,

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

контролируемого диффузией, а, следовательно, это основной процесс, лимитирующий скорость спекания композита.

Таблица 1. Зависимость показателя спекания от температуры обжига керамометаллического композита

Температура обжига, °C	Показатель степени спекания керамометаллического композита							
	на основе глуховецкого каолина при содержании алюминия				на основе краснояружской глины при содержании алюминия			
	0%	10%	20%	30%	0%	10%	20%	30%
без добавки хлорида алюминия								
900	0,26	0,20	0,19	0,31	0,28	0,22	0,20	0,29
1000	0,24	0,18	0,17	0,28	0,23	0,21	0,19	0,26
1200	0,17	0,14	0,13	0,19	0,18	0,17	–	–
1300	0,15	0,12	0,11	0,16	0,16	–	–	–
с добавкой хлорида алюминия								
900	0,22	0,18	0,16	0,29	0,26	0,20	0,18	0,27
1000	0,20	0,16	0,14	0,27	0,22	0,18	0,16	0,23
1200	0,15	0,13	0,12	0,17	0,17	0,14	–	–
1300	0,13	0,11	0,10	0,14	0,14	–	–	–

Увеличение количества алюминия приводит к некоторому снижению показателя степени спекания в рядах с  $T = \text{const}$ . Это свидетельствует о том, что большее количество добавки и, соответственно, большее количество жидкой фазы в системе позволяют интенсифицировать процесс при более низких температурах. При этом уплотнение и усадка практически завершаются в области температуры 1200 °C для композитов на основе глуховецкого каолина и около 950 °C для композитов, получаемых из краснояружской глины. Показатели степени спекания для исследованного температурного интервала говорят об общности механизма спекания материалов, содержащих 5-20% алюминия.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Важнейший показатель процесса спекания – кажущаяся энергия активации. Поскольку скорость спекания в изотермических условиях уменьшается со временем, величину кажущейся энергии активации необходимо рассчитывать в момент, соответствующий времени достижения одинаковой усадки при различных температурах обжига. [4, стр. 198].

Для анализа спекания керамометаллических композитов применяли уравнение скорости реакции (2), связывающее относительную усадку  $z$  с температурой:

$$\frac{dz}{d\tau} = z k \exp(-(E/RT))(E/RT^2), \quad (2)$$

где  $z = l - (\Delta l/l) / (\Delta l/l_{max})$ ,  $(\Delta l/l_{max}$  - линейная усадка при максимальной температуре обжига).

В линейных координатах это уравнение имеет вид:

$$\ln(-\ln z) = \ln(-k/v) - E/RT, \quad (3)$$

где  $v$  – скорость нагрева печи.

Величину кажущейся энергии активации спекания рассчитывали по температурным зависимостям усадки композитов при одинаковом времени спекания (табл. 2).

Спекание в каждом случае протекает двухстадийно: энергия активации первой стадии  $E_1$  изменяется в широких пределах (от 150 до 296 кДж/моль) в зависимости от давления прессования. При постоянном давлении прессования, но с изменением количества алюминия величина  $E_1$  остается постоянной.

Отсюда следует, что кинетика процесса на первой стадии зависит исключительно от давления прессования, то есть от геометрии контактных областей частиц в образце. Повышение давления прессования приводит к более плотной упаковке частиц, что осложняет их перемещение в микрообъемах на начальной стадии спекания и обуславливает увеличение кажущейся энергии активации.

Энергия активации второй стадии процесса зависит от вида исходного сырья и не зависит от давления прессования и количества вводимого алюминия. Так, у всех материалов на основе глуховецкого каолина энергия активации составляет  $228 \pm 20$  кДж/моль; при переходе на другие виды исходного сырья величина  $E_2$  существенно изменяется. Следовательно, энергия активации  $E_2$  относится непосредственно к процессу растворения – осаждения.

При спекании металлокерамического композита происходит изменение количества, размеров и форм пор, которые существенно влияют на прочность изделий. При исследовании металлокерамического композита на порометрию выявлено, что материал на основе глуховецкого каолина в среднем содержит окружные закрытые поры размером около 5,2 мкм. Для материала на основе красноярской глины характерно содержание окружных закрытых пор размером около 15,1 мкм и 0,55 мкм. Причем введение алюминиевого наполнителя позволяет снизить размер пор на 1-2 порядка. Кроме того, с увеличением содержания алюминиевого наполнителя в композите до 20% наблюдается уменьшение пористости композита, что в свою очередь приводит к увеличению прочности материала.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Таблица 2 Влияние давления полусухого прессования керамометаллического композита на энергию активации.

Используемая глинистая составляющая	Количество алюминия, %	Давление полусухого прессования, МПа	Энергия активации, кДж/моль	
			$E_1$	$E_2$
1	2	3	4	5
без добавки хлорида алюминия				
Глуховецкий каолин	0	6	151	228
	0	9	282	238
	10	6	150	211
	10	9	279	236
	20	6	150	216
	20	9	286	231
Краснояруж- ская глина	0	6	198	321
	0	9	327	328
	10	6	196	317
	10	9	330	329
	20	6	193	325
	20	9	325	331

Таблица 3 Основные физико-механические и эксплуатационные свойства керамометаллических композитов

№ п/п	Показатель	Керамометаллический композит, содержащий 20% алюминия, полученный на основе	
		глуховецкого каолина	краснояружской глины
1	Воздушная усадка, %	0,5	0,6
2	Огневая усадка, %	2,8	4,6
3	Коэффициент чувствительности	0,5	0,5
4	Интервал спекания, °C	1150–1300	950–1050
5	Плотность, кг/м <sup>3</sup>		
	истинная	1730	1970
	кажущаяся	1650	1740

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

7	Водопоглощение, %	1,9	2,6
8	Прочность на сжатии, МПа	170	130
9	Прочность на изгиб, МПа	47	34
10	Модуль упругости, МПа	$8,8 \cdot 10^4$	$7,2 \cdot 10^4$
11	Ударная вязкость, кДж/м <sup>2</sup>	4,3	3,9
12	Твердость по Бринеллю, НВ (10, 300, 10)	78	65
13	Морозостойкость, циклов	80	80
14	Термостойкость, циклов при 20 – 1000°C	22	22
15	Химическая стойкость: Кислотостойкость, % Щелочестойкость, %	97,8 97,7	97,0 97,0

Механическая прочность металлокерамических материалов при комнатной температуре характеризуется пределом прочности при сжатии  $\sigma_{сж}$ , который составляет 130-170 МПа. Увеличение содержания алюминиевого наполнителя в композите приводит к возрастанию прочности. Причем лучшие показатели получены для композитов, содержащих 20 % алюминиевого наполнителя.

Полученный металлокерамический композиционный материал обладает высокими физико-механическими и эксплуатационными показателями (табл. 3), которые достигаются благодаря эффективности процесса совмещения модифицированной глинистой матрицы и алюминиевого наполнителя. Представленные характеристики металлокерамического композита позволяют утверждать, что разработанный материал может быть использован в качестве материала для изготовления конструкций, работающих при внешних нагрузках до 170 МПа с одновременным воздействием агрессивных сред и температуры. Это могут быть несущие конструкции подземных сооружений, при возведении плотин, аэродромные покрытия, плиты полов в "горячих" цехах, в качестве защитного слоя под полами подвальных помещений, и т.д. Кроме того, разработанный металлокерамический композит может быть использован в качестве связующего при получении корундового материала с пониженной температурой спекания

Таким образом, в результате исследований получен материал, сочетающий в себе повышенную механическую прочность (за счёт свойств металлического наполнителя), малую открытую пористость (за счёт плотной упаковки частиц при прессовании с оптимальной влажностью и в результате последующих физико-химических процессов, протекающих во время обжига), гидрофобность и пониженную хрупкость.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Болдарев А. М., Орлов А. С., Рубцова Е. Г. Структурообразование и свойства бетонов // Сб. докл. междунар. конф. молодых ученых и аспирантов. "Передовые технологии в промышленности и строительстве на пороге XX века". Изд-во БелГТАСМ. 1998.-ч.1.-с.314 – 318.
2. Болдарев А. М., Орлов А. С., Рубцова Е. Г. Исследование смачиваемости металлическими расплавами минеральных заполнителей в металлобетонах. // Междунар. конф. "Промышленность стройматериалов и стройиндустрия, энерго- и ресурсосбережение в условиях рыночных отношений": Изд-во БелГТАСМ. 1997. – ч. 1. – С. 42 – 44.
3. Гузман, И. Я. Практикум по технологии керамики / И. Я. Гузман. – М. : Стройматериалы, 2005. – 334 с.
4. Ивенсен, В. А. Феноменология спекания / В. А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1985. – 246 с.
5. Макаров, Н. А. Особенности спекания корундовой керамики с добавками эвтектических составов / Н. А. Макаров, Е. А. Бадьина, Е. С. Лукин // Стекло и керамика. – 1998. – № 8. – С. 15 – 17.
6. Потапов Ю. Б., Соломатов В. И. Метоны – эффективные металлобетонные композиты. // Пятые академические чтения РААСН "Современные проблемы строительного материаловедения". Воронеж . – 1999. – С. 350 – 354.

## ABOUT THE QUANTUM NATURE OF LOCALIZED PLASTIC DEFORMATION AUTOWAVES

Nikita A. Ploskov, Lev B. Zuev, Vladimir I. Danilov

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS,  
2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

### Abstract

*It is found that the deformation will exhibit a nonhomogeneous localization behavior at all the plastic flow stages. This process involves propagation of localized plasticity autowaves, which are regarded as a manifestation of the self-organization of micro- and meso-scale deformation processes. The evolution of autowaves is governed by the work hardening law, i.e. the stages on the loading diagram obtained for the deforming solid. A hypothesis for the quantum nature of deformation processes is presented. It is found that the effective mass,  $m_{eff}$ , which was calculated from the experimental values  $\lambda$  and  $V_{aw}$  using the de Broglie equation, is commensurate with the atomic mass unit. The normalized dimensionless masses are found to vary in conformity to the increasing number of valence electrons ( $N$ ) in crystal lattice unit cell. With increasing  $n$ , the dimensional masses of elements, which differ in the order of electron shell filling, would vary linearly, although in a different way. Due to the scarcity of data, however, the type of this dependence cannot be defined consistently enough.*

**Key words:** *localization of plastic deformation, autowaves, associated mass, valence electron, the de Broglie equation*

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Изучение природы пластической деформации твердых тел в течение последних двадцати пяти лет привело к важному заключению о том, что пластическое течение протекает неоднородно. Универсальность этого положения прослеживается на микроскопическом (Kuhlmann-Wilsdorf, 2002), мезоскопическом (Panin, 2001) и макроскопическом (Зуев с соавторами, 2008, Zuev and co-workers, 2009) масштабных уровнях. Можно утверждать, что деформация при пластическом течении локализована на всех этапах – от предела текучести до разрушения, а микро-, мезо- и макромасштабные явления локализации становятся существенными для процессов пластического течения практически одновременно. В монографии Зуева с соавторами (2008) подчеркивается, что явление макролокализации характерно для любых материалов и любых условий нагружения и не зависит от типа кристаллической решетки, фазового состава и зеренной структуры объекта исследования. Оно развивается в виде автоволн локализации пластической деформации.

Типы автоволн локализованной пластической деформации определены законом пластического течения, то есть, стадийностью кривой нагружения материала. Это позволило сформулировать правило соответствия (Zuev, 2007), согласно которому каждая смена стадий деформационного упрочнения – это процесс преобразования автоволн локализованной пластической деформации. Названные авторы выделяли стадии упрочнения по величине показателя деформационного упрочнения в уравнении Людтика – Холомана (1), которое в общем случае применимо к деформационным кривым любого вида.

$$\sigma = \sigma_0 + K\varepsilon^n. \quad (1)$$

В этом случае правило соответствия формулируется следующим образом:

- площадке текучести или легкому скольжению, где  $n = 0$  соответствует одиночный движущийся с постоянной скоростью  $V_{aw}$  фронт локализованной деформации (полоса Чернова – Людерса), и который можно охарактеризовать как автоволну возбуждения (рис. 1 а);
- на стадии линейного упрочнения ( $n = 1$ ) отвечает система эквидистантных очагов локализации деформации, движущихся синхронно в одном направлении с постоянной скоростью, что можно трактовать как фазовую автоволну локализованной деформации с постоянными длиной  $\lambda$  и скоростью  $V_{aw}$  (рис. 1 б);
- на стадии параболического упрочнения по Тейлору при  $n = 1/2$  (см. Хоникомб, 1972) автоволновая картина стационарна и также эквидистантна с пространственным периодом  $\lambda$  (рис. 1 в).
- стадия предразрушения ( $n < 1/2$ ) характеризуется тем, что выделяется одна неподвижная зона локализации с постоянно возрастающей амплитудой деформации. Остальные же очаги подвижны, и сходятся к неподвижной зоне с тем большей скоростью, чем дальше они находятся от этой зоны. В дальнейшем в области неподвижной зоны локализации формируется шейка и происходит разрушение. Данный процесс в монографии Зуева и соавторов (2008) определяется как коллапс автоволны локализованной деформации (рис. 1 г).

В последние годы возникла идея о том, что автоволны локализации деформации являются квантовыми объектами. Рассмотрению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

## 2. ОСНОВНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

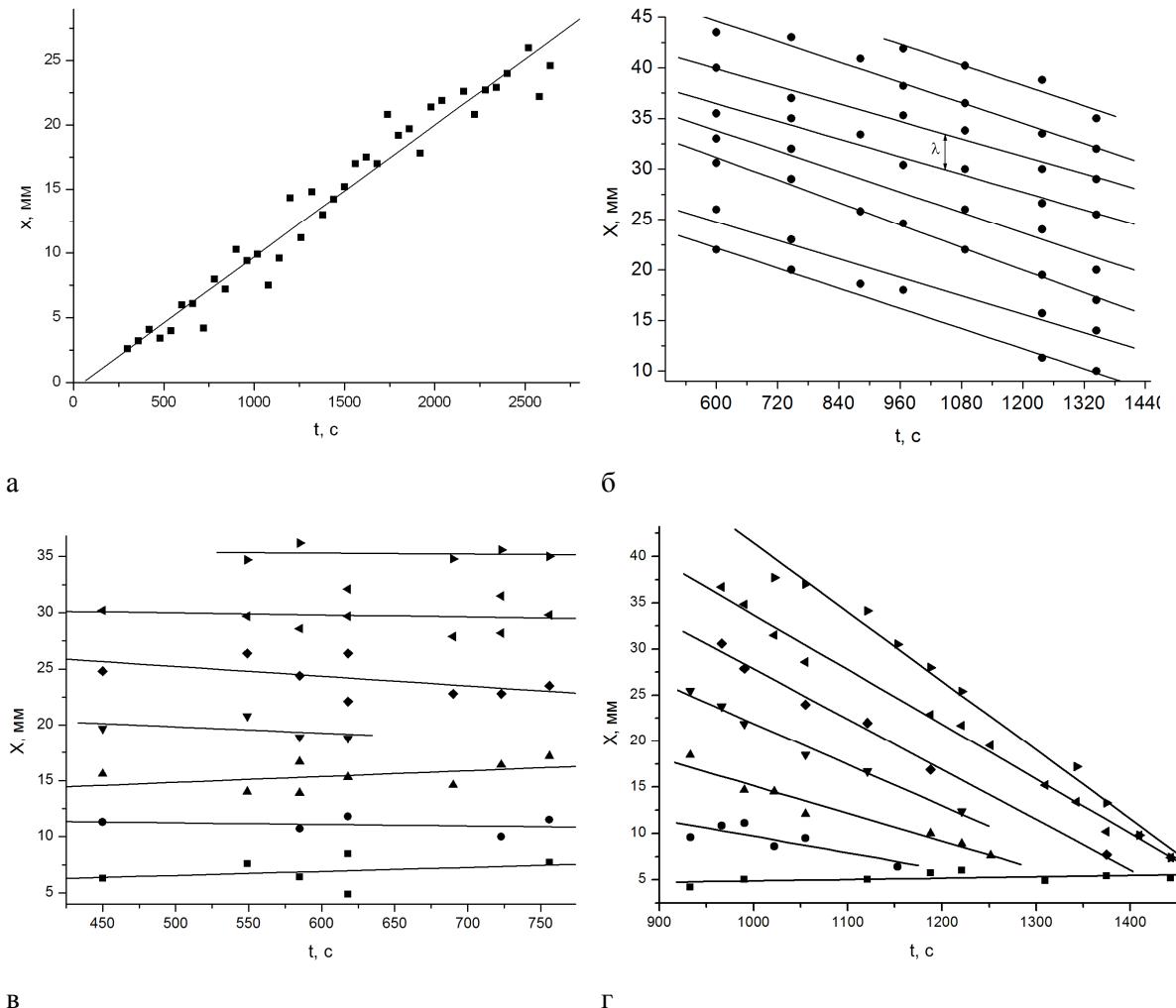
Идея о возможности квантового подхода при описании автоволн локализованной деформации появилась в начале 2000-х годов в работах Billingsly (2001), Зуев (2004) и Zuev (2005). Она состоит в том, чтобы применить к параметрам автоволны локализованной пластической деформации  $\lambda$  и  $V_{aw}$  уравнение де Бройля в виде

$$p = \frac{h}{\lambda}, \quad (2)$$

где  $p = mV_{aw}$ ,  $h$  – постоянная Планка. Видно, что для расчетов по уравнению (2) необходимо одновременно из экспериментов определять и скорость автоволны, и ее длину. По этой причине можно воспользоваться только данными, полученными для стадии линейного упрочнения. Действительно, на площадке текучести происходит движение одиночного очага локализации и поэтому нельзя определить  $\lambda$  длину автоволны, как пространственный период. На стадии Тейлора очаги неподвижны, следовательно,  $V_{aw} = 0$ . Когда автоволна коллапсирует на стадии предразрушения, и длина ее, и скорость являются переменными. С другой стороны на стадии линейного упрочнения для всех исследованных материалов  $V_{aw} \sim 10^{-2}$  мм/с,  $\lambda \approx 3 \dots 10$  мм, то есть, являются макроскопическими величинами. В тоже время, вычисленная с использованием (2) эффективная масса как,

$$m_{eff} = \frac{h}{\lambda V_{aw}} \quad (3)$$

коррелирует с атомными массами металлов.



**Рис. 1.** Типичные картины локализации пластической деформации на площадке текучести в высокомарганцовистой стали (моноクリсталл) (а), на стадии линейного упрочнения в ванадиевом сплаве (б), на стадии параболического упрочнения по Тейлору в магниевом сплаве (в) и на стадии предразрушения в циркониевом сплаве (г). На графиках показаны положения очагов локализации в зависимости от времени

Результаты расчетов  $m_{\text{eff}}$  представлены в Таблице. В ней же приведены для каждого металла значения  $\lambda$ ,  $V_{aw}$ , атомные массы, плотности  $\rho$ , ионные радиусы по Бокиу и Белову  $r_{ion}$  (Рябин с соавторами, 1977), число электронов в элементарной ячейке  $N$ .

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
 ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

**Таблица.** Параметры исследованных материалов и характеристики автоволн локализации деформации в них

Металл	$\lambda \times 10^3$	$V_{aw} \times 10^5$	$\rho \times 10^{-3}$	Атом. масса	$r_{ion}$	$N$	$m_{eff} \times 10^{27}$	$d_\Omega$	$d_\Omega / r_{ion}$	$s \times 10^2$
	м	м/с	кг/м <sup>3</sup>	а.е.м.	нм		кг (а.е.м.)	нм		
Cu (B)	4.5	8.0	8.9	63	0.072	1	1.84 (1.1)	0.059	0.82	1.74
Zn (B)	7.6	4.85	7.1	65	0.071	2	1.8 (1.08)	0.063	0.89	1.67
Al (A)	7.2	11	2.7	27	0.051	3	0.84 (0.50)	0.068	1.33	1.87
Ti (A)	4.2	6.1	7.3	115	0.081	3	2.6 (1.6)	0.071	0.88	1.4
Zr (B)	5.5	3.5	6.5	91	0.079	4	3.44 (2.05)	0.081	1.02	2.24
Li (B)	7	5	4.5	48	0.076	4	1.9 (1.1)	0.075	0.99	2.3
Pb (A)	5.3	6.6	11.3	207	0.084	4	1.89 (1.14)	0.055	0.65	0.55
V (B)	4.0	7.0	6.1	51	0.059	5	2.37 (1.42)	0.069	1.08	2.81
Nb (B)	4.0	4.5	8.6	93	0.069	5	3.68 (2.22)	0.075	1.09	2.39
Sn (A)	4.27	7.3	7.3	118	0.071	4	2.1 (1.28)	0.066	0.93	1.1
$\gamma$ -Fe (B)	5.0	5.1	7.9	56	0.064	8	2.6 (1.76)	0.069	1.08	2.81
$\alpha$ -Fe (B)	4.3	5.2	7.9	56	0.064	8	2.96 (1.77)	0.072	1.12	3.0
Ni (B)	3.5	6.0	8.9	59	0.069	1 0	3.16 (1.89)	0.068	0.99	3.24

Видно, что эффективные массы всех исследованных материалов лежит в интервале  $m_e << m_{eff} \leq 2$  а.е.м., где  $m_e = 5,5 \times 10^{-4}$  а.е.м. – масса электрона. Эффективные массы для различных металлов должны зависеть от их атомных масс  $M_{at}$ , поэтому была проведена нормировка и получены безразмерные массы

$$s = \frac{m_{eff}}{M_{at}}. \quad (4)$$

Их значения также приведены в таблице. Наконец, были рассчитаны объемы, соответствующие эффективным массам  $\Omega = m_{eff}/\rho$  и характерные расстояния  $d_\Omega = \sqrt[3]{\Omega}$ . Можно видеть, что они отличаются от ионных радиусов соответствующих металлов менее чем на 20%. Исключения составляют данные для свинца и алюминия, где отличия более 30%.

Для установления физической природы автоволн локализации пластической деформации предложена двухкомпонентная модель (см., например, Zuev (2001); Зуев с соавторами (2002). Суть ее состоит в том, что деформируемая среда разбивается на две подсистемы: динамическую и информационную. Динамическая подсистема включает в себя процессы движения дислокаций и их ансамблей, которые ответственны собственно за формоизменение. Роль информационной подсистемы играют сигналы акустической эмиссии, излучаемые при элементарных релаксационных актах пластичности. Взаимодействие этих подсистем вызывает согласно Кадомцеву (1997), самоорганизацию, в том числе и в виде автоволн различных типов.

В монографии Зуева с соавторами (2008) для математической реализации этой модели применительно к автоволнам локализации пластической деформации была использована система двух реакционно-диффузионных дифференциальных параболических уравнений.

$$\dot{\varepsilon} = f(\varepsilon, \sigma) + D_\varepsilon \varepsilon'', \quad (5)$$

$$\dot{\sigma} = g(\sigma, \varepsilon) + D_\sigma \sigma''. \quad (6)$$

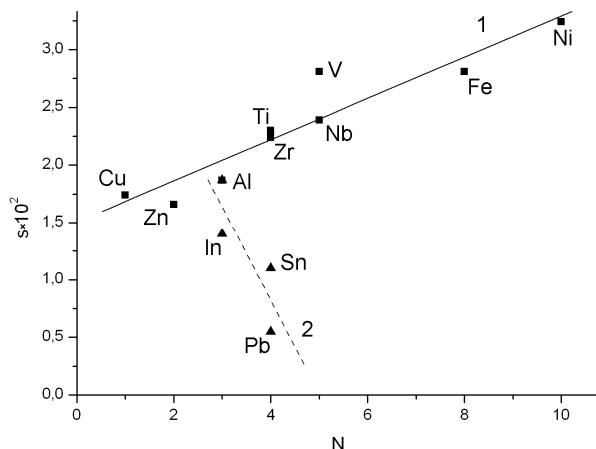
Первое уравнение записано для скорости изменений в динамической подсистеме, а второе – в информационной. Нелинейные функции  $f(\varepsilon, \sigma)$  и  $g(\varepsilon, \sigma)$  описывают точечную кинетику и имеют смысл скоростей изменения деформации и напряжения на микроскопическом уровне. В частности  $f(\varepsilon, \sigma)$  в (5) эквивалентна уравнению дислокационной кинетики Тейлора – Орована и

может быть представлена как  $\dot{\varepsilon} = b\rho_d V_d$  ( $b$  – вектор Бюргерса,  $\rho_d$  – плотность подвижных дислокаций,  $V_d$  – скорость их движения между стопорами). Как установлено еще в работе Альшица и Инденбома (1975), движения дислокаций между стопорами осуществляется вязким, надбарьерным образом и полностью контролируется сопротивлением фононного и электронного газов. При одинаковых температурах плотности фононного газа у различных металлов мало отличаются, зато плотности электронного газа могут быть весьма разными. Поэтому, хотя вклад электронного торможения дислокаций существенно ниже фононного, именно оно способно оказать влияние на изменение точечной кинетики в динамической подсистеме, описываемой функцией  $f(\varepsilon, \sigma)$  в уравнении (5). Исходя из вышеприведенных соображений, эффективная масса автоволны локализации пластической деформации, как инерциальная характеристика, может зависеть от плотности электронного газа.

На рисунке 2 показано изменение безразмерной массы автоволны локализованной деформации в зависимости от количества валентных электронов у исследованных металлов. Видно, что для большинства из них она может быть интерполирована линейной функцией (1)

$$s = s_0 + \kappa N. \quad (7)$$

Здесь  $s_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ , а  $\kappa = 0,18 \cdot 10^{-2}$ , коэффициент корреляции составляет 0,94. Свободный член  $s_0$  соответствует состоянию с  $N=0$  и, может трактоваться как вклад в эффективную массу автоволн фононного торможения, а второе слагаемое  $\kappa N$ , очевидно связано с электронным газом. С увеличением электронной плотности этот член закономерно возрастает.



**Рис. 2.** Зависимость безразмерной массы автоволны локализованной деформации от числа валентных электронов

На рисунке 2 показано изменение безразмерной массы автоволны локализованной деформации в зависимости от количества валентных электронов у исследованных металлов. Видно, что для большинства из них она может быть интерполирована линейной функцией (1)

$$s = s_0 + qN . \quad (7)$$

Здесь  $s_0 = 1,5 \cdot 10^{-2}$ , а  $q = 0,18 \cdot 10^{-2}$ , коэффициент корреляции составляет 0,94. Свободный член  $s_0$  соответствует состоянию с  $N=0$  и, может трактоваться как вклад в эффективную массу автоволн фононного торможения, а второе слагаемое  $qN$ , очевидно связано с электронным газом. С увеличением электронной плотности этот член закономерно возрастает.

В тоже время для трех металлов индия, олова и свинца эта закономерность не выполняется. Во-первых, у них безразмерные массы автоволны локализации деформации значительно меньше. Наименьшее значение  $s = 0,55 \cdot 10^{-2}$  зафиксировано у свинца, что в четыре раза меньше чем у титана и циркония, имеющих одинаковое со свинцом число валентных электронов. Во-вторых, с ростом числа валентных электронов безразмерные массы автоволны локализации деформации в отмеченных металлах не увеличиваются, а падают (линия 2). Неслучайным, по-видимому, в этом ряду является и большое отличие у свинца характерного размера  $d_\Omega$  от ионного радиуса  $r_{ion}$  (см. Таблицу).

В тоже время для трех металлов In, Sn и Pb эта закономерность не выполняется. Во-первых, у них безразмерные массы автоволны локализации деформации значительно меньше (разница достигает пятикратного размера). Во-вторых, с ростом числа валентных электронов масса не увеличивается, а падает (линия 2).

### 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В монографии Скотта (2007) указывается, что описание автоволновых процессов в активных следах требует учета автокаталитического и ингибирующего факторов, взаимодействующих друг с другом. При пластическом течении в качестве катализатора выступает деформация  $\varepsilon$ , а в качестве демпфера – напряжение  $\sigma$ , как это представлено в (5) и (6). В данных уравнениях члены со вторыми пространственными производными описывают диффузионное перераспределение деформаций и напряжений, то есть автокаталитического и ингибирующего фактора, поэтому их коэффициенты  $D_\varepsilon$  и  $D_\sigma$  должны иметь размерность коэффициента диффузии  $\text{м}^2\text{с}^{-1}$ . В работах Зуева с соавторами (2002, 2011) указано, что  $D_\varepsilon \approx \lambda V_{aw}$  определяется процессами, протекающими на макроуровне, а  $D_\sigma \approx dV_\perp$  – процессами микроуровня (здесь  $d$  – расстояние между наиболее плотно упакованными кристаллографическими плоскостями,  $V_\perp$  – скорость поперечных звуковых волн). Но коэффициент  $D_\sigma$  определяет эффективную массу фона на как  $m_{ph} = h/dV_\perp$ , следовательно, эффективная масса  $m_{eff} = h/\lambda V_{aw}$  может быть приписана другой квазичастице – автолокализону (Zuev and Barannikova, 2010). Параметрами автоволны определяются и другие характеристики автолокализона квазимпульс  $p = h/\lambda$  и энергия  $E = hV_{aw}/\lambda$ . Такой шаг соответствует стандартной концепции использования квазичастиц в теории твердого тела (Брандт и Кульбачинский, 2005). Дисперсионное соотношение квадратичного типа установленное, Зуевым с соавторами (2010) для автоволн локализации пластической деформации является дополнительным аргументом в пользу квантового подхода к описанию пластического течения. В настоящее время известны, по крайней мере, два макроскопических явления, которые могут быть описаны только рамках квантовых представлений, сверхтекучесть и сверхпроводимость. Оба они, также как и локализованное пластическое течение, имеют квадратичный спектр элементарных возбуждений, представляемых соответствующими квазичастицами. В монографии Зуева с сотрудниками (2008) весь процесс деформирования от упругости до разрушения представлен как результат конденсации соответствующих квазичастиц. Конденсация длинноволновых фона на порождает кванты пластического сдвига (дислокации), конденсация элементарных носителей пластического сдвига приводит к формированию различных самоорганизованных ансамблей разной степени сложности. На макроскопическом уровне конденсация квантов пластического сдвига приводит к образованию автоволн локализации пластической деформации, а, следовательно, к появлению автолокализонов. В свою очередь конденсация автолокализонов проявляется как коллапс автоволн локализованной деформации, приводящий к разрушению. Это может быть рассмотрено, как образование кванта разрушения – крекона, который был введен Фридманом с соавторами (1964).

В статье Зуева и Данилова (2011) утверждается, что эффективная масса автолокализона соответствует приблизительно двум эффективным массам фона. Однако в таком случае нормированная (безразмерная) масса  $s$  должна быть одинакова для всех исследованных металлов. Результаты настоящей работы показывают, что этот справедливо только при усреднении данных по всем исследованным металлам. Следовательно, необходим учет электронной составляющей в кинетику деформационных дефектов.

Наконец, существенность вклада электронной подсистемы в описание природы атаволн локализации пластической деформации проявляется в том, что зависимость (7) не выполняется для свинца, олова и индия. По-видимому, это связано с тем, что эти металлы относятся к А-подгруппам периодической системы элементов Менделеева (см. Таблицу). Кроме них из исследованных материалов к А-подгруппе принадлежит еще алюминий. Выше отмечалось, что у алюминия, также как и у свинца, характерное квантовое расстояние  $d_\Omega$  намного отличается ионного радиуса (см. Таблицу). Эти четыре металла образуют группу, где безразмерная масса

автолокализона уменьшается с ростом числа валентных электронов (рисунок 2). На настоящий момент времени объяснения данному явлению нет. Можно лишь указать, что у названных металлов валентные электроны относятся к p-слою, а у остальных – к d-слою. При заполнении p-слоя усиливаются металлоидные свойства, и в большей степени проявляется ковалентная составляющая межатомных связей, чем это происходит у d-металлов.

#### 4. ВЫВОДЫ

1. Пластическое течение твердых тел представляет собой эволюцию закономерно сменяющих друг друга типов автоволн локализации пластической деформации. Тип автоволны определяется законом упрочнения, действующим на соответствующей стадии деформационной диаграммы.
2. Автоволны локализации пластической деформации являются квантовыми объектами, которым в соответствие может быть поставлены квазичастицы – автолокализоны. Характеристики автолокализонов эффективная масса, квазимпульс и энергия определяются параметрами автоволн.
3. Эффективная масса автолокализонов зависит от фононной и электронной плотности. Она возрастает с увеличением количества свободных электронов в элементарной ячейке, то есть, числа валентных электронов у металлов с заполняемым d-слоем и уменьшается у металлов с заполняемым p-слоем.
4. Процесс деформирования твердого тела от упругости до разрушения можно представить как последовательную конденсацию соответствующих квазичастиц. Конденсация длинноволновых фонон приводит к образованию дислокаций – квантов пластического сдвига, которые затем конденсируются в автолокализоны – кванты автоволн локализации пластической деформации. На последнем этапе конденсация автолокализонов (коллапс автоволн локализации пластической деформации) приводит образованию кванта разрушения – крекона, обеспечивающего движение разрушающей трещины.

#### БЛАГОДАРНОСТИ:

*Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований, при частичной финансовой поддержке которого выполнена настоящая работа, грант № 11-08-00237а.*

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Альшиц В.И., Инденбом В.Л. Проблемы современной кристаллографии. (Москва) Наука; 1975: 218-38.
2. Брандт Н.Б., Кульбачинский В.А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. (Москва) Физматлит; 2005.
3. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Семухин Б.С. Пространственно-временное упорядочение при пластическом течении твердых тел. Успехи физ. мет. 2002; 3: 237-304.
4. Зуев Л.Б. Установившиеся волны локализованной пластичности при линейном законе упрочнения и соотношение де Бройля. Металлофизика и новейшие технологии 2004; 26: 361-70.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

5. Зуев Л.Б., Данилов В.И., Баранникова С.А. Физика макролокализации пластического течения. (Новосибирск) Наука; 2008.
6. Зуев Л.Б., Хон Ю.А., Баранникова С.А. Дисперсия автоволн локализованного пластического течения. Журнал технической физики 2010; 80: 53-9.
7. Зуев Л.Б., Данилов В.И. Новая модель деформации и разрушения кристаллических твердых тел в диапазоне от нано- до монокристаллов. Химическая физика и мезоскопия 2011; 13: 544-53.
8. Кадомцев Б.Б. Динамика и информация. (Москва) Ред. УФН; 1997.
9. Морозов Е.М., Полак Л.С., Фридман Я.Б. О вариационных принципах развития трещин в твердых телах. Доклады АН СССР 1964; 146: 537-40.
10. Рябин В.А., Остроумов М.А., Свит Т.Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. (Ленинград) Химия; 1977.
11. Скотт Э. Нелинейная наука. Рождение и развитие когерентных структур. (Москва) Физматлит; 2007.
12. Хоникомб Р. Пластическая деформация металлов. (Москва) Мир; 1972. Honeycombe R.W.K. The Plastic Deformation of Metals. (New York) Edward Arnold (Publishers) Ltd.: 1968.
13. Billingsley J.P. The possible influence of the de Broglie momentum-wavelength relation on plastic strain “autowave” phenomena in “active materials” Int. J. Solids Structures 2001; 38: 4221-34.
14. Kuhlmann-Wilsdorf D. The low energetic structures theory of solid plasticity. In: Dislocations in Solids. Ed. by Nabarro F.R.N. and Duesbery M.S. (Amsterdam, Boston) Elsevier; 2002: 213-338.
15. Panin V.E. Plastic deformation and fracture of solids at the mesoscale level. Mat. Sci. Eng. A 2001; 319-321: 197-200.
16. Zuev L.B. Wave phenomena in low-rate plastic flow in solids. Ann. Phys. 2001; 10: 956-84.
17. Zuev L.B. The linear work hardening stage and de Broglie equation for autowaves of localized plasticity. Int. J. Solids Structures 2005; 42: 943-9.
18. Zuev L.B. On the waves of plastic flow localization in pure metals and alloys. Ann. Phys. 2007; 16: 286-310.
19. Zuev L.B., Danilov V.I., Barannikova S.A., Gorbatenko V.V. Autowave model of localized plastic flow of solids. Phys. Wave Phenom. 2009; 17: 66-75.
20. Zuev L.B., Barannikova S.A. Plastic flow macrolocalization: autowave and quasi-particle. J. Mod. Phys. 2010; 1: 1-8.

## DEVELOPMENT OF A NEW CONSTRUCTION OF INTERNAL CAPTURE PAPER ROLLS

Nurgali T. Surashov, Zhanar E. Ibrayeva, Orynbasar G.Gazizov

Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev

050013 Satpaev 22, Almaty, Republic of Kazakhstan

### Abstract

*This article discusses the current state of printing machinery in the field of transportation of printing materials (rolled materials, paper sheets, wetting solutions etc.) inside plant, warehouse, and between plants. Constructive execution of quick-lifting devices are presented based on the analysis of patent information. Development of new construction of internal capture of paper roll and rotation mechanism are given. Kinematic scheme for calculation of the capture and turning is shown. Experimental setup of capture and turning was created, analysis of experimental results made.*

**Key words:** *internal capture, paper rolls, rotator, turning mechanism, the force of capture, load-gripping device*

## РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОНСТРУКЦИИ ВНУТРЕННЕГО ЗАХВАТА БУМАЖНЫХ РУЛОНОВ

В настоящее время в современном полиграфическом производстве наряду с мостовыми кранами для транспортировки основных и вспомогательных материалов широко используются наземные виды транспорта – погрузчики (авто- и электропогрузчики, штабелеры и самоходные тележки), которые выполняют следующие операции: захват и манипуляция груза, его подъем и транспортирование, опускание и освобождение груза. Некоторые из операций обычно совмещаются полностью или частично.

В отличие от рельсовых (мостовых) кранов погрузчики могут перемещаться с грузом на значительное расстояние без ограничений и обслуживать большие складские и производственные площади. Возможность применения быстрозаменяемых грузозахватных приспособлений в сочетании с большой мобильностью, автономностью привода и отсутствием привязки к ограниченному месту придает погрузчикам свойство универсальности, а их малогабаритные модификации позволяют механизировать работы с тарно-штучными грузами внутри крытых вагонов, контейнеров и автофургонов (Мачульский И. и др., 1982)

В СНГ такие погрузчики выпускаются на Львовском производственном объединении "Автопогрузчик" модели 4081, 40811, 40261 и 40271, 4085 с дизельным и бензиновым двигателем, а на Ереванском заводе выпускают автопогрузчики модели 40912-01, причем автопогрузчики моделей 4022М, 4026 и 4027, как устаревшие и не отвечающие требованиям, сняты с производства (Тройнин М. и др., 1984)

Грузоподъемность автопогрузчиков колеблется от 0,63 до 10 т, высота подъема каретки от 1,5 м до 7 м, скорость поднимаемого груза от 7 до 28 м/мин, скорость автопогрузчика без груза от 16 до 55 км/ч (Бойко Н. и др., 2007)

Сегодня трудно себе представить, что всего четверть века назад ежегодное потребление погрузчиков в СНГ превышало 150 тыс, тогда как более половины из них поставлял болгарский "Балканкар", менее 5 тыс. – Япония, Германия и другие страны. Огромный "Балканкар"

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

обанкротился, в это время рынок СНГ начал заполняться западноевропейскими и японскими подержанными или новыми погрузчиками (Бирюков В., 1977).

В частности, для выполнения погрузочно-разгрузочных работ в стесненных условиях финское АО "Меклифт ЛТД" разработало компактный трехколесный автопогрузчик с грузоподъемностью до 6 т (модели ML906) и презентовало на международной выставке "Перемещение и транспортировка бумаги 2000", в которой участвовали финские специалисты в области логистики, а также центр новых технологий "TEKES" (Сахаров Б., 1976).

Автопогрузчики оборудованы кабиной, гидравлически поднимающейся и опускающейся на 0,65 м, для улучшения обзора водителя. Эти автопогрузчики оснащены новейшими гидравлическими насосами.

Модульная конструкция автопогрузчиков ML906 и ML906R позволяет при минимальных дополнительных затратах приспособить их к самым различным областям применения, где требуется подъемная способность от 6 до 16 тонн. Автопогрузчики поставляются на трех, четырех или более колесах (Рис.1) (Савин Н., 1986).

Габариты гидравлического автопогрузчика ML906R позволяют ему заезжать в контейнер высотой 2,44 м. В данной модели традиционная подъемная мачта заменена телескопической стрелой. Общая ширина погрузчика на резиновых колесах составляет 1,7 м, высота – 2,2 м и расстояние дотягивания 2 м, что позволяет ему легко производить погрузку и разгрузку контейнеров. Разгрузка и погрузка железнодорожных вагонов и автофургонов может быть также выполнена легко и быстро.



**Рис.1.** Погрузчики "Meclift" с подъемной кабиной



**Рис. 2. -** Погрузчик ЭП-1616  
МЗИК

Потребности в недорогих погрузчиках сохранились, и некоторым российским заводам удалось наладить их выпуск. Однако эти попытки вряд ли можно назвать успешными. Сегодня общий объем всех выпускаемых в СНГ погрузчиков не превышает 1,5 тыс. шт. в год, что отстает по количеству импортируемых в Россию и Казахстан погрузчиков "Toyota" (Япония). ОАО "Машиностроительный завод" (МЗИК) (Екатеринбург) совместно с японским концерном "Toyota" были разработаны малогабаритные трехколесные высокоманевренные погрузчики (Ефимов Г., 1989).

Использование оборонных технологий обеспечивало этой технике достаточно высокий уровень качества и надежности. В 1998 г. завод разработал целевую программу создания и освоения новых видов наземного электрического транспорта при поддержке правительства России. В настоящее время здесь выпускаются дизельные погрузчики грузоподъемностью 1,6 т (ДП-1604) и 3,5 т (ДП-3510), 3-тонный автопогрузчик АП-3010 и электрические грузоподъемностью в 1,0 т (ЭП-103КО), 1,25 т (ЭП-1216 в данное время не производится) и 1,6 т (ЭП-1616) (Грифф М., 2005).

В дизельных моделях применяются как двигатели немецкой фирмы Deutz, так и российские производства Владимирского тракторного завода (ВТЗ). Каждый погрузчик имеет водительскую кабину со встроенным отопителем, что крайне необходимо для работы в условиях суровых зим. По желанию потребителей техника комплектуется либо импортными пневмошинами, либо шинами "суперэластик" российского производства (Рис.2).

Интересна история создания вилочного 3-тонного автопогрузчика. Первый образец этой машины ДП-3000, оснащенный дизелем Perkins 1000.4 и гидростатической трансмиссией на базе российских комплектующих, был создан еще в 1998 г. К тому времени конструкторы завода уже имели богатый опыт проектирования и доработки дизельного 1,6-тонного погрузчика, серийно выпускавшегося с 1993 г. Испытания новой модели прошли успешно, но из-за дефолта в 1998 году запуск ее в серийное производство не состоялся. Поиски малогабаритного российского аналога показали, что в России дизели с необходимыми характеристиками не производятся. Поэтому было решено установить на погрузчик карбюраторный двигатель 4211.10 Ульяновского моторного завода (ныне ОАО «Волжские моторы»), работающий на бензине А-76, цена которого во многих регионах страны ниже стоимости дизельного топлива. Производство машины АП-3010 началось в 2000 г. Через несколько лет она заменилась новой моделью погрузчика грузоподъемностью – 3,5 т (Рис. 3) [9].



Рис.3. Погрузчик АП-3010,  
МЗИК



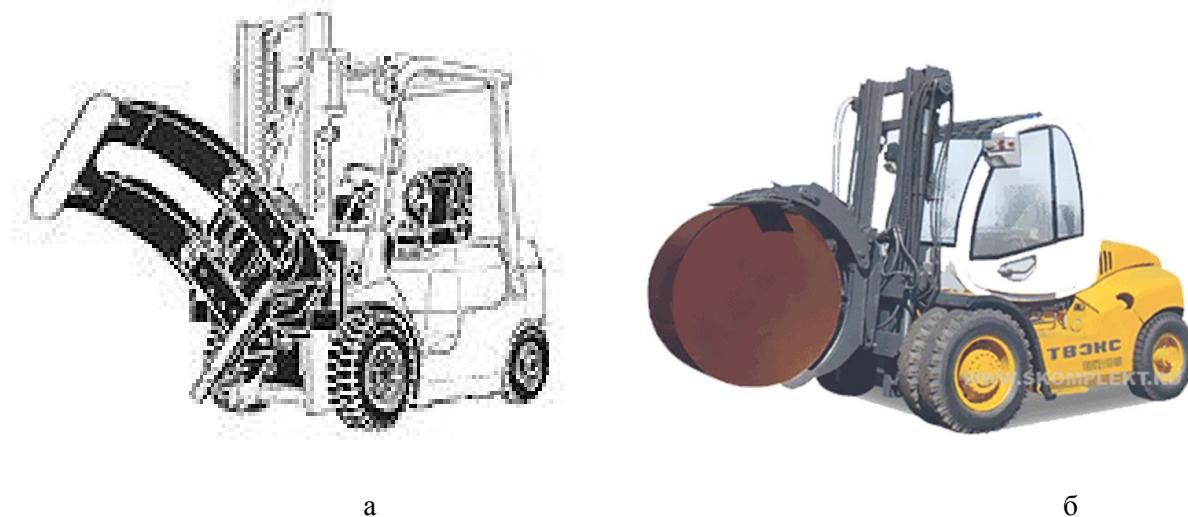
Рис.4. Погрузчик с быстросъемными  
грузозахватными приспособлениями

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Электропогрузчик ЭП-103КО выпускается в двух модификациях – с высотой подъема груза 2000 мм (может работать в железнодорожном вагоне) и 3300 мм, а ЭП-1616 – в трех исполнениях (с высотой подъема 2900, 3300 и 4500 мм). Благодаря лучшей компоновке агрегатов, механизмов и противовеса на шасси масса этих машин на 80 – 250 кг меньше, чем у зарубежных аналогов той же грузоподъемности, что позволяет использовать их в помещениях с регламентированной нагрузкой на полы (в частности, в железнодорожных вагонах). Кроме того, меньший вес снижает расход энергии аккумуляторной батареи. Интересно также, что зарубежные аналоги ЭП-1616 имеют, в основном, грузоподъемность 1,5 т (Волгин В., 2004).

Среди наиболее популярных иностранных марок можно назвать такие как: TOYOTA, KOMATSU, LINDE, ROCLA, TCM, NISSAN. Не отдавая предпочтения той или иной марке, специалисты все же считают, что сегодня идеальным соотношением цена-качество обладает японские погрузчики TOYOTA или KOMATSU (Рис. 4 и 5) (.Васильев К., 1991).

Стоимость бывшего в употреблении и находящегося в хорошем состоянии японского погрузчика равна стоимости нового погрузчика российского или болгарского производства. При этом у российской и болгарской техники ресурс двигателя составляет примерно 10 тыс. моточасов, а у японского погрузчика – 20 тыс. моточас. Средняя стоимость стандартного японского погрузчика марки KOMATSU 2004 года выпуска – около 2,5 млн. тенге. Тот же погрузчик 2000 года выпуска стоит немного дешевле, но прослужит еще много лет. К сожалению, о российской и болгарской технике этого сказать нельзя. Приобретение бывшего в употреблении погрузчика российского или болгарского производства обычно влечет за собой большие затраты на ремонт и быстрый износ агрегата (Коцюба В., 1988, Козлов Ю., 1980)



**Рис.5.** Кантователь рулона универсальный. Япония:

а) Погрузчик-кантователь; б) Погрузчик-кантователь с рулонной бумагой

В 2007 г. в г. Jarvenpaa (Финляндия) состоялась презентация компании "Rocla", посвященная запуску нового поколения автоматизированных погрузчиков наземного типа, хорошо зарекомендовавших себя в полиграфической отрасли, особенно в складских работах. Rocla представляет принципиально новое решение в сфере логистики с автоматическим поиском по штрих-коду соответствующих расходных материалов (бумажные рулоны, краски, увлажняющие растворы и т.д.) с последующим их перемещением, согласно заранее

определенным маршрутам и расписаниям, безопасно и бесперебойно, без участия оператора, что является актуальным при серьезной нехватки квалифицированных операторов (Рис. 6).



**Рис. 6.** Погрузчик нового поколения марки Rocla



**Рис. 7.** Погрузчик марки Rocla на магнитной подушке

Автоматизированные транспортные системы применялись, например, для транспортировки паллет, бумажных рулона и других грузов между складскими и производственными помещениями, а также как часть производственного процесса.

Примерами прогрессивных и проверенных решений, воплощенных в производстве нового продукта, могут послужить шасси всемирно признанного ричтрака Humanic и интегральная мачта с подъемными цилиндрами, встроенными внутрь конструкциями мачты. Особое внимание было удалено пользовательскому интерфейсу, который был снабжен сенсорным дисплеем и сигнальными светодиодными лампами.

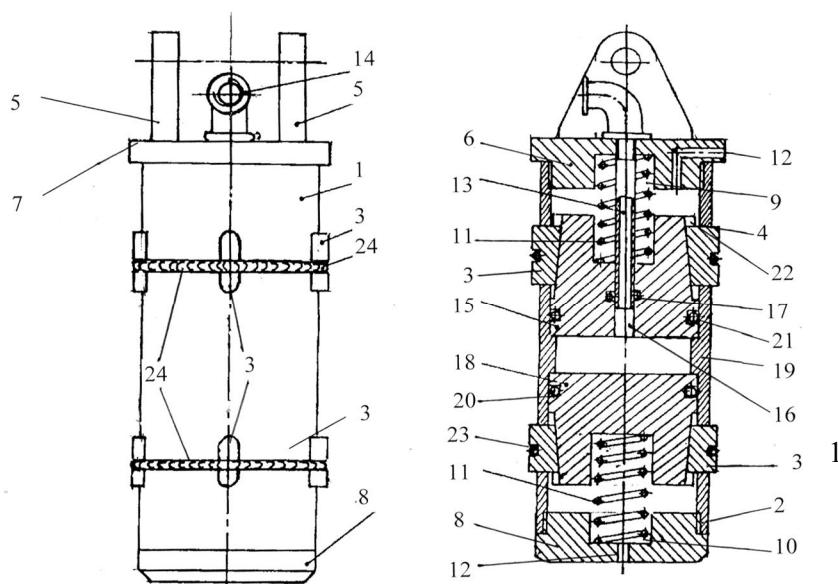
До настоящего момента переход к автоматизации был дорогим и занимал слишком много времени. Rocla выпускает универсальное автоматизированное решение нового поколения. Серийный автоматизированный складской погрузчик легко ввести в эксплуатацию. Срок окупаемости вложенных средств исключительно мал благодаря быстрой поставке, стандартизированному подходу и великолепному исполнению новых роботкаров Rocla.

Автоматизированный погрузчик выпускается серийно в нескольких модификациях: для перевозки паллет, рулона, катушек и других грузов. Одна из модификаций погрузчика Rocla на магнитной подушке, не требующего присутствия оператора, показана на рис. 7. Объем производства на начальном этапе составляло 100 единиц погрузчиков в год.

Модельный ряд роботкаров Rocla призван поддержать и продолжить глобальную идею компании Rocla – быть лидером в продвижении интеллектуальных решений в области

перемещения грузов и сервисного обслуживания. Современные полиграфические предприятия, выпускающие газеты, журналы и т.д., являются основными потребителями большого количества рулонной бумаги, поставляемой из РФ, Финляндии и т.д. На предприятиях имеется острая необходимость механизации транспортировки этих рулонов на складах бумаги и подачи в печатные цеха на печатные машины. Транспортировка не распакованных бумажных рулонов осуществляется при помощи автопогрузчиков с внешними захватами. После распаковки рулоны акклиматизируются в печатном цехе и хранятся в вертикальном положении. При этом захват рулона должен производиться только с внутренней стороны картонной втулки.

Нами разработана новая конструкция внутреннего захвата бумажных рулонов при помощи гидравлических захватов (Рис.8) (Патент РК № 23753 от 21.01.2011).



**Рис.8. Внутренний захват для бумажных рулонов**

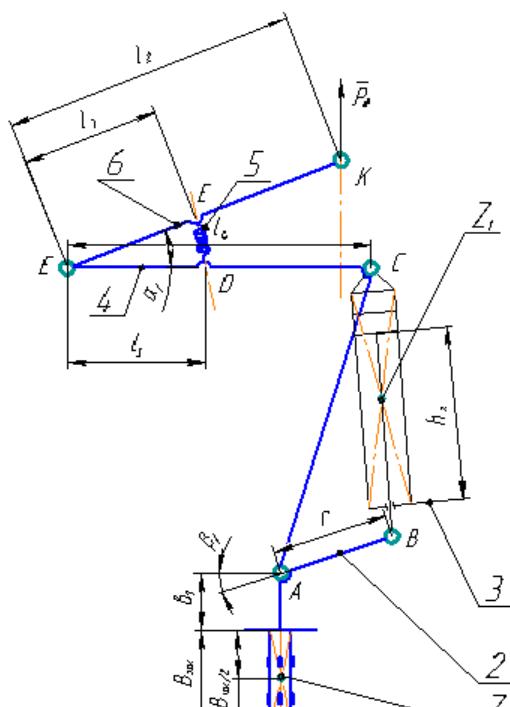
а) внешний вид; б) продольный разрез

Внутренний захват для бумажных рулонов содержит полый корпус 1, имеющий внутреннюю резьбу 2, выдвижные плашки 3, с ребристой наружной поверхностью, установленные в радиальных каналах 4 тела корпуса 1, хвостовик 5, верхнюю 6 с буртиком 7 и нижнюю 8 крышки, в которых выполнены внутренние пазы 9 и 10 для установки пружин 11 и отверстия 12 для сообщения с атмосферой, причем в центре верхней крышки 6 изнутри резьбой в сквозном отверстии закреплена трубка 13 для подачи рабочей жидкости, а снаружи закреплен штуцер 14 подачи рабочей жидкости, внутри корпуса расположены верхний поршень 15, с продольным отверстием 16 в котором установлено уплотнительное кольцо 17, и нижний поршень 18, упирающиеся во внутренний буртик 19 полого корпуса 1, в которых с одной стороны во внутренние пазы 9 и 10 установлены пружины 11, а с другой стороны в наружных попечечных пазах 20 установлены уплотнительные кольца 21, причем со стороны внутренних пазов 9 и 10 с наружной стороны в теле поршней 15 и 18 на две длины от края под углом 5-7° выполнены пазы 22, расположенные, например, по окружности под углом 120°, в которые через

радиальные каналы 4 корпуса 1 установлены выдвижные плашки 3, на наружной стороне которых выполнена канавка 23 для кольцевой пружины 24. Внутренняя поверхность плашек 3 выполнена в виде клина, имеет наклонную поверхность. Угол наклона внутренней поверхности плашек 3 должен соответствовать углу наклона дна пазов 22 в теле поршней 15 и 18.

Для проверки работоспособности новой конструкции внутреннего захвата и манипуляции бумажного рулона нами создана экспериментальная установка, которая имеет механизм поворота с устройством для компенсации оси подвеса (без рулона бумаги).

Для определения усилий и моментов в шарнирах в поворотном механизме бумажных рулонов была составлена кинематическая расчетная схема механизма поворота экспериментальной установки (рис. 9), из которой определены основные параметры:  $P_{nl}$  – сила подъема,  $h_x$  – ход поршня,  $\alpha_1$  – угол между рычагом подвески и стержнем ЕС,  $\beta_1$  – угол между кривошипом и горизонталью,  $l_1, l_2, l_3, l_4$  – плечи,  $B_{зах}$  – длина внутреннего захвата,  $v_1$  – расстояние от оси поворота до опорной поверхности,  $Z$  – центр тяжести гидроцилиндра,  $Z_3$  – центр тяжести внутреннего захвата.



**Рис.9.** Расчетная схема механизма поворота:

1 – внутренний захват, 2 - кривошип, 3 – гидроцилиндр, 4 – траверса, 5 – пружина, 6 –

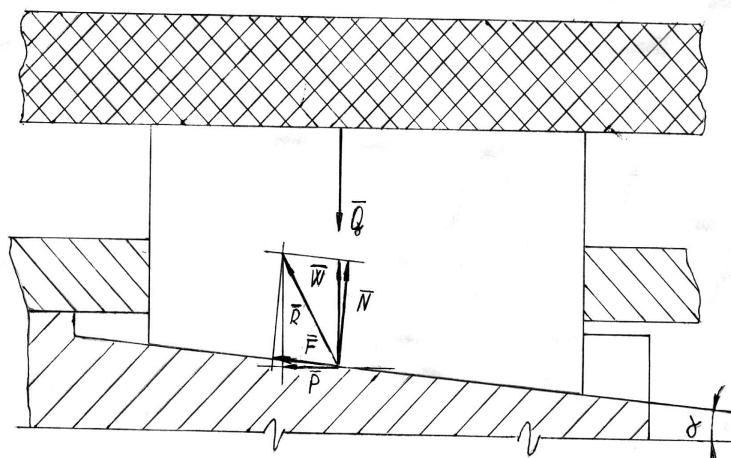
Механизм поворота с устройством для компенсации оси подвеса с рулоном бумаги при его вертикальном положении показан на рис.11. Прихваченный бумажный рулон находится в вертикальном положении. Зажимными элементами внутреннего захвата (см. рис. 8) являются двухскосные клинья, расположенные во взаимно перпендикулярных плоскостях. На рис. 10 показан только один клин.

Рассмотрим клин в состоянии равновесия под действием всех приложенных к нему сил:

$Q$  – реакции зажимаемой картонной втулки;  $N$  – нормальной реакции на наклонной плоскости;  $F$  – силы трения на наклонной плоскости.

$$F = N \cdot f_{\text{тр}}; \quad (1)$$

где  $f_{\text{тр}}$  – коэффициент трения.



**Рис.10.** Схема сил, действующих на поверхность клина

При равновесии клина геометрическая сумма сил равна нулю. Сложив геометрически силы  $N$  и  $F$ , и разложив их равнодействующую  $R$  на две взаимно перпендикулярные силы  $W$  и  $P$ , установим, что клин находится в равновесии под действием сил  $Q, W$  и  $P$ . Так как силы  $Q$  и  $W$  взаимно уничтожаются, при равновесии клина  $P = 0$ , следовательно:

$$P = W \cdot \tan(\varphi - \alpha) = 0; \quad (2)$$

где  $\alpha$  - угол наклона клина;

$\varphi = \arctan f$  – угол трения на наклонной плоскости;

Так как  $W \neq 0$ , то  $\tan(\varphi - \alpha) = 0$ , откуда  $\varphi = \alpha$ .

Следовательно, равнодействующая  $R$  нормальной реакции на наклонной плоскости  $N$  и силы трения  $F$  направлена вертикально, и горизонтальная составляющая равнодействующей равна нулю. При  $P > 0$  горизонтальная составляющая равнодействующей направлена влево, то есть она препятствует выталкиванию клина, в результате чего происходит самоторможение клина. Условие самоторможения клина:  $\tan(\varphi - \alpha) > 0$ ; отсюда  $\alpha < \varphi$ .

При трении стальных поверхностей  $\text{tg}$  принимают равным 0, 1, чему соответствует значение  $\varphi = 5^\circ 43'$ , условие самоторможения имеет вид  $\alpha < 5^\circ 43'$ .

При  $P < 0$  горизонтальная составляющая равнодействующей направлена вправо и стремится вытолкнуть клин, тогда:  $\text{tg}(\varphi - \alpha) < 0$ ;  $\alpha > \varphi$ .

Так как гидроцилиндр внутреннего захвата одностороннего действия, то возврат поршня в исходное положение осуществляется при помощи пружины сжатия, а также возврат клиньев – при помощи спиральной пружины, угол клина  $\alpha$  можно принять чуть больше угла трения  $\varphi$ . При этом в целях безопасности работы гидроцилиндра захвата, а также кантователя они должны снабжаться обратными клапанами.

Сила реакции, зажимной картонной втулки Q, определяется по формуле:

$$Q = \frac{Pp}{n \cdot f_{\text{тр}}}; \quad (3)$$

где  $P_p$  – вес рулона бумаги;

$f_{\text{тр}}$  – коэффициент трения между соприкасающимися поверхностями кулачка и внутренней поверхностью картонной втулки (сталь по картону)

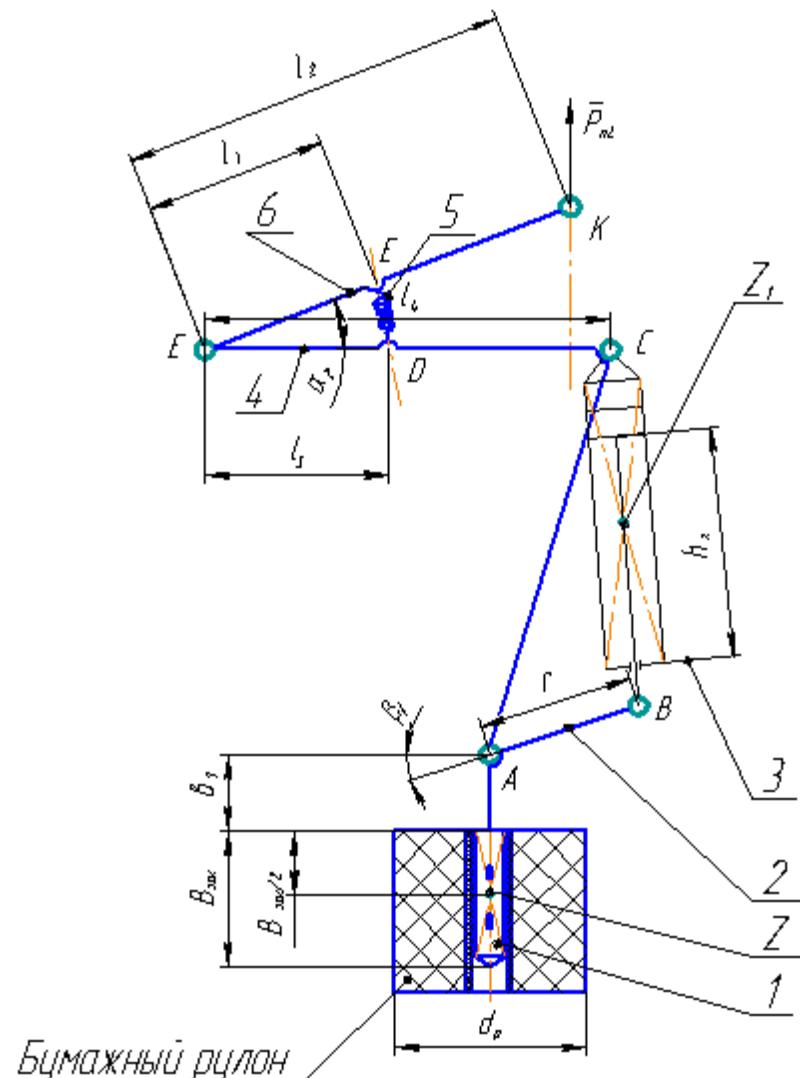
$n$  – количество кулачков.

$P_{n2}$  – сила подъема,  $h_x$  – ход поршня,  $\alpha_2$  – угол между рычагом подвески и стержнем  $E_1 C_1$ ,  $\beta_1$  – угол между кривошипом и горизонталью,  $l_1, l_2, l_3, l_4$  – плечо,  $B_{\text{зах}}$  – длина внутреннего захвата,  $b_1$  – расстояние от оси поворота до опорной поверхности внутреннего захвата,  $Z_1$  – центр тяжести гидроцилиндра,  $Z_2$  – центр тяжести внутреннего захвата,  $Z_3$  – центр тяжести бумажного рулона,  $d_p$  – наружный диаметр бумажного рулона.

Механизм поворота с устройством для компенсации оси подвеса с рулоном бумаги при его горизонтальном положении показан на рис.12. Прихваченный бумажный рулон находится в вертикальном положении.

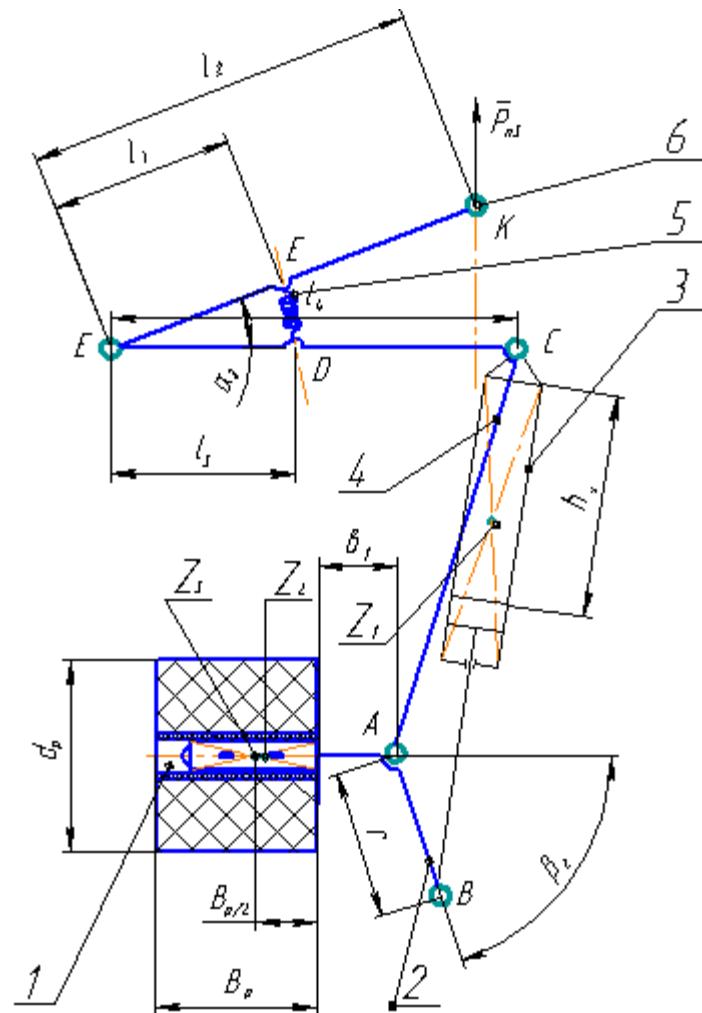
$P_{n3}$  – сила подъема,  $h_x$  – ход поршня,  $\alpha_3$  – угол между рычагом подвески и стержнем  $EC$ ,  $\beta_2$  – угол между кривошипом и горизонталью,  $l_1, l_2, l_3, l_4$  – плечо,  $B_{\text{зах}}$  – длина внутреннего захвата,  $b_1$  – расстояние от оси поворота до опорной поверхности внутреннего захвата,  $Z_1$  – центр тяжести гидроцилиндра,  $Z_2$  – центр тяжести внутреннего захвата,  $Z_3$  – центр тяжести бумажного рулона,  $d_p$  – наружный диаметр бумажного рулона.

На основе кинематического расчета механизма поворота бумажных рулона были определены усилия и моменты в опорных точках.



**Рис. 11.** Расчетная схема механизма поворота:

1 – внутренний захват, 2 - кривошип, 3 – гидроцилиндр, 4 – траверса, 5 – пружина, 6 – рычаг подвески, где



**Рис.12.** Расчетная схема механизма поворота:

1 – внутренний захват, 2 - кривошип, 3 – гидроцилиндр, 4 – траверса, 5 – пружина, 6 – рычаг подвески, где

Таким образом, проанализировав конструкции грузозахватных и подъемно-поворотных устройств для бумажных рулона и патентно-технические решения в данной области, выявлены основные тенденции развития надземных транспортных машин, оснащенных перспективными грузозахватными устройствами; установлены виды перспективных грузозахватных устройств для пространственного перемещения и манипуляции рулонных материалов в полиграфическом производстве; выявлены весьма перспективные быстросъемные многофункциональные грузозахватные и манипуляционные грузозахватные и манипуляционные устройства для перемещения бумажных рулона с помощью самоходных погрузчиков; установлены современные тенденции развития автоматизированного контроля качества захвата и манипуляции в пространстве особо чувствительных грузов, бумаг распакованных бумажных рулона; разработаны новые внутренние грузозахватные устройства

и механизмы поворота рулонных бумаг в пространстве и оптимизированы их параметры экспериментальном путем.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аллегри, С., Теодор, Н.1989, Транспортно-складские работы, Машиностроение, Москва.
2. Бирюков В.В.1977, ‘Новые грузозахватные приспособления, устанавливаемые на погрузчиках за рубежом’, Организация складского хозяйства, механизация и автоматизация складских работ в материально-техническом снабжении., Т.4, С. 21.
3. Бойко, НИ, Чередниченко, СП.2007, Транспортно-грузовые системы и склады. Феникс, Ростов на Дону.
4. Васильев, КА 1991, Транспортные устройства и склады, Недра, Москва
5. Волгин, ВВ. 2004, Склад: организация, управление, логистика, Дашков и К, Москва
6. Гриф, МИ., Каганович, ЕМ.2005, Погрузчики мира, Ассоциация строительных вузов, Москва.
7. Ефимов, ГП, Алепин, МА. 1989, Погрузчики, Транспорт, Москва.
8. Коцюба, В.П.1988, Механизация погрузочно-разгрузочных и транспортно-складских работ, Алтайский политехнический институт, Барнаул
9. Козлов, ЮТ. 1980, Грузозахватные устройства, Транспорт, Москва
10. Мачульский, ИИ, Алепин, ЕА.1982, Машины напольного безрельсового транспорта, Машиностроение, Москва
11. Сахаров, БН. 1976, Транспортирование и складирование готовой продукции целлюлозно-бумажных предприятий, Машиностроение, Москва
12. Савин, НС, Егоров, АД.1986 Водитель электротележек и автотележек, Высшая школа, Москва.
13. Сурашов Н.Т. и др., 2011, Внутренний захват, Инновационный патент Республики Казахстан на изобретение № 23753
14. Сурашов Н.Т. и др., 2011, Подъемно-поворотное устройство с внутренним захватом для транспортировки бумажных рулонов, Инновационный патент Республики Казахстан на изобретение № 24089
15. Тройнин, МФ, Ушаков, НС.1984, Электрические самоходные машины напольного транспорта, Машиностроение, Ленинград

## RECYCLING OF TECHNOGENIC WASTES FROM THE PRODUCTION OF HIGH-CARBON FERROCHROME FOR REFRactory MATERIALS

Ivan D. Kascheev<sup>1</sup>, Murat S. Dosekenov<sup>2</sup>, Kiril G. Zemlyanoy<sup>1</sup>,

Dzhubadhan D. Izembetov<sup>2</sup>, Vladimir I. Zhuchkov<sup>3</sup>, Oleg V. Zaiakin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg),

<sup>2</sup> Transnational Company "Kazchrome" (030015, Kazakhstan, Aktobe),

<sup>3</sup>Institute of Metallurgy, Ural division of Russian Academy of Sciences  
(620016, Russia, Ekaterinburg)

### Abstract

*We studied the characteristics (thermal resistance, strength, open porosity, water absorption, etc.) of technogenic wastes from the production of high-carbon ferrochrome. Demonstrated the possibility making of refractory products made from these materials. Refractory products were obtained, which can be used for lining in the ferroalloy industry.*

**Key words:** metallurgy, ferro-alloys, high-carbon ferrochrome, slag, refractory materials

Для производства высокотемпературных материалов, пригодных для изготовления огнеупоров, наряду с природными используют и некоторые техногенные продукты, образующиеся в процессе производства металла, сжигания углей и т.д. [1]. Независимо от способа получения таких материалов они должны обладать комплексом определенных свойств, без которых применение их в качестве высокотемпературных материалов невозможно. Это огнеупорность, высокотемпературная прочность, термостойкость, пористость, химическая стойкость и др.

С целью улучшения технико – экономических показателей работы плавильных агрегатов вместо плавленых материалов на основе MgO и шпинели MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> в сочетании с графитом, применяют техногенные материалы, имеющие высокую огнеупорность. Техногенные материалы являются в первую очередь потенциальным сырьем для изготовления огнеупорных, жаростойких, керамических и плавленых материалов различного состава. Учитывая широкий диапазон составов, такие материалы могут быть использованы не только в огнеупорной отрасли, но и в других отраслях промышленности. Особый интерес в этом плане представляют шлаки от производства феррохрома [2]. Высокая огнеупорность шлаков позволяет использовать их в производстве огнеупорных изделий и бетонов (особенно шлаков от производства металлического хрома), что дает возможность заменить дефицитные и дорогие материалы. Показано, что техногенное сырье в виде алюмотермического шлака, имея высокую плотность и низкую пористость, обладая хорошо развитой микро- и макроструктурой позволяет изготавливать широкий ассортимент продукции. Однако, следует отметить, одно важное обстоятельство, в силу которого до сих пор использование техногенного сырья в производстве огнеупоров весьма ограничено. Оно заключается в нестабильности состава техногенного сырья. По этой причине переработка такого сырья требует дополнительных затрат на сортировку, селективную подготовку и обогащение, что неизбежно ведёт к заметному удорожанию дешёвого сырья.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

На Актюбинском заводе ферросплавов (АЗФ, Казахстан, г.Актобе) при выплавке различных марок феррохрома образуется несколько основных видов отходов. К ним относятся: шлаки высокоуглеродистого и рафинированного феррохрома; пыль различных уровней газоочистки.

В 2010 году на заводе образовалось 282 тыс. т шлаков высокоуглеродистого феррохрома, в которых находилось 21 тыс. т хрома, и 187 тыс. т шлака рафинированного феррохрома (7,6 тыс. т хрома). Общая степень извлечения хрома из отходов различного происхождения составляет всего 53,6 %.

Из шлака получают продукты в виде феррохрома разных марок (извлечен из шлаков после магнитной сепарации в виде корольков), металлоконцентрата с разным содержанием хрома и щебня фракции 0-5 и 5-20 мм. Феррохром отгружается потребителям, металлоконцентрат направляется на переплав с получением товарного феррохрома, а щебень реализуется для строительства дорог и других строительных нужд.

В то же время не было использовано еще одно направление реализации шлаков феррохрома – получение из них огнеупорных материалов.

Из литературных данных известно, что фазовый состав промышленных шлаков от производства высокоуглеродистого феррохрома из-за неравновесного характера кристаллизации и примесей представлен не только форстеритом, шпинелидами, но и стекловидной фазой. Содержание стекла может колебаться в пределах от 10 до 40 объем. % в зависимости от условий охлаждения. Стекловидная фаза обогащена кремнеземом, оксидами железа и хрома [3]. Наличие стекла и включений металла (до 7 %) существенно снижают огнеупорные свойства этих шлаков.

Рядом исследователей проведены работы по использованию шлаков высокоуглеродистого феррохрома в качестве огнеупорного материала [3-5]. Исследования, выполненные авторами [4] по применению отвальных шлаков в качестве заполнителей жаростойких бетонов, показали, что независимо от вида вяжущего (портландцемент или высокоглиноземистый цемент) температура начала деформации под нагрузкой образцов бетона составляет всего лишь 1210-1230°C, а их разрушение наступает при температуре 1230-1240°C.

Шлаки текущего выпуска предлагается использовать на заполнители легких и тяжелых жаростойких бетонов, предварительно удалив из них металл [3]. Попытки извлечения металла магнитной сепарацией из твердых шлаков не дали положительных результатов, поэтому авторы предлагают разжижить расплав введением силикатной глыбы в шлак в момент его выпуска из рудотермической электропечи. Этим способом удается доосадить значительное количество металла, однако огнеупорные свойства шлаков из-за введения оксида натрия снижаются.

Таким образом, аналитический обзор показывает, что для использования шлаков высокоуглеродистого феррохрома в качестве огнеупорного материала необходимо существенное улучшение и стабилизация их составов и огнеупорных свойств. Небольшое повышение температуры службы изделий на основе данных шлаков может быть достигнуто за счет добавления к твердому шлаку тонкомолотой добавки магнезита. Так для получения огнеупорных изделий предлагается масса, состоящая из шлака высокоуглеродистого феррохрома и добавки магнезита до 25 % [5].

В качестве исследуемого материала в нашей работе использован шлак завода АЗФ от производства высокоуглеродистого феррохрома, содержащего, %:

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>Общ.</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>Общ.</sub>	C
37,0	24,3	0,9	3,0	16,7	3,0	1,8

Исследуемые образцы представляют собой магнезиально-силикально-шпинельный материал.

Зерновой состав шлака:

Фракция, мм	> 5	3-5	2-3	1-2	0,5-1	0,063-0,5	0,063-0,045	< 0,045
Содержание, %	22,0	28,0	14,3	13,3	13,6	6,8	1,1	0,6

Насыпная масса шлака составляет 1,89 г/см<sup>3</sup>.

Фазовый состав определяли для четырёх проб шлака, отобранных из фракций, мм: +3,0, 3,0–1,0, 1–0,5, -0,5. Результаты определения фазового состава представлены в табл. 1.

По фазовому составу исследуемый материал представляет собой смесь кремнеземистых фаз, форстерита, шпинелида и стеклофазы переменного состава (основные фазы) с небольшим количеством силикатов кальция и магния (примесные фазы).

Для уточнения вещественного состава материала были проведены петрографические исследования, которые показали, что структура материала представлена, в основном, шпинеллю, форстеритом и стеклом. В промежуточном веществе в небольших количествах обнаружены алюмосиликаты магния и кальция. Однако соотношение указанных фаз различно.

Таблица 1. Фазовый состав исследуемых материалов

Фаза	Шлак высокоуглеродистого феррохрома фракции, мм			
	+ 3,0	3,0-1,0	1,0-0,5	- 0,5
SiO <sub>2</sub>	++	+	+	++
MgSiO <sub>4</sub>	+	+	+	+
(Mg,Fe)O·(Al,Cr) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+	+	+	+
3CaO·2SiO <sub>2</sub>	+	-	-	+
MgCaSiO <sub>4</sub>	+	+	-	-
Стекло (MgO–CaO–SiO <sub>2</sub> –Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> –Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	+	+	++	++

Характер кристаллизации в материалах довольно однородный. Среди основной массы форстерита выделяется значительное количество стеклофазы. Кристаллы форстерита имеют микротрешины. В меньшем количестве содержится шпинелид. Его кристаллы размерами меньше форстерита и имеют высокую отражательную способность. Для материала характерна неравномерная микропористость в пределах 5-15 %. Наличие указанных минералов в исследуемой пробе подтверждается просмотром материалов в иммерсионных жидкостях и

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

рентгенофазовым анализом. Следует отметить, что исследуемый материал существенно отличается по содержанию стеклофазы, по видимому, в зависимости от способа образования оно колеблется от 12 до 40 %.

Таким образом, по фазовому составу исследуемый материал представляет собой смесь форстерита (до 70 объём. %), шпинелида (до 25 объём. %) и стеклофазы сложного состава (до 17 объём. %).

Результаты определения технологических свойств шлака представлены в табл. 2.

Таблица 2. Технологические свойства исследуемого материала

Свойства	Шлак высокоуглеродистого феррохрома
Огнеупорность, °C	> 1770
Относительная термостойкость, %:	92
Открытая пористость, %	6
Водопоглощение, %	2
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	3,56
Дробимость, %:	
- исходного зерна	4
- зерна после определения термостойкости	87

Таким образом, основными фазами в исследуемом материале являются форстерит, шпинелид, кремнезём и стеклофаза, обогащённая примесными оксидами – кремния, кальция, железа.

Наличие большого количества стеклофазы в шлаке (от 12 до 40 %) не позволяет получать материалы высшей огнеупорности только из исследуемых отходов и требует введения избытка либо оксида магния (для перемещения области кристаллизации материала в поле форстерита), либо оксида алюминия (для перемещения области кристаллизации материала в область шпинелид – периклаза).

Следует отметить, что при любом соотношении шпинели, форстерита и периклаза в материале на последнем этапе кристаллизации должна образовываться эвтектика периклаз-шпинель-форстерит, температура которой составляет 1710°C (по Осборну), что в известной мере предопределяет температуру службы огнеупоров на основе шлаков высокоуглеродистого феррохрома, а присутствие примесей может значительно снизить температуру.

Наиболее вредными примесями могут оказаться оксиды кальция, алюминия, образующие легкоплавкие соединения: монтичеллит  $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$  с температурой плавления 1498°C или диопсид  $\text{CaO}-\text{MgO}-2\text{SiO}_2$ , температура плавления которого составляет 1390°C, а также кордиерит  $2\text{MgO}-2\text{Al}_2\text{O}_3-5\text{SiO}_2$ , плавящийся при температуре 1450°C и аортит  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  с температурой плавления 1550°C.

Характер и допустимое количество примесей в форстеритошпинельных материалах можно лимитировать исходя из требований к чистоте материалов при получении форстеритовых и шпинелидных огнеупоров и требований к условиям их эксплуатации. Известно, что при

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

синтезе форстеритовых огнеупоров выбирают шихтовые материалы, содержащие наименьшее количество оксидов кальция и алюминия. В шпинельных и шпинельсодержащих огнеупорах наиболее вредной примесью является кремнезем, образующий стекловидную фазу в изделиях. Однако, при достаточном количестве оксида магния кремнезем связывается в форстерит. Содержание форстерита в шпинельных огнеупорах допускается до 20 %.

Были определены основные физико-химические свойства изделий, что обусловлено необходимостью рационального их применения в тепловых агрегатах или в местах с высокой температурой эксплуатации при воздействии агрессивных сред. В металлургии такими средами являются металлы и шлаки.

Среди основных свойств высокотемпературных изделий, как правило, выделяют такие как макроструктура (пористость и др.), термомеханические (деформация под нагрузкой, крип, пределы прочности при сжатии, изгибе или кручения, термостойкость и др.), теплофизические (теплопроводность, теплоёмкость и др.). Кроме того, свойства материала и его поведение позволяют отнести данный вид изделия к определённому классификационному типу огнеупоров и тем самым сопоставить полученные свойства с известными. Такой подход позволяет прогнозировать поведение вновь разработанных огнеупорных материалов в эксплуатации.

Тем не менее, необходимо принимать во внимание, что любое свойство не может соответствовать действительному поведению изделий в службе, где на материал (изделие) воздействуют одновременно несколько факторов и их суммарное действие может быть более сильным, чем влияние какого - либо одного параметра.

На испытания были представлены две партии огнеупорных изделий в виде кирпичей размерами 230 x 115 x 65 мм.

Огнеупорные изделия получали из смеси рукавной пыли газоочистки и шлака высокоуглеродистого феррохрома. Химический состав образцов огнеупорных изделий представлен в табл. 3.

Таблица 3. Химический состав образцов огнеупорных изделий

Содержание, масс. %								
MgO	SiO <sub>2</sub>	CaO	Cr <sub>общ</sub>	Cr <sub>Мет</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>общ</sub>	Fe <sub>Мет</sub>	C
38,8	21,4	1,6	11,8	2,8	12,4	3,7	0,1	2,7

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Результаты определения физико – химических, термомеханических и теплофизических свойств представленных на испытания изделий приведены в табл. 4.

Таблица 4. Основные свойства изделий

Свойство	Значение*
Пористость открытая, %	<b><u>19 – 22</u></b> <b><u>21</u></b>
Водопоглощение, %	<b><u>6.0 – 7.3</u></b> <b><u>6.5</u></b>
Кажущаяся плотность, г/см <sup>3</sup>	<b><u>2.73 – 2.76</u></b> <b><u>2.74</u></b>
Предел прочности при сжатии, Н/мм <sup>2</sup>	<b><u>14 – 21</u></b> <b><u>18</u></b>
Огнеупорность, °C	> 1770
Теплопроводность, Вт/(м·К), при температуре, °C	
400	0,60
600	1,26
800	1,31
1000	1,40

\* Числитель - пределы измерения, знаменатель - среднее значение.

Минеральный состав огнеупора:

Спеченный периклаз ( $MgO\cdot97$ ) – 8-12 мас. %

Шпинель  $MgO\cdot(Al, Cr)_2O_3$  – 18- 22 мас. %

Шпинель  $MgO\cdotCr_2O_3$  – 25-30 мас. %

Форстерит – 35-40 мас. %

Металлическая фаза – 4-5 мас. %.

Примерный зерновой состав изделий, мас. %:

Фракция 0,5-1,5 мм – 40-50.

Фракция <0,5 мм – 50-60.

Максимальный размер зерна – 1,5 мм.

Представленные для исследования изделия на основе шлака и пыли феррохромового производства по минеральному составу состоят из огнеупорных фаз: магнезиальнохромистой шпинели ( $MgOCr_2O_3$ ,  $T_{пл}\sim2400^0C$ ), шпинелида сложного состава ( $MgO(Al,Cr)_2O_3$ ,  $T_{пл}\sim2200^0C$ ), форстерита ( $2MgOSiO_2$ ,  $T_{пл}\sim1890^0C$ ), спеченного периклаза ( $MgO$ ,  $T_{пл}\sim2800^0C$ ). Стекловидная

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

фаза рентгенофазовым методом не фиксируется и, по всей видимости, равномерно распределена по поверхности указанных фаз в виде тонких плёнок.

Открытая пористость изделий колеблется от 19 до 22 %. Для двух фракционных шихт это значение допустимо. Например, периклазохромитовые изделия ОАО "Комбинат "Магнезит" находятся в этом же интервале, хотя их фракционный состав более сложный.

Предел прочности при сжатии изделий изменяется от 14 до 21 Н/мм<sup>2</sup>. Такие пределы изменения свойственны двухфракционным шихтам и во многом зависят от подготовки массы к прессованию. Применение интенсивных смесителей типа "Айрих" позволит заметно уменьшить разброс значений. Общий уровень прочности достаточно низок, что говорит либо о недостаточно подобранном зерновом составе, либо об отсутствии (недостаточном количестве) связующего в шихте.

Теплопроводность изделий находится на уровне шамотных огнеупоров и значительно ниже, чем у периклазовых (4-5 Вт/(м•К)) изделий. Важно отметить, что теплопроводность хотя и повышается с ростом температуры, но остаётся в пределах класса алюмосиликатных материалов.

Таким образом, по своим физико-химическим характеристикам шлак является огнеупорным материалом и может рассматриваться как сырьевой источник для изготовления огнеупорных изделий для ряда применений в футеровке тепловых агрегатов.

В настоящее время огнеупоры в системе MgO–SiO<sub>2</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (магнезиальношпинелидных) производятся в основном в виде штучных (обожженных или безобжиговых) изделий, бетонных блоков, неформованных масс для выполнения монолитных футеровок, торкретирования рабочей поверхности и мертвей для монтажа огнеупорных футеровок тепловых агрегатов.

Исходными материалами для производства магнезиальношпинелидных огнеупорных изделий и масс могут являться шлаки ферросплавного производства, хромитовые руды и магнезиальная составляющая – спеченный периклаз, плавленый периклаз и т.п.

Изготовление обожженных магнезиальношпинелидных огнеупорных изделий включает общие для керамического производства процессы : измельчение и рассев минерального сырья; дозирование, увлажнение и перемешивание компонентов шихты; прессование сырца; сушку и обжиг штучных изделий.

Физико-химические особенности формирования магнезиальношпинелидных огнеупоров предопределются природой и соотношением фаз в системе MgO–CaO–FeO–Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, образующихся в процессе изготовления изделий из конкретных видов сырья.

При разработке технологии и параметров производства обожженных магнезиальношпинелидных изделий с заданным комплексом технических свойств учитывается неравновесность фазового состава реальных изделий, но выбор природы, химического состава и соотношения исходных компонентов в шихте, температуры, продолжительности термообработки, состава газовой атмосферы базируется на предпочтительности фазовых превращений в указанной выше семикомпонентной системе.

Максимально возможные огнеупорные свойства и устойчивость к воздействию агрессивных реагентов (шлаковые и металлические расплавы) проявляются безпористыми магнезиальношпинелидными огнеупорами.

Учитывая негативное влияние увеличения открытой пористости и размера пор, становится очевидной необходимость поиска технологических путей изготовления изделий с минимальной пористостью, рациональным размером и распределением пор в изделиях.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

При производстве обожженных и безобжиговых магнезиальношпинелидных изделий весьма существенно влияние на их технические характеристики дисперсности компонентов шихты; условий приготовления массы; давления и режима прессования сырца; вещественного состава зернистых и дисперсных компонентов шихты; температуры, скорости нагрева и охлаждения, состава газовой среды при термообработке.

С точки зрения наиболее плотной упаковки частиц зерновой состав шихты должен быть прерывистым, т.е. включать крупную, несколько промежуточных и тонкодисперсную фракции в оптимальном соотношении: размер и относительное содержание средних и тонкодисперсной фракций должны обеспечивать заполнение пустот между крупными частицами.

Наиболее распространенными для магнезиальношпинелидных штучных изделий при трехфракционном варианте дозировки являются следующие соотношения фракций в шихте (%): крупная 40-45; промежуточная 18-20; тонкодисперсная 35-42.

Оптимальное количество технологической связки, обеспечивающей высокие формовочные свойства массы, взаимосвязаны не только с ее природой, но и с зерновым составом компонентов и их содержанием в шихте. Для магнезиальношпинелидных промышленных масс содержание связки рекомендуется 3-6 объем. % сверх 100 % шихты.

Из многочисленных исследованных видов технологической связки при многотоннажном производстве магнезиальношпинелидных изделий приемлемой является технические лигносульфонаты (ЛСТ) - технологический отход целлюлозной промышленности. Экспериментально обоснованной и широко используемой в практике рекомендацией, применительно к ЛСТ для приготовления магнезиальношпинелидных масс, является плотность ее водного раствора  $1,25 \pm 0,02$  г/см<sup>3</sup> при температуре  $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающая при оптимальной формовочной влажности массы 1,9-3,2 % величину сухого остатка 1,2-2,0 %. В настоящее время на смену ЛСТ приходят специально разработанные комплексные временные технологические связующие на основе нафталинметилсульфонатов.

Прессование магнезиальношпинелидных изделий осуществляется полусухим способом из относительно рыхлых масс.

Выбор оптимальных значений давления и скорости его нарастания базируется на необходимости максимально возможного уплотнения сырца без образования структурных дефектов (перепрессовки) и разрушения зернистых компонентов шихты.

Увеличение давления прессования с 30 до 200 МПа приводит к уменьшению пористости магнезиальношпинелидного сырца на 33 % (относительно) (с 21,9 до 14,6 %). Одновременно с уплотнением сырца происходит изменение размера пор и их удельной поверхности.

Давление прессования при изготовлении магнезиальношпинелидных огнеупоров в зависимости от вещественного, зернового состава шихты и требований, предъявляемым к свойствам сырца и готовых изделий, может колебаться в пределах 120-500 МПа, что обеспечивает кажущуюся плотность сырца 3,05-3,32 г/см<sup>3</sup> и прочность на сжатие непосредственно после прессования выше 5 МПа.

Спекание магнезиальношпинелидных огнеупоров - один из наиболее сложных в физико-химическом и технологическом аспектах процессов, что обусловлено наложением образования шпинелидной фазы, твердых растворов переменного состава, магнезиально-силикатных расплавов и их совокупным влиянием на уплотнение материала при нагревании. Формирование текстуры и структуры магнезиальношпинелидных изделий, как правило, не завершаются при нагревании и выдержке при максимальных температурах обжига, а продолжаются и на начальной стадии охлаждения.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Процесс термообработки магнезиальношпинелидных изделий правомерно разделить на последовательные стадии, для каждой из которых характерно протекание специфичных превращений, подобных для всей группы материалов данного типа.

Нагревание изделий до 400-450<sup>0</sup>C сопровождается удалением временной технологической связки (H<sub>2</sub>O, ЛСТ) с увеличением пористости и снижением прочности сырца. В интервале 450-800<sup>0</sup>C отмечается дальнейшее увеличение пористости и снижение прочности изделий по причине разложение гидрооксидов магния и кальция.

Выше 1000<sup>0</sup>C начинается спекание магнезиальношпинелидных изделий, сопровождающееся, как правило, уплотнением и упрочнением сырца. Исключением могут быть композиции, в которых в диапазоне температур 900 - 1250<sup>0</sup>C отмечается интенсивное образование шпинельной фазы.

В интервале температур 1000<sup>0</sup>C - t<sub>max</sub> протекают одновременно процессы образования твердых растворов, расплава и наиболее интенсивно проявляется уплотнение и упрочнение материала вследствие развития процессов массопереноса и спекания.

При охлаждении материала происходят распад твердых растворов с выделением вторичных шпинелидов и кристаллизация расплавов, определяющие особенности химико-минералогического состава и текстуры обожженного материала.

Скорость нагрева изделий до 800-850<sup>0</sup>C может быть весьма высокой (до 70-80<sup>0</sup>C/ч), поскольку при нагревании магнезиальношпинелидные изделия претерпевают незначительную усадку (менее 0,8-1,0 %), а высокая термовлагопроводность в сочетании с небольшой влажностью массы (менее 2,0-2,7 %) не вызывает специфических дефектов.

Целесообразность производства безобжиговых магнезиальношпинелидных огнеупоров (штучных изделий, бетонных блоков, неформованных набивных и торкрет-масс) при одинаковой износостойчивости с обожженными определяется возможностью исключения из технологического потока передела обжига изделий.

Эффективность использования безобжиговых магнезиальношпинелидных огнеупоров (особенно, неформованных масс и крупных бетонных блоков) складывается не только из снижения продолжительности и трудоемкости ремонтов, но и в ряде случаев повышения эксплуатационной стойкости в сравнении с обожженными изделиями.

Технологический процесс производства штучных безобжиговых изделий включает приготовление массы, прессование и сушку сырца. В зависимости от назначения изделия могут изготавливаться в виде обычного сырца либо армированного трехсторонними кассетами с внутренними перегородками или без них.

В качестве химических связок, обеспечивающих упрочнение изделий при сушке, используются водные растворы ЛСТ, MgSO<sub>4</sub>, MgCl<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полифосфатов натрия, фосфатов алюминия, смеси фосфатов алюминия и хрома, фосфатов магния, смеси сульфата и фосфата алюминия.

Таким образом, из анализа свойств шлаков от выплавки высокоуглеродистого феррохрома и существующих технологий производства огнеупорных шпинелидных изделий можно сделать следующие выводы.

1. Исследуемые отходы производства высокоуглеродистого феррохрома могут использоваться в качестве сырья для производства огнеупоров. Исходя из химического и фазового состава исследуемых материалов на их основе возможно производить огнеупоры форстерито-шпинельного и форстерито-шпинельно-периклазового составов.

Технологические свойства исследованных материалов позволяют получать плотные прочные огнеупоры (как формованные изделия, так и неформованные материалы).

2. Результаты испытаний огнеупорных изделий показали, что физико-механические свойства изделий на холodu соответствуют средним показателям для огнеупорных материалов. Такие изделия могут эксплуатироваться при условии быстрого их нагрева ( $1000\text{--}1500^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) до температур спекания свободного MgO - более  $1600^{\circ}\text{C}$  и относительно тонкого слоя огнеупорного материала. Этим условиям соответствует эксплуатация огнеупоров на выпускных лотках руднотермических печей, производящих углеродистый феррохром.

3. Для получения высокой прочности и метало- и шлакоустойчивости по отношению к расплавам феррохромового производства (и к остальным расплавам чёрной металлургии) в состав огнеупоров на основе шлаков высокоуглеродистого феррохрома необходимо вводить магнезиальный компонент в виде спеченного или плавленного периклаза, синтетического периклаза, магнезии, тонкодисперсного MgO в количестве от 10 до 50 мас.% в виде тонкомолотой фракции и (или) тонкомолотой фракции и крупных (до 3 мм) зёрен. Составляющие компоненты шлака высокоуглеродистого феррохрома (форстерит, шпинелид, шпинель) самостоятельно практически не спекаются во всём интервале вплоть до температур плавления и получить прочные изделий только из них очень сложно.

4. В случае производства обожжённых изделий в качестве временной технологической связки необходимо использовать раствор ЛСТ или синтетические органические связующие (например серия "Термопласт" производства ООО "Полипласт Новомосковск"). При этом температура обжига изделий не может быть ниже  $1600\text{--}1650^{\circ}\text{C}$  для обеспечения достаточных для условий ферросплавного производства свойств изделий.

5. В случае производства безобжиговых материалов (бетонных изделий, бетонных масс, торкрет-масс и т.п.) в качестве связующего рекомендуется использовать комплексные связки вида раствор ЛСТ ("термопласт") / неорганическое вяжущее ( $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$ , полифосфат натрия) / борная кислота (оксид бора). Такие комплексные связующие обеспечат комфортные условия формования изделий или элемента футеровки (реологические свойства массы, адгезию к поверхности и т.п.) и высокую механическую прочность во всём интервале температур от комнатной до температур эксплуатации огнеупора. Количественное соотношение огнеупор / связующая композиция и соотношение отдельных элементов в составе композиции требуют лабораторной (или опытно-промышленной) отработки для каждого конкретного вида сырья и условий получения огнеупорного материала.

6. Возможными областями использования огнеупоров на основе пыли и шлаков высокоуглеродистого феррохрома могут являться чёрная металлургия (футеровка электродуговых печей, футеровка ковшей, сливных лотков в ферросплавном производстве, футеровка агрегатов вакуумирования стали, футеровки нагревательных печей прокатных станов) и цветной металлургии (черновая обработка сульфидных руд – медной, никелевой, полиметаллической).

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Химическая технология огнеупоров Москва: Интермет Инжиниринг, 2007, 752 с.
2. Перепелицин В.А., Коротеев В.А., Рытвин В.М., Гильберг Г.И., Григорьев В.П., Абызов

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Д.Н., Куталов В.Г. Высокоглинозёмистое техногенное сырьё. Огнеупоры, № 4, 2011, С. 5-16.

3. Лапкина Ю.В., Демин Б.Л., Никулина Л.Б. Технология переработки шлаков углеродистого феррохрома. В кн.: Шлаки чёрной металлургии. Том 22. Свердловск. 1975, С. 120-123.
4. Фомичев Н.А., Абызов А.Н., Абызова Т.Н. Жаростойкие бетоны на основе шлаков ферросплавного производства. В кн.: Строительные материалы и бетоны. Вып. 2. Челябинск: Южно-Уральское книжное издательство, 1967, С. 262-275.
5. Sreiter P. Einsatz von Ferrochromschlacke für Herstellung von Forsteritsteinen. Silikattechnik, № 3, 1976, P. 85-86.

## СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОРОШКИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ

Шешко Татьяна Федоровна, Серов Юрий Михайлович  
Российский университет дружбы народов.  
Ул. Миклухо-Маклая, 6. г. Москва, 117198. Россия.

### Аннотация

*Изучены реакции гидрогенизации диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода, при атмосферном давлении, на биметаллических катализитических системах, содержащих наночастицы Fe, Co и Mn, матрицированных в инертных носителях. Наибольшей селективностью по олефинам при гидрировании оксидов углерода обладал железомарганцевый катализатор. Предположено, что соотношение насыщенных и ненасыщенных углеводородов в продуктах гидрогенизации определяются в основном количеством атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров к другим, а также структурой этих центров. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов обусловлены, вероятно, различной скоростью спilloвера слабосвязанного водорода ( $H_1$ ), а также скоростью джамповер-эффекта CH<sub>x</sub>-радикалов с одних центров на другие.*

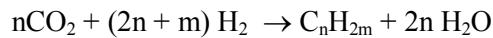
**Ключевые слова:** оксиды углерода, гидрогенизация, катализитические системы, наночастицы.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время и ближайшее будущее нефть остается основным источником получения бензина и дизельного топлива. Однако в связи сокращением запасов природных ископаемых и повышением цен на продукцию нефтяной промышленности активно идет разработка и исследование альтернативных источников получения топлива. Одновременно ставится вопрос о снижении техногенного воздействия на окружающую среду и более рациональном подходе к использованию природных ресурсов.

Одним из способов получения искусственного жидкого топлива и ценных химических соединений на базе не нефтяного сырья (угля, природного газа, биомассы) является синтез углеводородов из CO и H<sub>2</sub>, протекающий с участием катализаторов, содержащих переходные металлы VIII группы, известный как синтез Фишера-Тропша[1-3]. Хотя есть и другие методы получения углеводородных смесей из не нефтяного сырья (например, гидрогенизация угля или биомассы, полукоксование и пиролиз углей), преимущественное развитие процесса Фишера-Тропша наглядно подтверждает его жизнеспособность и перспективность, что определяется огромной сырьевой базой - запасы угля в энергетическом эквиваленте на порядок превышают нефтяные.

Наряду с использованием монооксида для проведения реакции гидрогенизации возможен и многократно описан синтез углеводородов из смесей, содержащих двуокись углерода [3-6] и водород по уравнению общего вида:



Использование диоксида углерода является одним из перспективных направлений разработки эффективных катализитических систем, позволяющих при атмосферном давлении конвертировать технологические выбросы, содержащие как CO, так и CO<sub>2</sub>, в олефины.

Общемировой тенденцией, наиболее ярко выраженной в промышленно-развитых странах, стало ужесточение экологического законодательства. Оно направлено, в первую очередь, на снижение вредных выбросов, что привело к резкому увеличению числа работ, связанных с поиском технологий, способных возвратить в хозяйственный оборот побочные газовые продукты. Технологические выбросы содержат в своем составе как моноксид углерода, так и водород. Разработка и внедрение новых и улучшенных катализаторов, позволяющих при атмосферном давлении конвертировать эти выбросы в олефины, является одним из наиболее перспективных направлений развития нано технологий и может внести значительный вклад в решение проблемы снижения техногенного давления на окружающую среду.

Именно поэтому целью данной работы было изучение возможности получения олефинов из смеси оксидов углерода с водородом при атмосферном давлении, а также определения влияния состава и характеристик катализаторов, содержащих наночастицы переходных металлов на их активность и селективность по олефинам.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1. Методика проведения катализитических экспериментов

Катализическую активность в реакциях гидрирования диоксида углерода, а также смеси оксидов углерода определяли, подавая смеси гения с оксидами углерода и водорода при соотношении компонентов [CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>], [(CO<sub>2</sub>+CO) : H<sub>2</sub>] = 1:2 и 1:4. Опыты вели в проточной катализитической установке при атмосферном давлении и объемных скоростях 1,5 – 5,0 л/ч, в интервале температур 423-723 К. Катализаторы (массой 0,3-0,4 г) помещали в кварцевый реактор с впаянным кварцевым фильтром, предотвращающим унос частиц. Анализ продуктов осуществлялся хроматографически с колонкой из нержавеющей стали, заполненной поропаком Q, при температуре 393К, используя детекторы по теплопроводности и пламенно-ионизационный. Скорость образования продуктов реакции W (моль/час\*г<sub>аф</sub>) измерялась после достижения стационарного состояния, о котором судили по постоянству площадей хроматографических пиков и рассчитывали на единицу массы металлической (активной) фазы катализатора.

Перед началом катализитических опытов образцы катализатора подвергались восстановительной обработке потоком водорода при температуре 623 К и объемной скорости водорода 1.5-2.0 л/ч.

### 2.2 Методы получения катализаторов.

Были исследованы две серии катализаторов (табл. 1). Образцы первой серии готовили матрицированием в оксиде кремния SiO<sub>2</sub> нанопорошков железа и кобальта, полученных электрохимическим методом<sup>1</sup>. Использовался кварц высокой чистоты, частицы которого представляли собой сверхтонкие нити длиной 1 мкм и диаметром 20-30 нм.

Катализаторы второй серии (табл. 1) были получена плазмохимическим разложением смеси паров пентакарбонилов металлов с водородом, который являлся носителем и

<sup>1</sup> Порошки получены в Новочеркасском Государственном техническом университете..

плазмообразующим газом<sup>2</sup>. Пары пентакарбонилов металлов подавали в плазмохимический реактор потоком водорода барботирующего через жидкий пентакарбонил, варьируя температуру барботера и скорость потока водорода.

Пентакарбонилы металлов разлагали в плазме импульсного высоковольтного конденсатора, генерируя с частотой до 10 Гц импульсы напряжения от 1 до 5 кВ продолжительностью до 100 мкс. Скорость закалки образующихся ультрадисперсных порошков металлов достигала 107град/с. Размер частиц по данным электронной микроскопии составлял от 2 до 25 нм. При синтезе биметаллических систем, второй компонент (cobальт, никель или марганец) предварительно наносили на оксид алюминия из водных растворов нитратов указанных металлов. До начала разложения пентакарбонила Fe в плазмохимический реактор помещали необходимое количество либо  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , либо оксида алюминия с нанесенным металлом.

Матрицирование металлических частиц в носителе непосредственно в процессе их образования приводило к тому, что наночастицы активной фазы не отделялись от носителя в процессе эксплуатации.

### 2.3 Методы изучения физико-химических свойств катализаторов.

Состав приповерхностного слоя катализаторов определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на спектрометре XSAM - 800 фирмы Kratos с магниевым или алюминиевым анодами. Калибровку спектров проводили по  $\text{C}_{1s}$  - линии углерода ( $E_{\text{св}} = 285,0 \text{ эВ}$ ). Давление в камере анализатора составляло 10-9Па. Идентификацию присутствующих в приповерхностном слое элементов проводили по обзорным спектрам. Для количественного анализа состава поверхности использовали стандартные программы обработки и синтеза спектров.

Форму и размер частиц порошков изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ЭМВ-100Л).

Удельную поверхность порошков определяли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции азота. Сведения о составе и величине удельной поверхности катализаторов представлены в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав и поверхностные характеристики исследованных катализаторов.

Серия	№	Катализатор	$S_{\text{уд.}}$ , $\text{m}^2/\text{г}$
I	1	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/ $\text{SiO}_2$	4.0
	2	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/ $\text{SiO}_2$	2.3
	3	Fe(5%)-Co(5%)/ $\text{SiO}_2$	1.3
	4	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/ $\text{SiO}_2$	1.0
II	1	Ni(5%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	45
	2	Fe(5%)/ $\text{Al}_2\text{O}_3$	92

<sup>2</sup> Порошки получены в Московской академии стали и сплавов.

3	Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25
4	Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
5	Fe(5%)-Ni(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	65
6	Fe(5%)-Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20
7	Fe(5%)-Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17

### 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

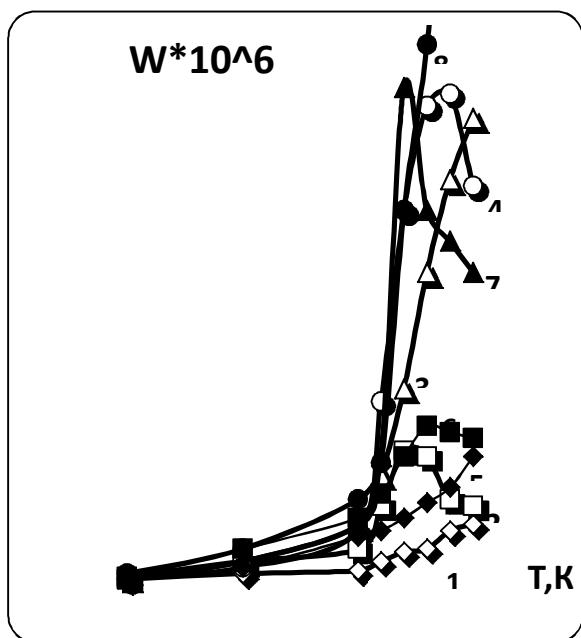
По данным электронной микроскопии, образцы первой серии отличались формой частиц, каждая из которых представляла собой монокристаллический сплав с различным процентным содержанием железа и кобальта. Образцы катализаторов №1 и №3 представляли собой нитевидные кристаллы длиной от 0.1 до нескольких мкм и диаметром 20 нм, образец №2 имел дендритную структуру из сросшихся кристаллов, а частицы образца №4 характеризовались гексагональной структурой.

Для образцов второй серии было установлено, что порошки содержат как отдельные частицы, так и их агломераты. Размер частиц металлической фазы в среднем составил – 20 нм.

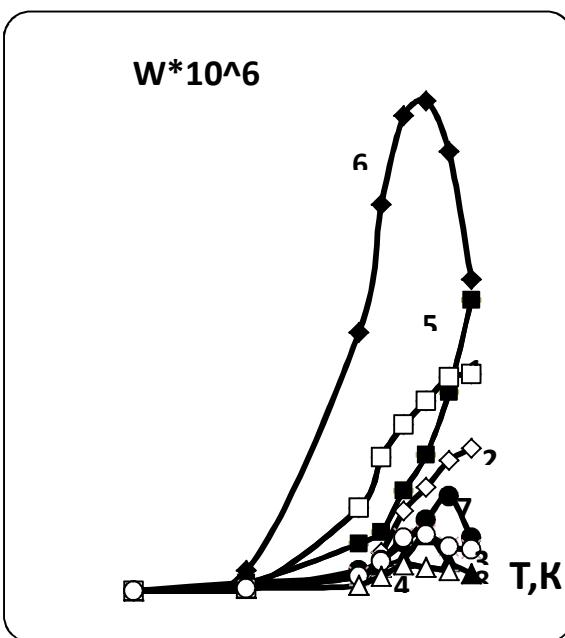
Методом РФА ("Дрон-7") было установлено наличие в образцах катализаторов второй серии  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз железа,  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз кобальта,  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз никеля, небольших количеств оксидов FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CoO, MnO, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> твердых растворов состава FeMn<sub>3</sub>, FeMn<sub>4</sub>, а также следы CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Химический анализ указанных порошков показал, что они содержали до 3% свободного и до 2% связанного углерода, а также около 80% металла.

Проведение гидрирования диоксида углерода при соотношениях [CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>] от 1:1 до 1:4 на биметаллических катализаторах первой серии показало, что основными продуктами являлись метан, этан, этилен, пропан, пропилен, монооксид углерода и вода. Восстановление диоксида углерода до метана (рис. 1) становится заметным при 523-553 К и на всех образцах катализаторов возрастает с ростом температуры, однако для образцов №2 и №4, отличающихся от образцов №1 и №3 структурой частиц металлов, при 613 К наблюдался максимум. Дальнейшее повышение температуры вызывало падение скорости образования метана и появления в продуктах монооксида углерода.

Скорости образования углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> для катализаторов первой серии проходят через максимум, который несколько смещается в зависимости от содержания кобальта в катализаторе и соотношения CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub>.



**Рис. 1.** Температурные зависимости скорости образования метана на катализаторах I группы:  
при соотношениях  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1$  на образцах № 1 (1), №2 (2), №3 (3), №4(4);  
при соотношениях  $\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:4$  на №1 (5), №2 (6), №3 (7), №4(8).



**Рис. 2.** Температурные зависимости выхода углеводородов С2-С3 на образце №3 при соотношении  $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:1$  С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> (1), С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> (2), С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> (3), С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> (4),  
при соотношении  $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$  С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub> (5), С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub> (6), С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub> (7), С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub> (8).

При проведении реакции в недостатке водорода ( $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1:1$ ) количество образующихся олефинов возрастало, а парафинов - снижалось. Данные закономерности представлены на рис. 2 на примере образца №3, содержащего эквивалентные количества железа и кобальта.

Суммарная селективность по олефинам была наиболее высокой для катализатора №2 и составляла 30.2% при 573 К в недостатке водорода (табл. 2). Увеличение содержания водорода в смеси до 1:4 приводило к росту количества образующихся углеводородов, но падению селективности по олефинам.

Увеличение содержания кобальта в составе катализатора приводила к росту скорости образования всех продуктов: как парафинов, так и олефинов (рис. 1, табл. 2). Вероятно, при возрастании содержания кобальта в монокристаллической структуре железо-кобальтового сплава происходит увеличение числа активных центров (рост  $lnk_0$ ). Изменение кристаллической структуры катализаторов (образцы №2 и №4) приводит к созданию на поверхности кристаллов большего числа высокоэнергетических активных центров, на которых идет при более низких температурах диссоциативная адсорбция диоксида углерода с образованием активного углерода, вступающего в реакцию с водородом [6, 7]. Однако для образца №3 со стехиометрическим содержанием обоих металлов и имеющего нитевидную кристаллическую структуру, некоторое снижение скорости образования олефинов, вероятно,

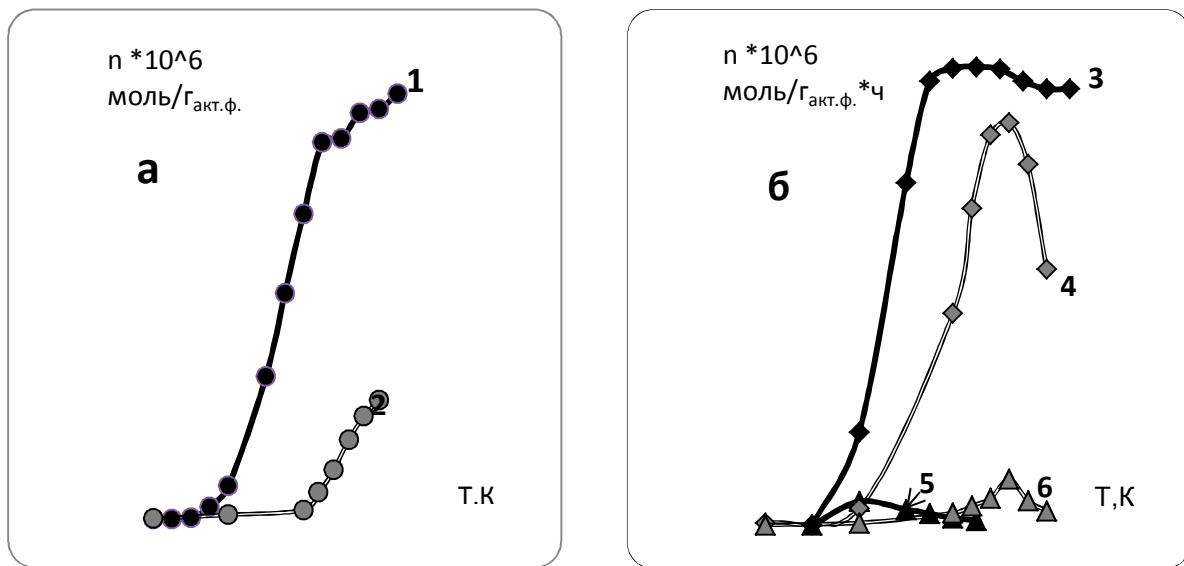
связано с энергетическим фактором (табл. 2). Так как, удельные поверхности катализаторов первой группы близки (табл. 1), то можно предположить, что их свойства определяются только числом активных центров и кристаллической структурой.

**Таблица 2.** Скорость образования, суммарная селективность по олефинам при 573К, энергии активации образования олефинов и логарифмы предэкспоненты.

серия	№	Катализатор CO <sub>2</sub> :H <sub>2</sub> =	W <sub>CnH<sub>2n</sub></sub> *10 <sup>6</sup> моль/час*Г <sub>акт.Ф</sub>		S <sub>CnH<sub>2n</sub></sub> , %		Ea <sub>(CnH<sub>2n</sub>)</sub> , kJ/mol		lnk <sub>о</sub>	
			1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4	1:1	1:4
I	1	Fe(7.5%)-Co(2.5%)/SiO <sub>2</sub>	2,50	5,90	10.3	4.6	27,6	32,3	-5,9	-5,1
	2	Fe(6.5%)-Co(3.5%)/SiO <sub>2</sub>	15,50	39,90	30.2	7.95	27,3	38,7	-5,4	-3,2
	3	Fe(5%)-Co(5%)/SiO <sub>2</sub>	84,00	29,90	20.9	2.8	60,0	44,2	1,9	1,1
	4	Fe(2.5%)-Co(7.5%)/SiO <sub>2</sub>	57,20	100,50	18.8	4.3	33,2	29,2	-3,4	-4,2
II	5	Fe(5%)-Ni(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
	6	Fe(5%)-Co(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-	-	-
	7	Fe(5%)-Mn(5%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,7	2,3	6,8	7,0	55,8	36,5	-2,4	1,0

Как известно, образование олефинов в реакции гидрогенизации диоксида углерода при атмосферном давлении не является характерным для нанесенных кобальтовых катализаторов [4, 8-10], а для железных катализаторов образование олефинов заметно при повышенных давлениях [4, 10]. Однако, в результате электрохимического синтеза образцов первой группы образуются наночастицы обладающие большим количеством дефектов, а при матрицировании этих порошков в инертном носителе практически отсутствует взаимодействие металл-носитель, что, вероятно, и приводит к образованию активных форм углерода. Еще более существенно то, что при атмосферном давлении при любом соотношении CO<sub>2</sub> : H<sub>2</sub> наибольшую селективность по непредельным углеводородам проявляли катализаторы с большим содержанием железа (табл. 2), а увеличение содержания кобальта вызывало рост скоростей образования всех продуктов. Сочетание в монокристалле активной фазы катализатора железа, ответственного за образование олефинов, и кобальта, обладающего высокой каталитической активностью, позволяло получать значительную скорость образования продуктов реакции и высокую селективность.

На Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из II серии катализаторов проведение реакции гидрогенизации диоксида углерода в тех же условиях и при тех же соотношениях реагентов, что и для образцов I группы показало, что основными продуктами реакции являлись только насыщенные углеводороды – метан, этан и пропан. Максимальное количество метана на Fe-Co-образце наблюдалось при 648К и составляло 1489\*10<sup>6</sup> моль/Г<sub>акт.Ф</sub>\*ч, а дальнейшее повышение температуры приводило к дезактивации катализатора (рис. 3).



**Рис. 3.** Температурные зависимости выхода углеводородов при соотношении  $\text{CO}_2:\text{H}_2=1:4$  : а) метана на катализаторе  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$  (1), на катализаторе №3  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{SiO}_2$  (2); б) этиана(3, 4) и пропана(5,6) на катализаторах  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3,5) и  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{SiO}_2$ (4,6).

Замена Со на Mn в катализаторах II группы приводила к появлению в продуктах реакции непредельных соединений. При увеличении соотношения  $\text{CO}_2:\text{H}_2$  до стехиометрического наблюдалась увеличение как скорости образования олефинов, так и селективности по олефинам (табл. 2). Следует отметить, что на образцах второй серии со сферическими частицами металлов, матрицированными в  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , количества всех образующихся углеводородов было выше, чем на образцах первой серии с  $\text{SiO}_2$  в качестве носителя.

Введение CO в реакционную смесь  $\text{CO}_2 : \text{H}_2$  позволило увеличить выход олефинов как на железомарганцевом, так и на железокобальтовом катализаторах II серии (таблица 3). Количественные характеристики продуктов гидрогенизации определялись составом катализатора (таблица 3). Наибольший выход метана наблюдался при использовании  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Замена кобальта на никель или марганец приводила к снижению активности в отношении образования метана в ряду  $\text{Fe}-\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}-\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}-\text{Mn}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Несмотря на невысокую каталитическую активность железомарганцевого катализатора в отношении образования углеводородов, селективность по олефинам в среднем в 4-4,5 раза превосходила данные, полученные на железокобальтовом и железоникелевом образцах.

Сравнение существующих энергий активаций образования метана и этилена, а также логарифмов предэкспоненты  $\ln K_0$ , косвенно характеризующих число активных центров поверхности, с данными по активности и селективности  $\text{Fe}-\text{Co}$ ,  $\text{Fe}-\text{Ni}$  и  $\text{Fe}-\text{Mn}$  нанодисперсных бинарных систем показало, что отличия в каталитических свойствах, вероятно, обусловлены различным числом и природой активных центров поверхности, а также влиянием природы второго компонента (таблица 3). Так, согласно [3, 11-15], марганец преимущественно отвечает за образование олефинов, а никель и кобальт активирует метанообразование, это, по-видимому, и объясняет столь заметное повышение селективности по непредельным продуктам при замене

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Со или Ni на Mn. В тоже время Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не проявил заметной катализической активности при гидрогенизации оксидов углерода. Однако, добавление Mn к Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вызывало значительное увеличение селективности по олефинам, в частности до 50% при 573К.

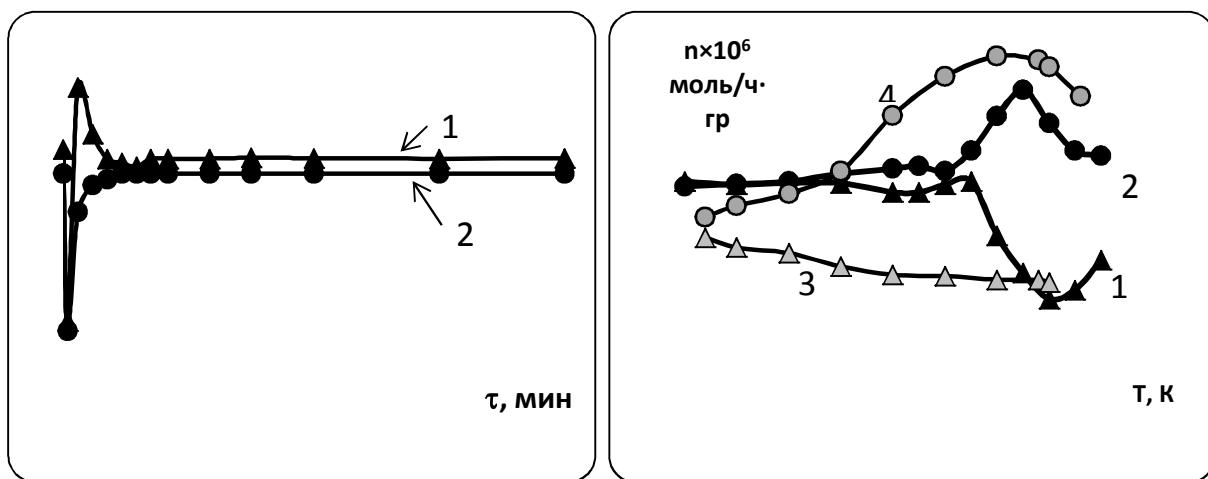
**Таблица 3** Выход метана ( $W_{CH_4}$ ) и олефинов ( $W_{олефины}$ ), селективность по олефинам ( $S_{олефины}$ ) при гидрогенизации смеси  $[(CO_2+CO) : H_2] = 1:2$  при 573К.

	Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-Mn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
$S_{уд}, м^2/г$	<b>45</b>	<b>92</b>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>65</b>	<b>20</b>	<b>17</b>
$W(CH_4)$ мкмоль/ час•Гакт.ф	241	80	9,2	0	243	808	20,8
$W(олефины)$ мкмоль/ час•Гакт.ф	12,2	0	0,5	0	14,3	138,8	24,7
$S_{олефины}, \%,$ 573К	0	11,8	5,1	0	5,6	14,0	54,3
$Ea(CH_4),$ кДж/моль	54,0	57,0		-	86,8	65,2	58,3
$lnK_o$	5,69	2,9		-	9,38	6,42	3,46
$Ea$ (олефины), кДж/моль	-	63		-	64,6	48,9	31,7
$lnK_o$	-	2,5		-	5,2	1,32	-4,0

Анализ содержания реагентов в газовой фазе, при совместном гидрировании оксидов углерода, показал, что при комнатной температуре идет интенсивная адсорбция как CO, так CO<sub>2</sub> на поверхности катализатора, причем характер кривых идентичен для всех изученных образцов и представлен на примере Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 4). После установления адсорбционного равновесия и вплоть до температуры 523 К состав газовой фазы (CO+CO<sub>2</sub>)+H<sub>2</sub> практически не изменялся, а переход в каталитическую область температур сопровождался снижением количества CO и образованием CO<sub>2</sub> (рис. 5).

Образование диоксида углерода возможно при взаимодействии адсорбированного атома кислорода, освобождающегося при диссоциативной адсорбции молекулы CO, с монооксидом углерода, адсорбированным в молекулярной форме: CO<sub>адс</sub> + O<sub>адс</sub> → CO<sub>2</sub>.

Также велика вероятность и протекания реакций диспропорционирования монооксида углерода: 2CO → CO<sub>2</sub> + C и паровой конверсии CO: CO + H<sub>2</sub>O = CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub>.



**Рис. 4** Содержание моно- (1) и диоксида (2) углерода в газовой фазе в ходе адсорбции на Fe-Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Рис. 5.** Содержание CO (1,3) и CO<sub>2</sub> (2,4) в газовой фазе в ходе реакции гидрогенизации при соотношении (CO+CO<sub>2</sub>): H<sub>2</sub> = 1:4 на Fe-Co /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,2) и Fe-Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (3,4).

Наиболее интенсивно эти процессы протекали при проведении реакции на железо-марганцевом катализаторе (рис. 5). Замена марганца на кобальт вызывает снижение количества образующегося CO<sub>2</sub> (рис. 5), что может быть связано с различным количеством линейных и мостиковых форм адсорбированного CO [16-18]. Ход кривых, описывающих температурные зависимости содержания оксидов углерода в реакционной смеси как в случае проведения реакции в недостатке водорода, так и в его стехиометрическом количестве на исследованных катализаторах существенно не отличался. Это, вероятно, связано с участием в реакции только углеродных частиц, образовавшихся в результате диссоциативной адсорбции оксидов углерода.

Таким образом, логично предположить, что если введение CO в реакционную смесь способствует снижению выходов предельных углеводородов и увеличению количеств образующихся олефинов, то, вероятнее всего, при протекании процесса адсорбции оксидов углерода на поверхности образуются атомы углерод с различной каталитической активностью: одни – возникают преимущественно при диссоциативной адсорбции CO и их взаимодействие с поверхностным водородом, приводят к образованию непредельных углеводородов, а центры возникающие при хемосорбции CO<sub>2</sub> ответственны за образование как парафинов, так и олефинов.

Соотношение в продуктах гидрогенизации насыщенных и ненасыщенных углеводородов определяется в основном количеством слабосвязанного атомарного водорода, способного мигрировать от одних активных центров поверхности к другим и структурой этих центров [3, 6, 19]. При адсорбции водорода на металлах, способных его растворять, на поверхности возможно образование двух форм [6], одна из которых связана только с одним атомом металла (H<sub>I</sub>), а другая – прочно-адсорбированная (H<sub>II</sub>) – с несколькими. Образование CH<sub>x</sub>-радикалов идет через стадию формирования активного углерода, однако селективность процесса по олефинам,

вероятно, определяется соотношением  $H_I:H_{II}$  на поверхности катализатора и возрастание концентрации водорода в форме  $H_I$  увеличивает выход олефинов.

Кроме того, переход от массивных образцов к наночастицам и увеличение дисперсности катализатора при распределении его на носителе приводят к увеличению координационной ненасыщенности атомов металла [20] и, как следствие, к изменению энергии связи металла не только с углеродом, но и водородом и перераспределению соотношения  $H_I: H_{II}$  в пользу слабосвязанного водорода, что вызывает появление дополнительных форм адсорбции диоксида углерода и увеличению селективности по олефинам.

Различия в каталитической активности биметаллических образцов могут быть связаны как с различной скоростью диффузии слабосвязанного водорода ( $H_I$ ) по поверхности катализаторов через границы контакта между частицами Fe, Co, Mn (спилловерный эффект), так и с существованием джамповер-эффекта [2, 3, 6, 11, 16] когда образующиеся на одних центрах  $CH_x$ -радикалы переносятся через газовую фазу, на другие, где может происходить их дальнейшее гидрирование атомарным водородом до метана. А при взаимодействии этих  $CH_x$ -радикалов между собой возможно образование, как парафинов, так и олефинов. Высокая селективность по олефинам железомарганцевого катализатора может быть связана с тем, что на поверхности марганца практически отсутствует сорбированный водород [9,12, 16], что способствует взаимодействию  $CH_x$ -радикалов между собой.

#### 4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В синтезе углеводородов участвует активный углерод, образующийся в результате диссоциативной адсорбции оксидов углерода на поверхности катализатора. Различия в каталитической активности и селективности биметаллических образцов обусловлены, вероятно, различной скоростью спиллера слабосвязанного водорода ( $H_I$ ), а также скоростью джамповер-эффекта  $CH_x$ -радикалов с одних центров на другие, где происходит их дальнейшее гидрирование. Увеличение дисперсности катализатора может приводить к перераспределению соотношения  $H_I: H_{II}$  в пользу слабосвязанного водорода, что вызывает рост селективности по олефинам.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. P. Van der Laan and A. A. C. M. Beenackers, 1999, “Kinetics and selectivity of the Fischer-Tropsch synthesis: a literature review,” Catalysis Reviews, vol. 41, no. 3-4, pp. 255–318.
2. Лапидус А.Л., Крылова А.Ю. “О механизме образования жидких углеводородов из CO и  $H_2$  на кобальтовых катализаторах” <<http://www.chem.msu.su/rus/jvho/2000-1/43.pdf>>
3. Qinghong Zhang, Jincan Kang, Ye Wang. 2010, “Development of Novel Catalysts for Fischer–Tropsch Synthesis: Tuning the Product Selectivity. Review”. vol. 2, no. 9, pp. 1030–1058.
4. Tomoyuki T., Inui T. 1991 “Effective conversion of carbon dioxid.” Catal. Today.. vol.10. no 1. pp.95-106
5. Suzuki T., Mayama Y., Nayashi S. 1991. “Hydrogenation of carbon dioxide over iron catalyst”. Kinet and Katal Lett. vol. 44. no 2. pp. 78-93
6. Серов Ю.М. 1999.“Композитные мембранны для извлечения водорода из газовых смесей, каталитические системы для паровой и углекислотной конверсии метана, детоксикации

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

- выхлопных газов и гидрогенизации оксидов углерода". *Автореф. Дис. ...док. хим. наук. М.: РУДН.*
7. Mochoki A. 1991. "Formation of carbonaceous deposit and its effect of carbon monoxide hydrogenation on iron-based catalyst". *Appl. Catal.*. vol.70. no.2. pp. 253-267
  8. Rabo J.A., Risck A.P., Poutsma M.L 1978. "Reactions of carbon monoxide and hydrogen on Co,Ni,Ru and Pd metals". *J. Catal.* vol.53. pp.295-311.
  9. Катализ в С1-химии. Под ред. Кайма В., перев. с англ. под. ред. Моисеева И.И. Л.: Химия. 1987. *Пер. изд.: Нидерланды.* 1983. 296с.
  10. Gordon D., Watherbey C., Calvin H.B. 1987. "Hydrogenation of CO<sub>2</sub> on Group VIII Metals". *J. Catal.* vol.77. pp.82-91.
  11. Babenkova L V, Popova N M, Blagoveshchenskaya I N, 1985 "The Mechanism of the Reaction of Hydrogen with the Metals of the Iron Sub-group", Russ. Chem. Rev., vol.54. no2, pp. 105–116.
  12. Wenter J., Kaminsky M., Geoffroy G.L., Vannice M.A. 1987. "Carbon-supported Fe-Mn and K-Fe-Mn clusters for the synthesis of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> olefins from CO and H<sub>2</sub>. Activity and selectivity maintenance and regenerability". *J. Catal.* vol. 105. pp.155-160.
  13. Andrew Campos, Nattaporn Lohitharn, Amitava Roy, Edgar Lotero, James G. Goodwin Jr., James J. Spivey 2010, "An activity and XANES study of Mn-promoted, Fe-based Fischer-Tropsch catalysts". *Appl. Catal. A: General*, Vol.375, pp. 12-16
  14. F. Morales, E. de Smit, F. M. F. de Groot, T. Visser, B. M. Weckhuysen. 2007. "Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts". *J.Catal.* № 246, pp.91 –99.
  15. Сливинский Е.В., Клигер Е.А., Кузьмин Л.Е., Абрамова А.В., Куликова Е.А. 2003, "Стратегия рационального использования природного газа и других углеродсодержащих соединений в производстве синтетического жидкого топлива и полупродуктов нефтехимии". Журнал Росс. хим. общества им. Д.И. Менделеева. . Т. XLVII, №6, С.14-20.
  16. T.F. Sheshko, Yu.M. Serov, 2011, "Interaction of Carbon Oxides with the Surface of Catalysts Containing Iron and Nickel Nanoparticles". Russian Journal of Physical Chemistry, Vol. 85, no. 5, pp. 867–873.
  17. Исмайлов М.А., Ахвердиев Р.Б., Гаджи-Касумов В.С., Матышак В.А. 1992. "Структура и реакционная способность поверхностных комплексов, образующихся в условиях окисления CO кислородом и NO на катализаторах на основе активированного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>". Кинетика и катализ. Т.33, №3, С.611-617.
  18. Фирсова А.А., Хоменко Т.И., Сильченкова О.Н., Корчак В.Н. 2010. "Окисление CO в присутствии водорода на оксидах CuO, CoO и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенных на ZrO<sub>2</sub>". Кинетика и катализ. Т.51, №2. С.317-329.
  19. F. Morales, E. de Smit, F. M. F. de Groot, T. Visser, B. M. Weckhuysen 2007. ".Effects of manganese oxide promoter on the CO and H<sub>2</sub> adsorption properties of titania-supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts". *J.Catal.* № 246, pp.91 –99.
  20. Левшин Н.Л. 2000. "Влияние адсорбционно-десорбционных процессов на фазовые переходы в твердых телах" Дис. ...док. физ. -мат. наук М.:МГУ.

## СИНТЕЗ РЕГУЛЯТОРОВ ИМПУЛЬСНЫХ СИСТЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДОМ

В. И. Гончаров<sup>1</sup>, Т. Б. Ле<sup>1</sup>, В. А. Онуфриев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет,

Российская Федерация, г. Томск, ул. Проспект Ленина, 30

<sup>2</sup>Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники

Российская Федерация, г. Томск, ул. Проспект Ленина, 40

*Предложен численный метод синтеза регуляторов импульсных систем автоматического управления (САУ), ориентированный на компьютерные технологии, интерполяционные процедуры и итерационные способы приближения к искомому решению.*

*В основу подхода положен метод обратных задач динамики и вещественный интерполяционный метод расчета линеаризованных динамических систем.*

*Приведены краткие сведения о методе, способ перевода моделей систем в дискретную форму и алгоритм параметрического синтеза регулятора. Настраиваемым параметром является заданная величина перерегулирования. Технология настройки может быть расширена на рабочесть САУ с учетом времени установления. Предложенный метод характеризуется малыми вычислительными затратами, что позволяет использовать его в режиме реального времени, например, в самонастраивающихся САУ.*

**Ключевые слова:** импульсная система автоматического управления, синтез регуляторов, вещественный интерполяционный метод.

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В достаточно общей постановке задача синтеза регулятора линеаризованной импульсной системы может быть сведена к составлению и решению уравнения вида

$$W_{\text{sc}}^3(z) \equiv \frac{W_p(z)W_{\text{nnn}}(z)}{1 + W_p(z)W_{\text{nnn}}(z)k_{\text{oc}}}, \quad (1)$$

которое входят передаточные функции  $W_{\text{sc}}^3(z)$  эталонной (желаемой) системы, приведенной непрерывной части  $W_{\text{nnn}}(z)$ , регулятора  $W_p(z)$ , а также коэффициент обратной связи  $k_{\text{oc}}$ . В уравнении известны функции  $W_{\text{sc}}^3(z)$ ,  $W_{\text{nnn}}(z)$ . Коэффициент  $k_{\text{oc}}$  также может быть отнесен к известным исходным данным, по крайней мере, его всегда можно найти из условий конкретной задачи [1],[3]. В отношении неизвестной передаточной функции регулятора  $W_p(z)$  положим, что она известна

$$W_p(z) = \frac{b_m z^m + b_{m-1} z^{m-1} + \dots + b_1 z + b_0}{a_n z^n + a_{n-1} z^{n-1} + \dots + a_1 z + 1}, \quad m \leq n \quad (2)$$

с точностью до коэффициентов  $b_m, b_{m-1}, \dots, b_0, a_n, a_{n-1}, \dots, a_1$ .

Отметим, что в большинстве реальных задач порядок передаточной функции (2) не превышает второго, по крайней мере к этому стремятся по определенным причинам [2]. Пока в интересах общности задачи это ограничение не будем использовать.

В целях сокращения числа операций переходят от уравнения (1) к эквивалентной форме

$$W_K^P(z) \equiv W_p(z)W_{nn}(z), \quad (3)$$

которая описывает поведение системы в разомкнутом состоянии. Методы составления и решения уравнений синтеза (1), (3) известны [1] - [5]. В то же время имеются требования практики, предъявленные которых к синтезируемой САУ изменяют условия решения задачи. Сюда относится, например, получение регулятора низкого порядка при условии достижения минимального или, в более общем случае, заданного перерегулирования [2]. Имеются и другие требования, которые могут придавать особенности постановкам задач синтеза импульсных САУ. Сюда относятся требования по быстродействию, перерегулированию, робастности и другие. Аналитический путь решения таких задач затруднителен, а в случае предъявления двух-трех требований этого плана едва ли возможен. Поэтому в работе рассматривается численный подход к решению подобных задач, основанный на итерационных процедурах. Он позволяет синтезировать регуляторы заданного, прежде всего низкого порядка в условиях предъявления указанных и иных требований к динамике синтезируемой САУ. Подход базируется на вещественном интерполяционном методе (ВИМ), позволяющем привлекать численные методы, использовать модели САУ в форме вещественных функций, реализовывать итерационные процедуры приближения к искомому решению [6]. Для пояснения особенностей подхода и его основ ниже приведены краткие сведения о методе, необходимые для решения задач синтеза регуляторов импульсных САУ.

## 2. ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ О ВЕЩЕСТВЕННОМ ИНТЕРПОЛЯЦИОННОМ МЕТОДЕ

ВИМ относится к числу методов, оперирующих математическими описаниями динамических систем из области изображений. Использование таких моделей само по себе создает определенные преимущества по сравнению с моделями из области времени. Они вытекают из того, что выполнение некоторых операций в области изображений оказывается более выгодным по сравнению с аналогичными операциями в области времени. Показательный пример для класса непрерывных функций: операция дифференцирования в области времени замещается операцией умножения в области изображений, что оказывается более экономичным в вычислительном смысле. Эта существенная черта моделей области изображений сохраняется в ВИМ. В то же время появляются другие привлекательные особенности метода [6]. Пожалуй, главная из них состоит в том, что получаемые функции-изображения имеют вещественный аргумент. Важность этой особенности проявляется в возможности широкого привлечения численных методов действий над такими функциями, тогда как в случае изображений с комплексным аргументом подобные операции проблематичны. В развитие этого перспективного направления в течении нескольких десятилетий вложили труд многие ученые мира, из которых решающие результаты вне сомнения принадлежат профессору Санкт-Петербургского государственного университета аэрокосмического приборостроения И.А. Оружку [7].

Получение изображений с вещественным аргументом в рамках ВИМ осуществляется по правилу

$$F(v) = \sum_{k=0}^{\infty} f(kT_0)v^{-k}, \quad v \in [c_v, \infty), c_v \geq 1, \quad (4)$$

в котором значение параметра  $c_v$  выбирается из условия сходимости ряда. Формулу (4) можно рассматривать как частный случай дискретного преобразования Лапласа и z-преобразования. Такой взгляд не только систематизирует знания в этой области, но имеет важные практические последствия: он дает возможность использовать формальный способ получения вещественных изображений  $F(v)$  по изображениям  $F(z)$ , используя при решении задач хорошо разработанные таблицы соответствия оригиналов и z-изображений.

Отметим также, что для получения вещественных функций-изображений можно предложить множество вариантов формул прямого преобразования, близких к виду (4). Но ни одна из них не будет иметь столь простой взаимно однозначной связи между функциями  $F(z)$  и  $F(v)$ , а потому не будет сопровождаться значимой по своим последствиям возможности формальной замены комплексной переменной  $Z$  на вещественную  $V$ .

Для привлечения численных методов действий над вещественными функциями  $F(v)$  предусмотрен переход к дискретной форме  $\{F(v_i)\}_\eta = \{F(v_1); F(v_2); \dots; F(v_\eta)\}$ , называемой численной характеристикой. Ее элементы  $F(v_i)$ ,  $i = \overline{1, \eta}$  определены как значения функции  $F(v)$  в узлах

$$c_v \leq v_1 < v_2 < \dots < v_\eta. \quad (5)$$

Рекомендации по выбору узлов имеются [6], [7].

В приложении к задачам синтеза регуляторов на основе ВИМ общая схема может быть сформирована как двухэтапная процедура. Рассмотрим ее. На первом этапе по известной функции времени  $f(kT_0)$  находят элементы численной характеристики  $\{F(v_i)\}_\eta$ . Это можно сделать, например, по формуле

$$F(v_i) = \sum_{k=0}^{\infty} f(kT_0)v_i^{-k}, \quad v_i \in [c_v, \infty), c_v \geq 1, \quad (6)$$

следующей из (4). На втором этапе вычисляются коэффициенты искомой формы

$$F(z) = \frac{b_m z^m + b_{m-1} z^{m-1} + \dots + b_1 z + b_0}{a_n z^n + a_{n-1} z^{n-1} + \dots + a_1 z + 1}, \quad m \leq n. \quad (7)$$

С этой целью осуществляется перевод функции (7) в вещественную форму и ее дискретизация по ранее принятым узлам. Преобразование приводит к дискретному представлению

$$F(v_i) = \frac{b_m v_i^m + b_{m-1} v_i^{m-1} + \dots + b_1 v_i + b_0}{a_n v_i^n + a_{n-1} v_i^{n-1} + \dots + a_1 v_i + 1}, \quad i = \overline{1, \eta}, \quad (8)$$

которое имеет смысл системы  $\eta$  линейных алгебраических уравнений (СЛАУ). При выполнении условия  $\eta = m+n+1$  система уравнений (8) имеет решение и оно единственno [6]. Техника перехода от функций времени к изображениям может быть применена к решению близкой и важной задачи – формированию передаточных функций эталонных систем по заданным временным динамическим характеристикам [6]. Для обеспечения сходимости ряда следует ограничить переменную  $v$  снизу, приняв  $c_v \geq 1$ .

Важно, что приведенные формулы, как уже отмечалось, можно рассматривать в качестве частного случая z-преобразования. Это дает возможность использовать таблицы соответствий оригиналов и их z-изображений, например, в задаче обращения - при переходе от вещественных изображений  $F(v)$  к оригиналам  $f(kT_0)$ , находить изображения  $F(v)$  по функциям  $F(z)$  путем формальной замены  $z \rightarrow v$ , решать более простым образом другие задачи.

Для представления вещественных изображений в ЭВМ привлекаются модели в виде численных характеристик.

### 3. УРАВНЕНИЕ СИНТЕЗА В ВЕЩЕСТВЕННОЙ ФОРМЕ

На основании изложенного можно говорить об определенных привлекательных особенностях ВИМ. По крайней мере, он удобен для поиска регуляторов численным способом, обеспечивая сравнительно низкую сложность алгоритмов, что важно всегда, но особенно – в случае систем, работающих в реальном времени.

Последовательность действий при синтезе регуляторов представим в виде алгоритма. Первый шаг состоит в переводе уравнения (3) в вещественную форму. Наиболее простой вариант – формальная замена переменных  $z \rightarrow v$ . Как уже было сказано, это возможно, если все функции, входящие в уравнение, соответствуют устойчивым элементам. Очевидно, что это условие фактически сводится к требованию устойчивости объекта управления, так как желаемая система и регулятор должны быть устойчивы по исходным данным. Дополнительно отметим, что в случае нарушения условия устойчивости в отношении какого-либо элемента САУ, подход и алгоритм остаются справедливыми, но на вещественную переменную  $v$  должно быть наложено упомянутое ограничение  $c_v \geq 1$ . Пока в целях рассмотрения главного – алгоритма синтеза – будем упрощать задачу, полагая объект устойчивым. Итак, осуществив в (3) замену комплексной переменной  $z$  на вещественную  $v$ , получим искомую форму уравнения

$$W_K^P(v) \cong W_P(v)W_{nn}(v). \quad (9)$$

Второй шаг заключается в переходе от непрерывных функций в соотношении (9) к их дискретным представлениям – численным характеристикам  $\{F(v_i)\}_\eta$ . В результате получим:

$$\{W_K^P(v_i)\}_\eta = \{W_P(v_i)\}_\eta \cdot \{W_{nn}(v_i)\}_\eta. \quad (10)$$

Для наглядности запишем это же уравнение в развернутой форме:  $W_{\infty}^p(v_i) = W_p(v_i) \cdot W_{nnn}(v_i)$ ,  $i = \overline{1, \eta}$ . Переход к дискретной форме важен сам по себе, так дает возможность вести поиск решения с использованием цифровых вычислительных средств. Но имеется еще одна особенность уравнения вида (9). Она заключается в малом числе операций  $\eta$ :

$$\eta = m + n + 1. \quad (11)$$

Оно существенно меньше по сравнению аналитическим вариантом или численными реализациями на основе других подходов. Об этом можно судить на структурном уровне. Например, при использовании частотных характеристик требуется оперировать вещественными и мнимыми составляющими, что не менее чем вдвое превышает оценку (11). О том, что величина  $\eta$  на самом деле мала, можно убедиться также на примере регулятора второго порядка, когда  $m = 2$ ,  $n = 2$ , что означает  $\eta = 5$ .

В переходе от непрерывных функций к дискретным моделям необходимо учитывать два важных обстоятельства:

1. Узлы вычисляются по желаемой передаточной функции, что делает приоритетными свойства этой функции, то есть свойства эталонной системы. Значения узлов можно выбирать или назначать различным образом. В наиболее простом случае используется равномерное распределение узлов  $v_i$ . В этом случае значения  $v_i$  ограничены интервалом  $[v_1, v_\eta]$  и найдутся по простой расчетной формуле [6].
2. Численные характеристики должны иметь одинаковые узлы, обеспечивая совместимость всех численных характеристик, входящих в уравнение.

В результате будет получено уравнение синтеза в двух формах - непрерывной (7) и дискретной (8). Каждое из этих представлений имеет свои особенности и, следовательно, специфические пути решения. Рассмотрим их.

#### 4. РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ СИНТЕЗА

В уравнения синтеза (3), (7) и (8), которые отличаются лишь формой записи, входят описания желаемой системы, неизменяемой части и регулятора. В исходном уравнении (3) передаточные функции  $W_{\infty}^p(z)$  и  $W_{nnn}(z)$  считаются известными, так как они могут быть найдены хорошо разработанными методами [1]-[4]. Переход к их вещественным представлениям  $W_{\infty}^P(v)$ ,  $W_{nnn}(v)$  с целью получения уравнения (7) формализован для класса устойчивых динамических элементов. В этих случаях достаточно в функциях  $W_{\infty}^p(z)$ ,  $W_{nnn}(z)$  заменить комплексную переменную  $z$  на вещественную  $v$ , обеспечивая неравенство  $v_1 \geq 1$ . Все сказанное применимо также к процедуре преобразования модели регулятора  $W_p(z)$  в вещественную форму  $W_p(v)$ . Отмеченные действия позволяют получить уравнение синтеза вида (9). В нем присутствует единственная неизвестная функция -  $W_p(v)$ , которую необходимо найти.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Сопоставим полученное уравнение (9) с исходным уравнением (3) с позиций разрешения этих уравнений численными методами. Первое из них содержит функции комплексной переменной и это обстоятельство влечет за собой не только известные положительные следствия, как например, широкий класс рассматриваемых функций, но и определенные трудности в случае привлечения численных методов. Главная из них состоит в том, что еще до решения собственно задачи синтеза требуется предварительно выделить мнимую и вещественную части каждой функции, входящей в уравнение. Эта процедура, вспомогательная по своей сути, требует большого числа операций, что в общем случае проявляется как недостаток, а в некоторых случаях, как, например, при управлении объектами с распределенными параметрами, может встречать непреодолимые трудности. Последнее объясняется тем, что такие объекты описываются передаточными функциями с иррациональными и/или трансцендентными составляющими и это делает проблематичным выделение мнимой и вещественной частей. Рассматривая с этой же точки зрения уравнение (7), нетрудно заметить его определенные преимущества. Действительно, входящие в уравнение функции  $W_{\mathcal{K}}^P(v)$ ,  $W_p(v)$ ,  $W_{nnq}(v)$  имеют вещественную переменную и это устраняет необходимость выполнения объемных вспомогательных процедур. В этом смысле оно является более экономичным в вычислительном отношении по сравнению с решением уравнения (3). Добавим, что эта особенность уравнения (9) является существенной для САУ с самонастройкой, в которых расчет параметров регулятора осуществляется в реальном времени и потому особенно важна минимизация объема вычислительных операций.

Решение уравнения (9), если не накладывать ограничения на структуру регулятора, можно получить формальным путем:  $W_p(v) \cong W_{\mathcal{K}}^P(v)/W_{nnq}(v)$ . Однако, как и в случае подобного решения для традиционного уравнения синтеза (3), оно не имеет большого практического значения из-за нарушения условий реализуемости, устойчивости, робастности и других, если исходная желаемая передаточная функция  $W_{sc}^3(z)$  не формируется специальным образом [1], [2], [4]. Кроме того, в практических задачах регулятор обычно имеет по порядку передаточной функции - не выше второго [1] - [4], что вынуждает искать приближенное решение.

В этих условиях форма уравнения может определить рациональный путь, которым следует искать решение. Перспективными являются численные методы, которые по сути ориентированы на применение цифровых вычислительных средств, в том числе встроенных в САУ. Эффективность цифровой техники в настоящее время очевидна, а ее развитие и применения в будущем на основе сочетания аналитических и численных методов трудно переоценить. Входящие в уравнение функции  $W_{\mathcal{K}}^P(v)$ ,  $W_p(v)$ ,  $W_{nnq}(v)$  имеют вещественные переменные и это устраниет необходимость выполнения объемных вспомогательных процедур для функций  $W_{\mathcal{K}}^P(z)$ ,  $W_p(z)$ ,  $W_{nnq}(z)$  уравнения (3). С этой точки зрения уравнения вида (9) могут иметь преимущества по критерию вычислительных затрат. Для рассмотрения их потенциальных возможностей и способов получения решения обратимся к алгоритму достижения цели. В нем можно выделить три этапа первых из числа основных:

- а) выбор узлов интерполяции  $v_i$  и переход к дискретной форме уравнения синтеза (10);
- б) собственно решение уравнения (10) – получение численной характеристики  $\{W_p(v_i)\}_\eta$  по известным численным характеристикам  $W_{\mathcal{K}}^P(v_i)$ ,  $W_{nnq}(v_i)$ ;

в) вычисление коэффициентов вещественной передаточной функции регулятора  $W_p(v)$ , переход к традиционной форме  $W_p(z)$  и оценивание результатов.

Первый из этапов был достаточно подробно рассмотрен выше. Главное в нем, определяющее точность решение задачи, – формирование системы узлов интерполяции  $v_i, i = 1, 2, \dots, \eta$ . Эта процедура может быть formalизована по известным расчетным соотношениям [6]. На пути перехода к дискретным представлениям непрерывных функций и получению уравнения вида (10) нет трудностей принципиального характера. Потому далее эту часть задачи не рассматриваем и обратимся к этапу б) - получению решения сформированного уравнения.

Задача этапа состоит в определении численной характеристики регулятора  $\{W_p(v_i)\}_\eta$ . Решение очевидно:

$$\{W_p(v_i)\}_\eta = \{W_{\text{sc}}^p(v_i)\}_\eta / \{W_{\text{num}}(v_i)\}_\eta. \quad (12)$$

Его суть сводится к получению элементов  $W_p(v_i) = W_{\text{sc}}^p(v_i) / W_{\text{num}}(v_i), i = \overline{1, \eta}$  численной характеристики регулятора  $\{W_p(v_i)\}_\eta$ . Здесь обратим внимание на следующее: во-первых, ищется точное для уравнения (10) решение, что исключает неоднозначности; во-вторых, число операций  $\eta$ , определяемое формулой (11), равно числу неизвестных, что можно трактовать как предельно малое, особенно важное для систем, работающих в реальном времени.

Следующий этап в) алгоритма включает в себя переход от промежуточной – машинной – модели регулятора в виде численной характеристики  $\{W_p(v_i)\}_\eta$  к дробно-рациональной вещественной функции  $W_p(v)$  с последующим переходом к традиционной форме  $W_p(z)$ . Это преобразование осуществляется на основе СЛАУ вида (8), которая в рассматриваемой задаче имеет представление

$$W_p(v_i) = \frac{b_m v_i^m + b_{m-1} v_i^{m-1} + \dots + b_1 v_i + b_0}{a_n v_i^n + a_{n-1} v_i^{n-1} + \dots + a_1 v_i + 1}, \quad i = \overline{1, \eta}. \quad (13)$$

Уже говорилось, что уравнения такого вида имеют решения и они единственны, если выполняются несложные условия при их составлении. В результате решения СЛАУ найдется вещественная передаточная функция регулятора

$$W_p(z) = \frac{b_m z^m + b_{m-1} z^{m-1} + \dots + b_1 z + b_0}{a_n z^n + a_{n-1} z^{n-1} + \dots + a_1 z + 1}. \quad (14)$$

Анализ подобных уравнений показал, что несмотря на кажущуюся простоту получения решения, здесь могут встретиться существенные трудности, если размерность СЛАУ оказывается большой. Источником затруднений является особенности задачи, относящейся к обратным, которые характеризуются некорректностью постановки [8], что может проявиться в полной мере даже при сравнительно невысокой размерности системы (13). В условиях реальных задач число неизвестных коэффициентов регуляторов обычно остается достаточно малым для того, чтобы некорректность не оказывает решающего влияния на результаты вычислений, исключая варианты жестких САУ. При синтезе регуляторов, не связанных рамками реального времени, количество искомых коэффициентов ПИД-регуляторов может

достигать пяти. В самонастраивающихся САУ число настраиваемых параметров регуляторов еще меньше, так что здесь проблемы некорректности практически не возникает. В других случаях, когда число искомых параметров сравнительно велико или САУ имеет специфические свойства, вполне возможна недопустимая близость к нулю определителя СЛАУ (13) и неустойчивость результатов [8]. В этих случаях задача усложняется за счет необходимости привлечения специальных методов решения СЛАУ, которые позволяют учесть плохую обусловленность соответствующей матрицы системы (13).

В пределах рассматриваемого этапа существует еще одна задача – преобразование передаточной функции (14) к традиционной форме (2). Она решается самым простым образом – путем замены переменной  $v$  на  $z$  без каких-либо дополнительных условий.

Представленный алгоритм отражает хорошо формализованные этапы синтеза регуляторов на основе ВИМ. Однако существует еще одна часть алгоритма, которая может потребовать творческого участия человека. Она выходит за рамки настоящей работы, поэтому здесь приведены лишь краткие сведения. Речь идет об оценивании степени близости синтезированной САУ и желаемой. Погрешность решения в общем случае представляется выражением

$$\Delta W(z) = W_{\text{ж}}^3(z) - W_c^3(z), \quad (15)$$

в котором синтезированная система представлена передаточной функцией  $W_c^3(z)$ . В практических задачах конкретизируют выражение (15), используя область изображений (частотные либо вещественные характеристики) или область оригиналов (временные динамические характеристики). Выбранный критерий близости позволяет оценить точность решения и поставить задачу минимизации величины погрешности. На этом этапе важно иметь удобный инструмент приближения к оптимальному в смысле принятого критерия решению.

Таким инструментом в расчетах по ВИМ выступают узлы интерполяции  $v_i, i = \overline{1, \eta}$ , в которых при равномерном их распределении узел  $v_\eta$  выступает как инструментальная переменная. Увеличение или уменьшение значения этого параметра позволяет увеличивать или уменьшать перерегулирование [6], изменяя тем самым функцию (15) и оценку близости, связанную с ней. Эти вопросы далее не обсуждаются, так как они требуют специального рассмотрения.

Для иллюстрации представленного алгоритма ниже приведен расчетный пример, конкретизирующий основные этапы.

## 5. ПРИМЕР

Заданы передаточные функции объекта управления и желаемой системы:

$$W_{\text{obj}}(z) = \frac{0.11z}{z^2 - 1.67z + 0.78}, \quad W_c^3(z) = \frac{8.454z - 1.607}{7.389z^2 - 1.542 \cdot z + 1}. \quad \text{Известен также коэффициент}$$

обратной связи  $k_{oc} = 0.5$ . Регулятор относится к классу ПИД, описывается функцией (2) при  $m = n = 2$ . На основе приведенного выше алгоритма выполним следующие шаги:

- находим передаточную функцию желаемой разомкнутой системы

$$W_{\text{ж}}^p(z) = \frac{16.907z - 3.2133}{14.7781z^2 - 11.5378z + 3.6066};$$

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

- переводим передаточные функции  $W_{\infty}^p(z), W_{oy}(z), W_p(z)$  в вещественную форму  $W_{\infty}^p(v), W_{oy}(v), W_p(v)$ ;
- по функции  $W_{\infty}^p(v)$  вычисляем последний узел  $v_\eta = v_5 = 100$ , затем остальные  $v_1 = 1; v_2 = 25.75; v_3 = 50.5; v_4 = 75.25$ , расположенные по равномерному закону, и определяем численные характеристики объекта управления и желаемой разомкнутой системы:  $\{W_{oy}(v_i)\}_5 = \{1; 4.562 \cdot 10^{-3}; 2.252 \cdot 10^{-3}; 1.495 \cdot 10^{-3}; 1.119 \cdot 10^{-3}\}$ ,  $\{W_{\infty}^p(v_i)\}_5 = \{2; 0.045; 0.023; 0.015; 0.012\}$ ;
- находим элементы численной характеристики регулятора  $\{W_p(v_i)\}_5 = \{2; 9.965; 10.178; 10.251; 10.288\}$ , пользуясь расчетной формулой  $W_p(v_i) = W_{\infty}^p(v_i)/W_{oy}(v_i), i = 1, 2, \dots, \eta$ , следующей из (12);
- вычисляем коэффициенты регулятора  $b_2 = 95.088; b_1 = -163.066; b_0 = 76.641; a_2 = 9.143; a_1 = -5.810$ , решая СЛАУ вида (13), которая в данной задаче имеет вид

$$W_p(v_i) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{b_2 + b_1 + b_0}{a_2 + a_1 + 1}; \\ \frac{663.063b_2 + 25.75b_1 + b_0}{663.063a_2 + 25.75a_1 + 1}; \\ \frac{2550b_2 + 55.5b_1 + b_0}{2550a_2 + 55.5a_1 + 1}; \\ \frac{5663b_2 + 75.25b_1 + b_0}{5663a_2 + 75.25a_1 + 1}; \\ \frac{10000b_2 + 100b_1 + b_0}{10000a_2 + 100a_1 + 1} \end{array} \right\};$$

- переходим к z-форме описания регулятора  $W_p(z) = \frac{95.088z^2 - 163.066z + 76.641}{9.143z^2 - 5.810z + 1}$ , находим передаточную функцию замкнутой синтезированной системы, сравниваем переходные характеристики желаемой и синтезированной систем. Они приведены на рисунке.

В технологии ВИМ ведущим параметром при синтезе регуляторов является перерегулирование. Из Рис. следует, что по этому параметру полученное решение приемлемо, поэтому задачу синтеза считаем выполненной. В других случаях требуется настраивать решение на требуемое значение перерегулирования  $\sigma_z$  с заранее определенной погрешностью  $\pm \Delta \sigma_z$ . Анализ показывает, что дополнительная задача возникает тогда, когда задаются высокие требования по быстродействию – предельные для принятого регулятора или, тем более, нереализуемые. В этих случаях решение ищется итерационным путем с использованием инструментальной переменной  $\delta_\eta$  [6].

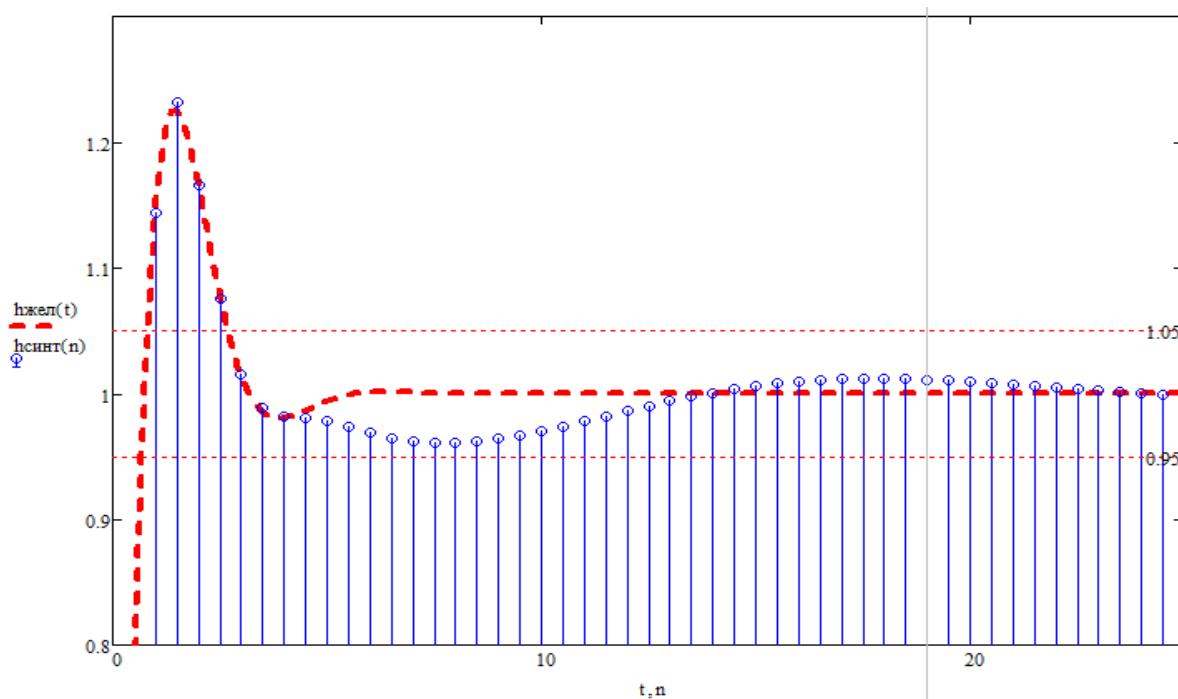


Рис. - Переходные характеристики желаемой и синтезированной систем

## 6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе предложен численный метод синтеза регуляторов линеаризованных импульсных САУ, ориентированный на применение цифровой вычислительной техники. Выделим некоторые особенности метода:

- для расчетов используются численные модели, удобные для цифровых средств вычислений;
- модели имеют минимальную размерность, оцениваемую по числу неизвестных параметров регуляторов;
- объем вычислений мал по сравнению с известными подходами;
- имеется возможность итерационного приближения решения к выбранному показателю качества САУ.

Эти особенности позволяет рекомендовать метод не только для автоматизированного проектирования САУ, но и для создания алгоритмического и программного обеспечения контуров самонастройки САУ.

Дальнейшее развитие подхода связано с обеспечением робастности синтезируемой САУ, оптимизацией по выбранному показателю качества, который оказывается наиболее важным для условий конкретной задачи, распространением на многоконтурные САУ, системы управления с распределенными параметрами и другие.

**СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:**

1. Методы классической и современной теории автоматического управления: Учебник в 5-и тт. Т. 3: Синтез регуляторов систем автоматического управления/ Под. Ред. К.А. Пупкова и Н.Д. Егупова. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2004. – 616 с.
2. Киселев О.Н. Минимизация перерегулирования в линейных дискретных системах регуляторами низкого порядка// Автоматика и телемеханика, №4, 2001. – С. 98 – 108.
3. Бесекерский В. А., Попов Е. П. Теория систем автоматического регулирования. Издание третье. - М.: Наука Главная редакция физико-математической литературы, 1975. – 768 с.
4. Изерман Р. Цифровые систем управления. – М. Мир, 1984. - 541 с.
5. Крутько П.Д. Обратные задачи динамики управляемых систем: Линейные модели. – М.: Наука, 1987. – 304 с.
6. Гончаров В.И. Синтез электромеханических систем промышленных роботов. - Томск: ТПУ, 2002. – 100 с.
7. Оружик И.А. Новые методы синтеза линейных и некоторых нелинейных динамических систем. – Л. – М.: наука, 1965. – 208 с.
8. Заикин П.Н. О численном решении обратной задачи операционного исчисления в действительной области// Журнал вычислительной математики и математической физики, т. 8, №2, 1968. – С. 411-415.

## FEATURES OF DESIGNING A SINGLE TOOL TO RESTORE PROCESS OF WORN-OUT ELEMENTS OF BROACHING DETAILS

Vladimir Shibakov, Ayrat Zagidullin, Dmitri Pankratov, Aynur Valiev, Rostislav Shibakov  
Kama State Academy of Engineering and Economics, 423810, Naberezhnyi Chelny

### Abstract

*In the article scrutinized the basic stage of deforming a single toll to restore worn-out elements of process detail, taking into account peculiarities of the metal fleshing.*

**Key words:** recovery, deformation, a single punch, forming, broaching.

Детали реальных механизмов различных видов техники вследствие трения подвержены износу. Потеря работоспособности техники из-за износа поистине народнохозяйственная проблема. В масштабах страны это колоссальные потери различных ресурсов. Поэтому, обеспечение техники запасными частями путем их восстановления из изношенных, является одной из приоритетных научно-технических задач.

Из существующих способов восстановления деталей особое место занимают операции обработки металлов давлением, позволяющие, помимо восстановления первоначальных размеров, формы и свойств поверхностного слоя, добиваться залечивания поврежденностей, накопленных при эксплуатации детали, а применение в дальнейшем термомеханической обработки позволяет регулировать получаемые эксплуатационные свойства.

Способы восстановления пластической деформацией основаны на принудительном местном перераспределении металла самой детали из нерабочих поверхностей на рабочие с целью компенсации износа. Наличие так называемого свободного металла объясняется, тем, что уже на стадии проектирования деталим закладывается завышенная прочность обусловленная необходимостью обеспечения технологичности изделия при производстве [1].

Операция прошивки достаточно часто используется в технологических процессах обработки металлов давлением при изготовлении деталей с отверстием или углублением, а также и при восстановлении деталей. Это связано с тем, что в процессе образования полости, происходит смещение металла из середины образца к боковой поверхности. Однако использование прошивки для восстановления деталей может быть ограничено в ряде случаев, а именно:

- 1) при отношении высоты ( $h$ ) к диаметру( $d$ ) пuhanсона  $\geq 2,5$  происходит потеря устойчивости, что приводит к поломке;
- 2) при  $d \leq 20$  мм не обеспечивается достаточная стойкость пuhanсона из-за быстрого его нагрева. В данном случае прошивка многоразовым пuhanсоном возможна при условии, если процесс идет с низкой производительностью и пuhanсон остывает до  $300-400^{\circ}C$  перед каждым последующим внедрением;
- 3) на поверхности детали после прошивки недопустимо наличие полости [2].

Помимо этого, в условиях горячего деформирования к эксплуатационным свойствам многоразового пuhanсона предъявляются большие требования, а именно: высокая теплостойкость, высокое сопротивление пластической деформации, высокая износостойкость,

разгаростойкость в условиях циклических температурно-силовых воздействий и высокое сопротивление хрупкому разрушению [3].

В связи с этим, для расширения номенклатуры восстанавливаемых деталей в качестве деформирующего инструмента предлагается использовать разовый пuhanсон, который после внедрения образует с деталью неразъемное соединение. Применение разового пuhanсона также исключает необходимость выбора в качестве его материала дорогой штамповой стали и осуществления специальной упрочняющей обработки.

Для проектирования размеров и формы разового инструмента необходимо учесть особенности смещения металла при прошивке. В общем случае, абсолютное перемещение материальной точки при прошивке образца ( $O-O'$  на рис. 1) равно сумме векторов собственно пластического перемещения металла 1 и переносного движения 2 за счет деформации окружающих точку  $O$  слоев металла.

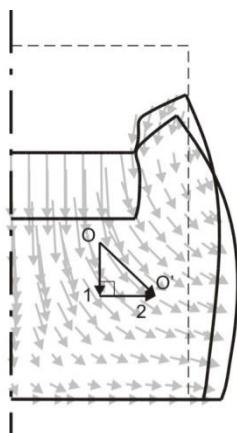


Рисунок 1 – Схема к оценке пластического и переносного движения материальной точки в очаге деформации

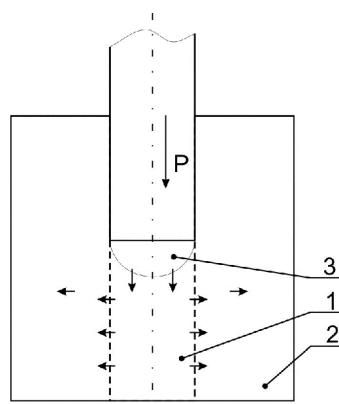


Рисунок 2 – Общая схема деформирования при прошивке:

1 – область объемного сжатия; 2 – кольцевая область; 3 – зона затрудненной деформации; стрелками показано направление течения металла

Общий принцип деформирования металла при прошивке можно проследить на схеме, показанной на рис. 2. Область затрудненной деформации 3 движется вниз, выталкивая металл из очага деформаций 1 в радиальном направлении (подвергается осадке), раздвигая кольцевую область 2.

При этом кольцевая область 2 сначала раздается, а потом осаживается за счет того, что металл верхней части образца увлекается пuhanсоном по ходу его движения. При движении инструмента вниз высота области 1 уменьшается, что приводит к преимущественному вытеснению металла в нижнюю часть кольцевой области 2 и увеличению размеров нижней части образца. Это, в свою очередь приводит к изгибу боковой поверхности образца, образованию зазора между пuhanсоном и прошиваемым элементом, объем которого равен  $V_3$  (рис 3,а), и образованию кольцеобразной зоны трения на цилиндрической части инструмента. В связи с этим для получения качественного неразъемного соединения между инструментом и

восстанавливаемым элементом детали необходимо заполнить данный зазор материалом разового инструмента (рис. 3,б).

На рисунке 3 представлена схема процесса восстановления изношенного элемента детали прошивкой разовым пуансоном.

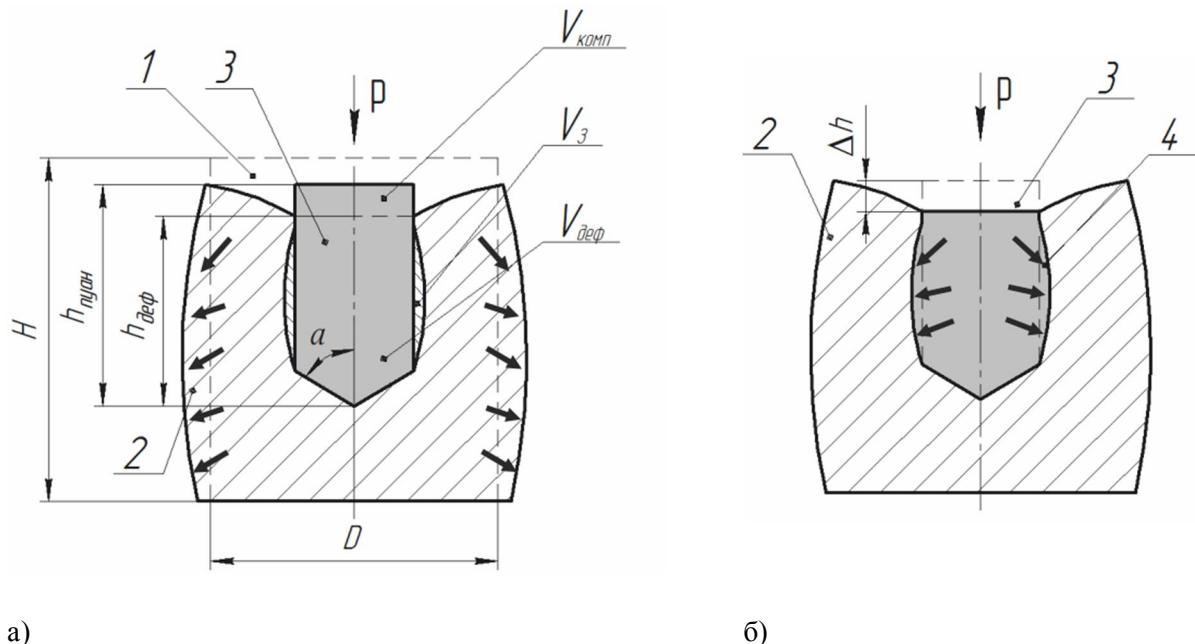


Рисунок 3 – Схема процесса восстановления изношенного элемента детали прошивкой разовым пуансоном

Восстановление деталей прошивкой разовым пуансоном длиной  $h_{\text{нущ}}$  состоит из следующих стадий. Вначале, внедрением разового инструмента 3 в изношенный элемент детали 1 высотой  $H$  диаметром  $D$  на глубину  $h_{\text{деф}}$ , получают требуемое формоизменение изношенного элемента детали 2 (рис. 3,а). Затем полученное соединение выдерживают до потери разовым пуансоном прочностных свойств из-за нагрева теплообменом с восстанавливаемым элементом детали. Далее производят окончательное деформирование осадкой разового пуансона на величину  $\Delta h = h_{\text{нущ}} - h_{\text{деф}}$ , который приобретает форму 4 с получением качественного неразъемного соединения с восстанавливаемым элементом детали 2 (рис. 3,б).

Проектирование разового пуансона начинают с расчёта деформирующей части пуансона. Объем деформирующей части пуансона  $V_{\text{деф}}$  вычисляется исходя из следующего условия (данное условие используется при проектировании многоразового пуансона):

$$V_{\text{деф}} \geq V_{\text{уз}} + V_{\text{м.о.}} + V_{\text{уг.}}, \quad (1)$$

где  $V_{\text{уз}}$  - объем износа восстанавливаемого элемента детали;  $V_{\text{м.о.}}$  - объем механической обработки после восстановления  $V_{\text{уг.}}$  - объем потерь металла на угар.

Следующим шагом при проектировании является расчет объема  $V_{комп.}$ , за счет которого компенсируется зазор объемом  $V_3$  между пuhanсоном и восстанавливаемым элементом детали на последней стадии восстановления прошивкой за счет деформирования разового пuhanсона. Таким образом, условие (1) для расчета объема разового пuhanсона  $V_{nypan}$  дополнится и запишется как:

$$V_{nypan} \geq V_{деф.} + V_{комп.} \quad (2)$$

Относительная величина объема металла пuhanсона  $\theta = \frac{V_3}{V_{деф.}} \cdot 100\%$ , необходимая для компенсации зазора вычисляется с помощью полученного в результате исследований уравнения регрессии:

$$\theta(d, h, \alpha) = 19,577 \cdot d + 0,143 \cdot \alpha - 11,562 \cdot h, \% \quad (3)$$

где  $d$  – диаметр пuhanсона;  $\alpha$  - угол у основания пuhanсона (рис 3,а);  $h = h_{деф.}$  - глубина внедрения.

Уравнение (3) было получено в результате моделирования в Deform-2D процесса прошивки с варьированием указанных факторов на четырех уровнях:  $d = 0.3; 0.4; 0.5; 0.6D$ ;  $h = 0.2; 0.4; 0.6; 0.8H$ ;  $\alpha = 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ, 90^\circ$

Так как  $V_{комп.} = V_3 = \frac{\theta \cdot V_{деф.}}{100\%}$ , то условие (2) примет вид:

$$V_{nypan} = V_{деф.} + V_{комп.} = V_{деф.} \cdot \frac{(100 + \theta)}{100\%} \quad (4)$$

Для случая цилиндрического пuhanсона  $V_{nypan} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} h_{nypan}$  и  $V_{деф.} = \frac{\pi \cdot d^2}{4} h_{деф.}$ , подстановкой

$$\text{в (4) получаем: } h_{nypan} = h_{деф.} \frac{(1 + \theta)}{100\%} \quad (5)$$

Прочностные характеристики, необходимые для получения требуемого формоизменения при прошивке разовым пuhanсоном, обеспечиваются за счет существенной разности температур пuhanсона (комнатная температура) и деформируемой заготовки (в интервале ковочных температур) в начальный момент прошивки.

Требуемые усилия для внедрения разового пuhanсона зависят от формы его торца. В связи с этим при открытой прошивке наиболее рационально использование конической формы пuhanсона, так как такой пuhanсон обеспечивает наименьшую осадку восстанавливаемого элемента детали при меньших деформационных усилиях. Для восстановления элемента детали закрытой прошивкой наиболее рациональной, с точки зрения наименьших усилий деформирования, является плоская форма торца внедряемого разового пuhanсона.

Для достижения требуемых эксплуатационных свойств после восстановления геометрических параметров детали подвергают термической или термомеханической обработке.

#### REFERENCES

1. Шибаков В.Г., Панкратов Д.Л. Реновация деталей пластической деформацией. - М.: Изд-во "Машиностроение", 2000. 219с.
2. Панкратов Д.Л. Совершенствование методов проектирования технологических процессов восстановления деталей пластическим деформированием: автореф. дис. ... доктора. тех. наук: 05.02.09 / Д.Л. Панкратов; – Ижевск., 2010 – 35 с.
3. Штампы для горячего деформирования металлов. Под. ред. М.А. Тылкина. Учеб.пособие для вузов. М., "Высш. школа", 1977. 496с. с ил.

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ  
ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА**

Denis Zharin, Ayrat Zagidullin, Azat Gumerov, Lenar Shafigullin

Камская государственная инженерно-экономическая академия, 423810, Naberezhnyi Chelny

**Abstract**

*In article the structurally functional model of system of the computer-aided technologies (CAx) composite materials which separate components are constructed with use of elements of artificial intelligence is presented. Distinctive feature given CAx is presence of modules: the planning of experiments based on use of a neural network; knowledge bases; it is a lot of criteria optimization; forecasting of properties taking into account critical indexes, macrostructural topology of composit system. The software of the module of forecasting is constructed on the basis of application of modern theories of synergetics, перколяции and structurally-phase transitions in KM. CAx the KM allows to lower essentially expenses for designing of products from KM at the expense of minimization of expenses on definition of optimum structures.*

**Key words:** *composit materials, physicomechanical properties, it is a lot of criteria optimization, system of the computer-aided technologies.*

Технический прогресс вызывает необходимость создания полимерных композиционных материалов (КМ) с требуемыми физико-механическими и технологическими свойствами. Для решения данной задачи требуется использование значительного объема справочной информации, планирование и проведение экспериментов, их математическая обработка с применением современных пакетов прикладных программ (Microsoft Excel, Mathlab, MatCAD, Ansys).

В настоящее время большую популярность получили системы автоматизированного проектирования (САПР), позволяющие объединить и структурировать различные этапы проектирования композитных материалов и изделий.

При автоматизированном проектировании композиционных материалов и изделий необходимо учесть их структурные и технологические особенности: неоднородность структуры, зависимость свойств от вида и концентрации матричных компонентов и наполнителей, анизотропию свойств, влияние технологических параметров производства: температуры, давления, влажности.

На рисунке 1 представлена структурная модель САПР КМ.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

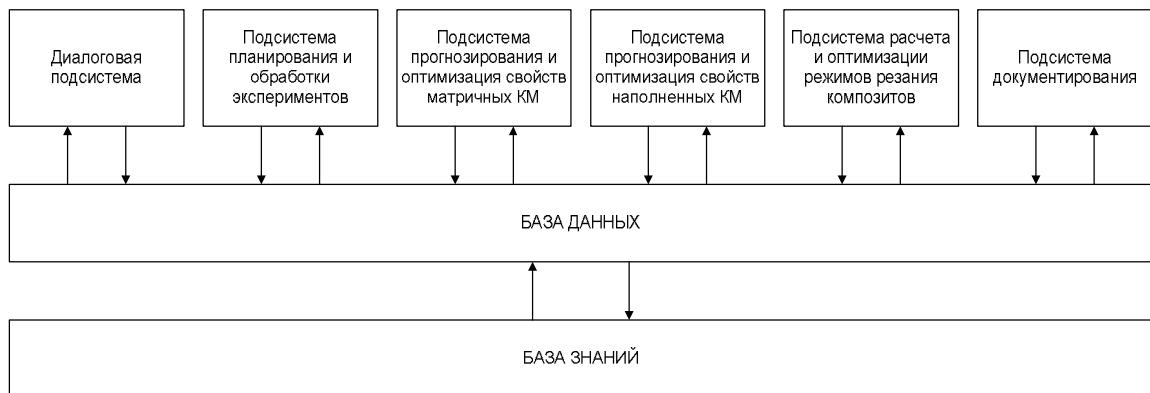


Рисунок 1. Структурно модель САПР КМ

Разработанная САПР КМ позволяет:

1. Разработать оптимальные составы КМ на основе выбранных компонентов и функционального назначения композита – «прямая задача» САПР КМ (рисунок 2).
2. На основе требуемых физико-механических, технологических и экономических показателей подобрать и рассчитать наиболее близкий состав КМ – «обратная задача» САПР КМ (рисунок 3).

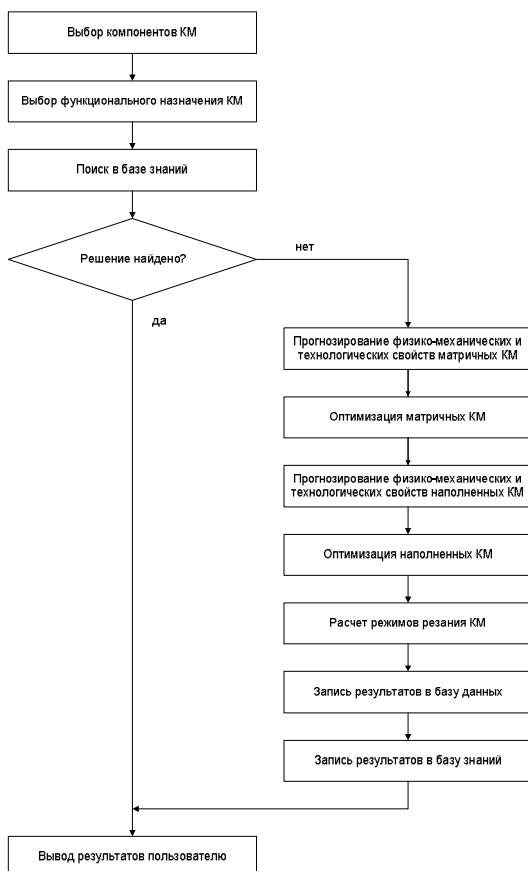


Рисунок 2. Схема «прямой задачи» САПР КМ

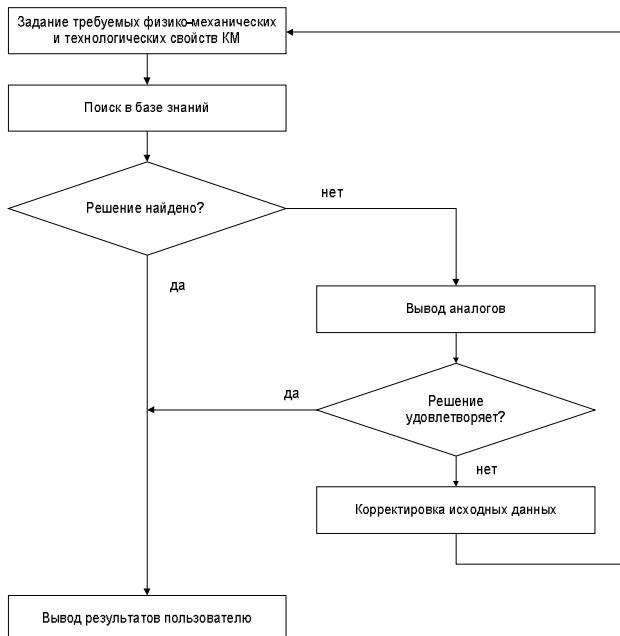


Рисунок 3. Схема «обратной задачи» САПР КМ

Для определения оптимального состава матричных многокомпонентных КМ необходимо получить представление о некоторой целевой функции

$$F = \varphi(x_1, x_2, \dots, x_k), \quad (1)$$

где  $F$  – параметры процесса, подлежащие оптимизации, а  $x_1, x_2, \dots, x_k$  – независимые переменные, которые можно варьировать при постановке эксперимента (матричные и наполненные компоненты КМ) [1].

Поскольку исследование процесса ведется при неполном знании механизма явлений, естественно считать, что аналитическое выражение целевой функции неизвестно, в связи с чем ее приходится представлять в виде уравнения регрессии, коэффициенты которого находятся на основании экспериментальных данных.

В САПР КМ регрессионный анализ сочетается с идеей планирования эксперимента, которая заключается в том, что на каждом этапе исследования нужно выбрать оптимальное в некотором смысле расположение точек в факторном пространстве так, чтобы получить некоторое представление о поверхности целевой функции.

Для планирования экспериментов в САПР КМ использованы два метода:

- метод комбинационных квадратов, учитывающего множество варьируемых компонентов при планировании рецептуры композитного материала;
- метод ротатабельного планирования, рассматривающего небольшое число изменяемых компонентов, однако учитывающий влияние физико-химического взаимодействия между компонентами дисперсной системы на показатели свойств композиционного материала.

Выбор метода планирования экспериментов и подбор уравнений регрессии выполняется блоком планирования экспериментов САПР КМ. Коэффициенты уравнений регрессии заносятся в базу знаний.

В качестве физико-механических и технологических свойств, учитываемых при проектировании КМ использованы: динамический модуль упругости  $E_d$ , предел прочности на растяжение при изгибе  $R_{изг}$ , предел прочности при одноосном сжатии  $R_{сж}$ , твёрдость по Бринеллю  $HB_{бр}$ , твёрдость по Гепплеру  $HB_r$ , условно-мгновенный модуль упругости  $E_o$ , равновесный модуль упругости  $E_{yb}$ , ударная вязкость  $A$ , массопоглощение  $m_t$ , коэффициент химической стойкости  $K_{х.с.}$ , коэффициент поглощения звука  $K_3$ , коэффициент внутреннего трения  $Q^{-1}$ .

Следующим этапом проектирования КМ является прогнозирование физико-механических и технологических свойств наполненных композитов, с учетом найденных оптимальных значений рассматриваемых показателей матричных КМ на предыдущем этапе, которое реализовано в модуле прогнозирования свойств наполненных КМ. Модели хранятся в базе знаний. Для описания исследуемых свойств используются уравнения регрессий, получаемых в модуле планирования экспериментов, и модели, полученные на основе применения современных теорий синергетики, перколяции и структурно-фазовых переходов в КМ [2], в том числе:

- для динамического модуля упругости [3]

$$E_c = E_m \left(1 + \alpha_E \cdot v^{t_3}\right), \quad (2)$$

где  $\alpha_E = E_1 / E_m$ ;  $E_m$  – динамический модуль упругости полимерной матрицы;  $E_1$  – динамический модуль упругости единичного цепочечного элемента перколяционного каркаса,  $t_3=1.58$  – критический индекс.

- для коэффициента поглощения звука [4]

$$K_3 = K_{3.m.} \left(1 + \alpha_k \cdot g^{\gamma_3}\right). \quad (3)$$

где  $K_{3.m.}$  – коэффициент поглощения звука полимерной матрицы;  $\alpha_k = \frac{K_3}{K_{3.m.}}$  – коэффициент

поглощения звука единичного структурного элемента композита;  $\gamma_3 = 1.23$  – критический индекс.

- для коэффициента внутреннего трения [5]

$$Q_c^{-1} = Q_m^{-1} \left(1 + \alpha_{Q^{-1}} \cdot v^{\gamma_3}\right), \quad (4)$$

где  $Q_m^{-1}$  – коэффициент внутреннего трения матричного материала;  $\alpha_{Q^{-1}} = \frac{Q_1^{-1}}{Q_m^{-1}}$ ;  $Q_1^{-1}$  – коэффициент внутреннего трения единичного цепочного тупикового элемента.

- для предела прочности при одноосном сжатии [6]

$$R_{сж.с.} = R_{сж.m} \left(1 + \alpha_{сж.c} \cdot g^{\gamma_3}\right), \quad (5)$$

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

где  $R_{сж.m}$  - предел прочности при одноосном сжатии матричного материала;  $\alpha_{сж} = \frac{R_{сж.1}}{R_{сж.m}}$ ;  $R_{сж.1}$  -

предел прочности при одноосном сжатии единичного элемента композита;  $v_3=0.82$  - критический индекс.

- для твердости [6]

$$HB_{бp.c}(\vartheta) = \frac{R_{сж.c}(\vartheta)}{K_{сж}} = \frac{R_{сж.m} \cdot (1 + \alpha_{сж} \cdot \vartheta^{v_3})}{K_{сж}}, \quad (6)$$

где  $HB_{бp.m}(\vartheta)$  - твёрдость матричного материала;  $K_{сж}$  - коэффициент пропорциональности между  $R_{сж.c}(\vartheta)$  и  $HB_{бp.c}(\vartheta)$ , характеризующий зависимость между объёмными и поверхностными свойствами композита:  $K_{сж} = \frac{R_{сж.m}}{HB_{бp.m}}$ .

Модуль прогнозирования свойств САПР КМ на основе введенных экспериментальных данных подбирает наиболее близкие к ним зависимости и определяет численные значения параметров уравнений.

Оптимизация наполненных КМ выполняется в модуле оптимизации. Для оптимизации физико-механических и технологических свойств КМ используют методы многокритериальной оптимизации. В САПР КМ в качестве метода оптимизации выбран метод линейной свертки. Оптимальное содержание наполнителя определяется из условия максимума целевой функции  $F(\vartheta)$ :

$$F(\vartheta) = c_1 \cdot \frac{f_1(\vartheta)}{f_{n1}(\vartheta)} + c_2 \cdot \frac{f_2(\vartheta)}{f_{n2}(\vartheta)}. \quad (7)$$

где  $\vartheta$  - объемное содержание наполнителя;  $f_1(\vartheta)$  - функция, определяемая физико-механическими и технологическими показателями;  $f_2(\vartheta)$  - функция, определяемая стоимостью компонентов композиционных материалов;  $f_{n1}(\vartheta)$ ,  $f_{n2}(\vartheta)$  - нормирующие значения соответствующих показателей;  $c_1$ ,  $c_2$  - весовые коэффициенты ( $\sum_{i=1}^2 c_i = 1$ ), которые определяются условиями эксплуатации композиционных материалов.

Для решения данной одномерной задачи оптимизации в САПР КМ использован метод «золотого сечения», позволяющего за минимальное количество итераций определить оптимальное количество дисперсного наполнителя в композите. Результаты расчетов заносятся в базу знаний. Алгоритм прогнозирования и оптимизации наполненных КМ представлены на рисунке 4.

Разработанная САПР КМ имеет блок расчета режимов резания композитов (рисунок 5, 6).

Использование разработанной САПР КМ при проектировании материалов и изделий из композитов позволило существенно снизить временные затраты на проектирование, за счет уменьшения количества опытов, оптимизации составов с учетом экспертных оценок и применения масштабируемой и пополняемой базы знаний. В таблице представлены оптимальные составы КМ применяемых в качестве футеровочных плит, элементов фитинговых систем в различных машиностроительных изделиях.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

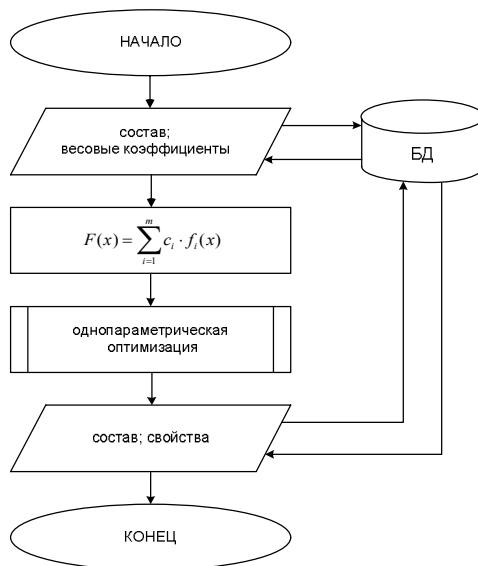


Рисунок 4. Алгоритм прогнозирования и оптимизации наполненных КМ

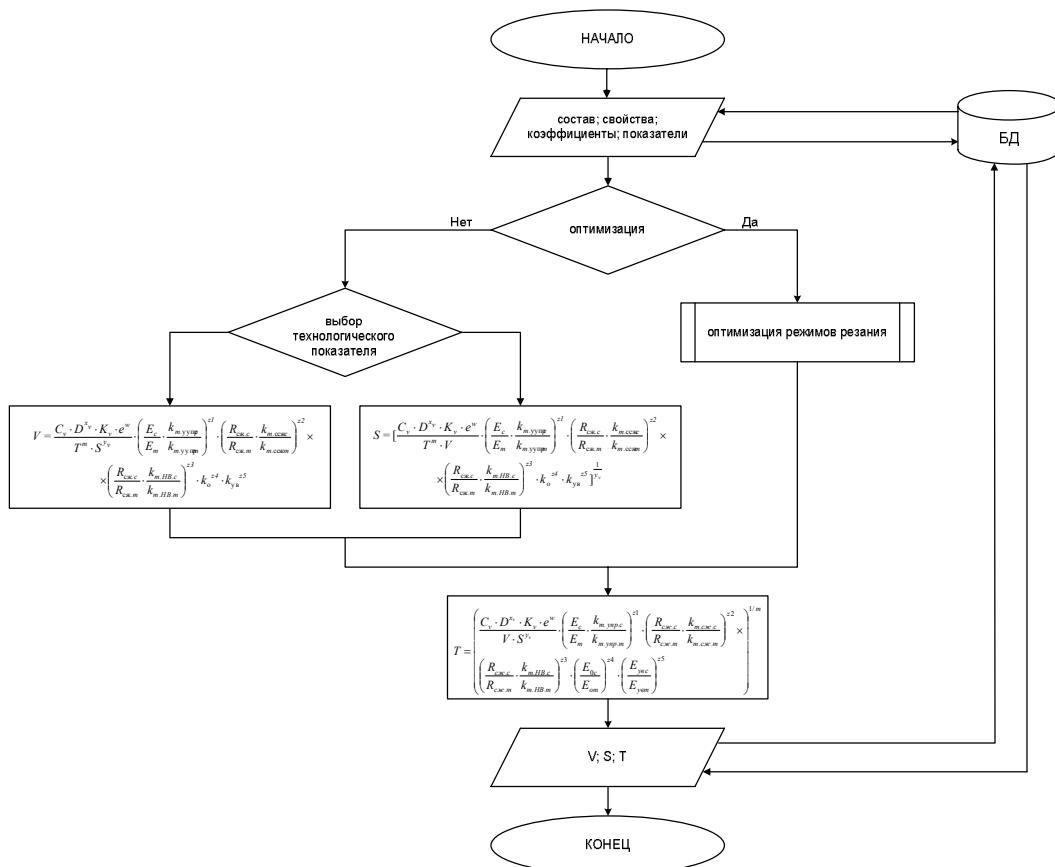


Рисунок 5. Алгоритм расчета режимов резания при сверлении

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

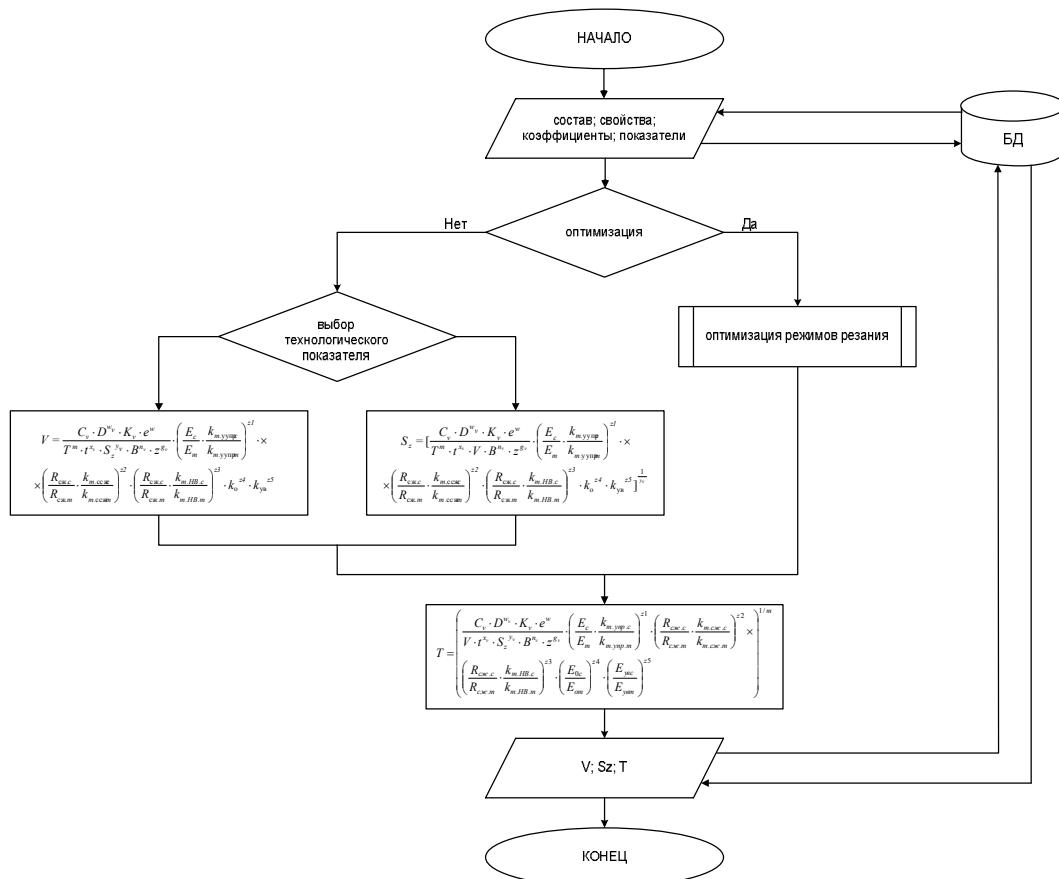


Рисунок 6. Алгоритм расчета режимов резания при фрезеровании

Таблица. Оптимизированные составы полимерных композиционных материалов

№	Состав				
	Полимерная смола	Отвердитель масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	Модификатор масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	Пластификатор масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	Объемное содержание наполнителя
	ЭД-20	ТЭПА 11	-	ДБФ 5	Диабаз $\nu=0,3$
	ЭД-20	ТЭПА 11	-	ДБФ 5	Маршалит $\nu=0,3$
	ЭД-20	ТЭПА 11	-	ДБФ 5	Цемент $\nu=0,3$
	ЭД-20	ТЭПА 11	-	ДБФ 5	Аэросил $\nu=0,3$
<b>Футеровочные плиты</b>					
	540-М 888	Пероксид 2,5	-	-	Диабаз $\nu=0,4$
	540-М 888	Пероксид 2,5	-	-	Маршалит $\nu=0,4$
	540-М 888	Пероксид 2,5	-	-	Цемент $\nu=0,4$
	ЭД-20	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Диабаз $\nu=0,4$

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

	ЭД-20	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Маршалит $\nu=0,4$
	ЭД-20	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Цемент $\nu=0,4$
продолжение таблицы					
	ЭД-20	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Аэросил $\nu=0,4$
12	ЭД-20	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Гранитный порошок $\nu=0,4$
	540-М 888	Пероксид 2,5	-	-	Аэросил $\nu=0,4$
14	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Диабаз $\nu=0,3$
15	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Диабаз $\nu=0,4$
16	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Маршалит $\nu=0,3$
17	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Маршалит $\nu=0,4$
18	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Цемент $\nu=0,3$
19	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Цемент $\nu=0,4$
20	ЭД-20	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Аэросил $\nu=0,4$

## REFERENCES

1. Математическое моделирование и оптимизация состава бурового раствора/ Линд Ю.Б., Клеттер В.Ю.// Тезисы докладов к VIII Всероссийской конференции молодых ученых по математическому моделированию и информационным технология: Новосибирск, 2007.
2. Синергетика композитных материалов / В.И. Соломатова [и др.]. - Липецк: НПО "ОРИУС", 1994. - 153 с.
3. Курин С.В. Прогнозирование модуля упругости полимерных композиционных материалов для изделий машиностроения: Автореф.дис. ... канд.техн. наук. – Набережные Челны, 2011. - 22 с.
4. Гумеров М.И. Разработка композиционных материалов с повышенными виброзвукопоглощающими свойствами для установочных пластин токарных станков: Автореф.дис. ... канд.техн. наук. – Набережные Челны, 2010. - 21 с.
5. Жарин Д.Е. Научные основы получения вибропоглощающих строительных полимерных композитов: Автореф. ... доктор. техн. наук. - Казань: 2006. - 46 с.
6. Шафигуллин Л.Н. Исследование высокотехнологичных композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами для изделий машиностроения: Автореф.дис. ... канд.техн. наук. – Набережные Челны, 2009. - 20 с.

## WORKING OUT OF MATHEMATICAL MODELS OF APPOINTMENT OF MODES OF CUTTING OF THERMOJET COMPOSITE MATERIALS

Azat Gumerov, Ayrat Zagidullin, Denis Zharin, Lenar Shafiqullin

Камская государственная инженерно-экономическая академия, 423810, Naberezhnyi Chelny

### Abstract

In article mathematical models teilor type of appointment of modes of cutting of the thermojet composite materials, considering physicomechanical and technological properties of processed materials are presented. Target criteria of optimization of modes the processings considering technological and economic indicators edges of processing are developed. Optimization of modes of cutting is executed with application it is a lot of criteria methods. The algorithm of calculation of optimum modes of cutting of thermojet composite materials is developed.

**Key words:** composit materials, modes of cutting, optimization, physicomechanical properties

Благодаря уникальному комплексу эксплуатационных свойств композиционные материалы (КМ) на основе полимеров нашли широкое применение в машиностроении при производстве защитных покрытий, стеклопластиков, фасонных изделий, футеровочных плит для защиты металлических конструкций от воздействия агрессивных сред и ударных нагрузок, элементов станочной системы (станин, направляющих, подрезцовых пластин и державок токарных резцов), а также для восстановления и усиления конструкций и омоноличивания сборных элементов.

В процессе изготовления и применения полимерных композиционных материалов возникает необходимость их механической обработки: резки, фрезерования, сверления, развертывания, нарезания резьбы, шлифования, зачистки поверхности. Механическую обработку резанием используют для обеспечения повышенной точности геометрических размеров изделий, при их сложной конфигурации, а также при малых объемах производства, когда использование трудоемкой и дорогостоящей технологической оснастки (пресс-форм) экономически нецелесообразно.

Фрезерование и сверление деталей из композиционных материалов являются наиболее распространенными операциями, применяемыми при обработке плоских и фасонных поверхностей, пазов, уступов, фасок, выполнения технологических отверстий. Процесс резания полимерных материалов существенным образом отличается от процесса резания металлов в связи со специфическими свойствами обрабатываемых композиционных материалов, связанных с их анизотропией свойств и малой теплопроводностью. В процессе механической обработки под действием механических и термических нагрузок происходит деструкция композиционных материалов, негативно влияющая на качество получаемых изделий.

В соответствии с современными тенденциями развития производства изделий и деталей из композиционных материалов в машиностроении эффективным представляется их изготовление с использованием механической обработки.

Экспериментальные исследования проводили на эпоксидных, полиэфирных, эпоксиполиуретановых композитах.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

В качестве исходных материалов в работе использовали: эпоксидную смолу ЭД-20 (ГОСТ 10587-84), дибутилфталат (ДБФ) (ГОСТ 8728-88), полиэтиленполиамин (ПЭПА) ТУ 2413-357-00203447-99, полиэфирную смолу 540-М 888, пероксид №1 (раствор перекиси метилэтилкетона в диметилфталате), простой полиэфир (Сарэл А-04) и полиизоцианат (Сарэл Б-04). Наполнителями композиционных материалов служили: диабаз ( $\rho_i=2900 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $S_{уд}=80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), маршалит ( $\rho_i=2650 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $S_{уд}=80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), ПЦ 400 ДФ ( $\rho_i=3100 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $S_{уд}=80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), аэросил А 300 ( $S_{уд}=80 \div 780 \text{ м}^2/\text{кг}$ ), гранитный порошок ( $\rho_i=2650 \text{ кг}/\text{м}^3$ ,  $S_{уд}=150 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) и полиамидное волокно ( $d_f=15 \text{ мкм}$ ,  $l=6 \text{ мм}$ ) ( $S_{уд}$  - удельная поверхность наполнителя;  $\vartheta$  - объёмное содержание наполнителя).

Оценку физико-механических свойств и коррозионной стойкости композиционных материалов в воде и в СОЖ (смазочно-охлаждающая жидкость) проводили по измеренным величинам динамического модуля упругости  $E_d$ , предела прочности на растяжение при изгибе  $R_{изг}$ , предела прочности при одноосном сжатии  $R_{сж}$ , твёрдости по Бринеллю  $HB_{бр}$ , твёрдости по Гепплеру  $HB_r$ , условно-мгновенного модуля упругости  $E_o$ , равновесного модуля упругости  $E_{ув}$ , ударной вязкости  $A$ , массопоглощению  $m_t$ , коэффициенту химической стойкости  $K_{х.с}$  согласно действующим ГОСТам и нормативным документам.

Исследования режимов механической обработки образцов из композиционных материалов при фрезеровании и сверлении проводили на вертикально-фрезерном станке модели 6Р11Ф3, с применением цилиндрических фрез Р18 Ø 15-32 мм, и на вертикально-сверлильном станке модели 2С132, с применением сверл Р6М5 Ø 5-20 мм (ГОСТ 11902-77) ( $n$  - частота вращения шпинделя,  $S$  - подача,  $S_z$  - подача на зуб фрезы,  $R_a$  - средняя величина микронеровностей).

На рисунках 1-2 представлены результаты экспериментальных исследований влияния технологических параметров механической обработки сверлением и фрезерованием на качество матричных композиционных материалов [1].

Введение наполнителей приводит к изменению качества композитов полученных механической обработкой (рисунок 3).

В процессе исследований установлено, что введение высокомодульных (маршалит, диабаз, портландцемент) и низкомодульного (аэросил) наполнителей в полиэфирную, эпоксидную и эпоксиполиуретановую матрицу приводит к существенному повышению качества обработанных поверхностей (снижение  $R_a$  на 10-20%).

Установлено, что механическая обработка композиционных материалов осевыми инструментами при фрезеровании и сверлении возможна при  $\vartheta$  до 0,4. При  $\vartheta$  более 0,4 происходит разрушение композита вследствие процессов, связанных с механодеструкцией.

В процессе обработки наполненных полимерных композитов под действием больших локальных механических напряжений, высокой температуры, превышающей теплостойкость органических составляющих материала, и интенсивных окислительных процессов происходит деструкция полимера, приводящая к ухудшению эксплуатационных свойств поверхностного слоя материала.

Для расчета режимов обработки при сверлении и фрезеровании эпоксидных, полиэфирных и эпоксиполиуретановых КМ в настоящее время используют стойкостные модели тейлоровского типа:

- для операции сверления:

$$V = \frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v}{T^m \cdot S^{y_v}}, \quad (1)$$

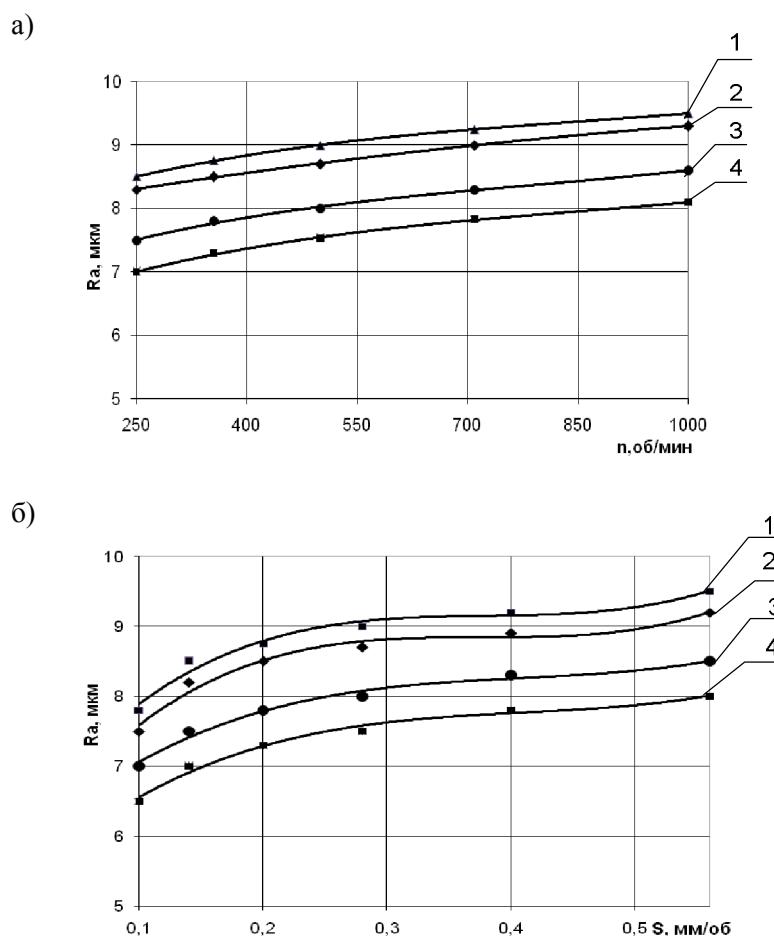
где  $V$  – скорость резания;  $C_v$  - коэффициент факторов, не входящих в уравнение в явном виде (физико-технические свойства обрабатываемого материала и осевого инструмента);  $D$  - диаметр инструмента;  $K_v$  - коэффициент, учитывающий отличие конкретных условий работы инструмента от принятых за основу;  $T$  - лимитируемое время работы инструмента;  $x_v, y_v, m$  - коэффициенты технологических параметров обработки).

- для операции фрезерования:

$$V = \frac{C_v \cdot D^{w_v} \cdot K_v}{T^m \cdot i^{x_v} \cdot S_z^{y_v} \cdot B^{n_v} \cdot z^{g_v}}, \quad (2)$$

где  $B$  - ширина срезаемого слоя;  $z$  - количество режущих кромок инструмента;  $w_v, g_v, n_v$  - коэффициенты технологических параметров обработки.

Технологические параметры обработки КМ, полученные по тейлоровской модели, плохо коррелируют с экспериментальными данными в области низких подач (рисунок 5) Данный эффект наблюдается при различных операциях механической обработки осевыми инструментами, в том числе при фрезеровании.



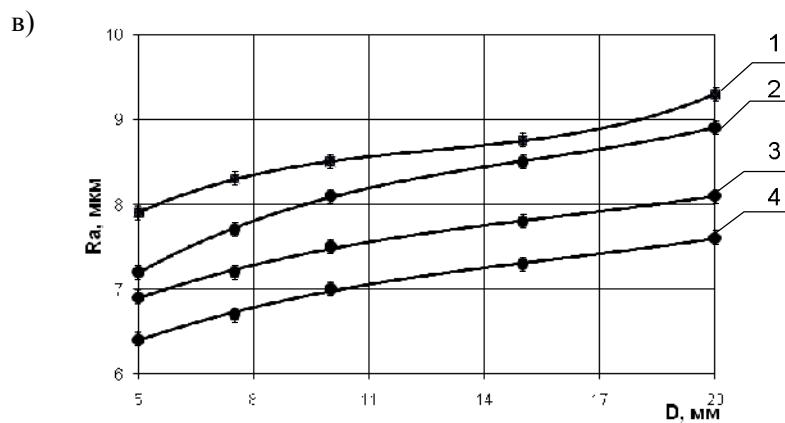
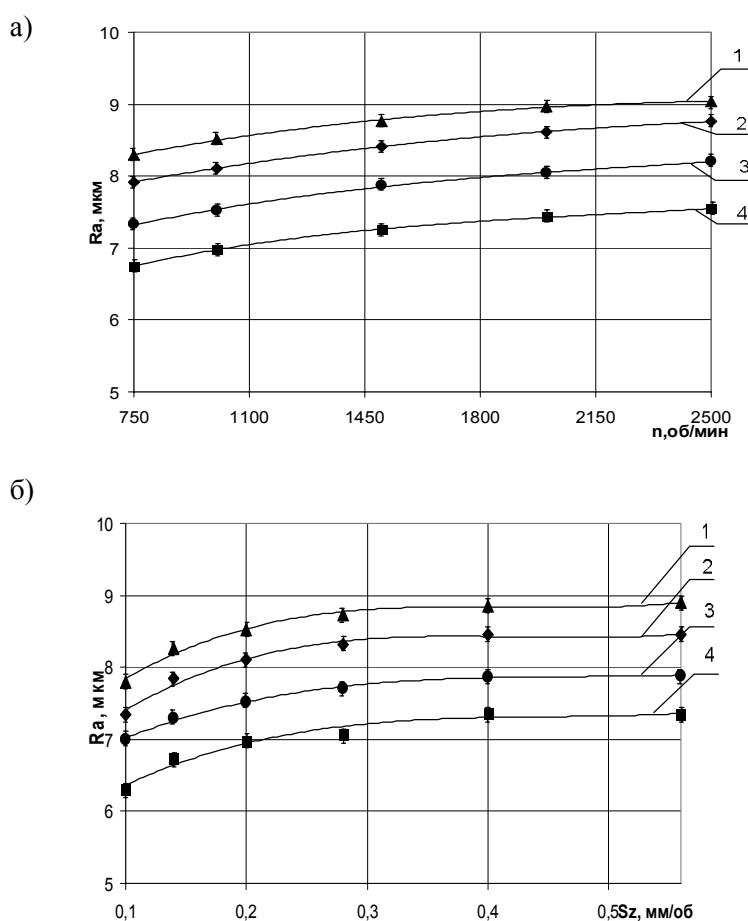


Рисунок 1. Влияние технологических параметров механической обработки сверлением на качество полимерных композиционных материалов: а) влияние скорости обработки; б) влияние подачи осевого инструмента; в) глубины резания: 1 - Полиэфирная смола 540-М 888 - 100 масс.ч.; Пероксид №1 - 2,5 масс.ч.; 2 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; 3 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; ДБФ - 5 масс.ч.; 4 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; Сарэл 04 - 10 масс.ч.



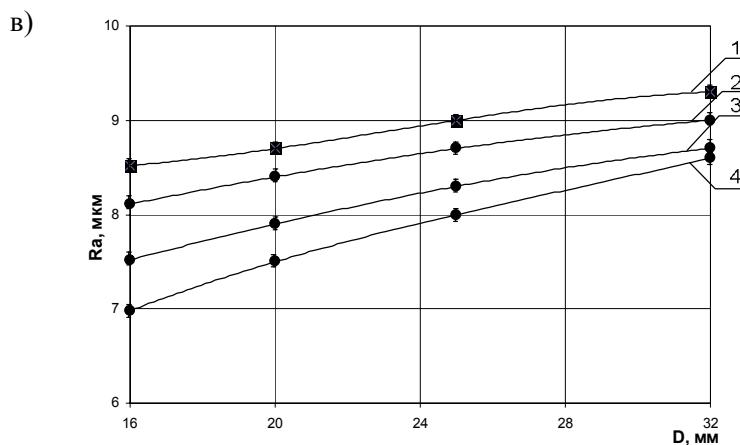


Рисунок 2. Влияние технологических параметров механической обработки фрезерованием на качество полимерных композиционных материалов: а) влияние скорости обработки; б) влияние подачи осевого инструмента; в) глубины резания: 1 - Полиэфирная смола 540-М 888 - 100 масс.ч.; Пероксид №1 - 2,5 масс.ч.; 2 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; 3 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; ДБФ - 5 масс.ч.; 4 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; Сарэл 04 - 10 масс.ч.

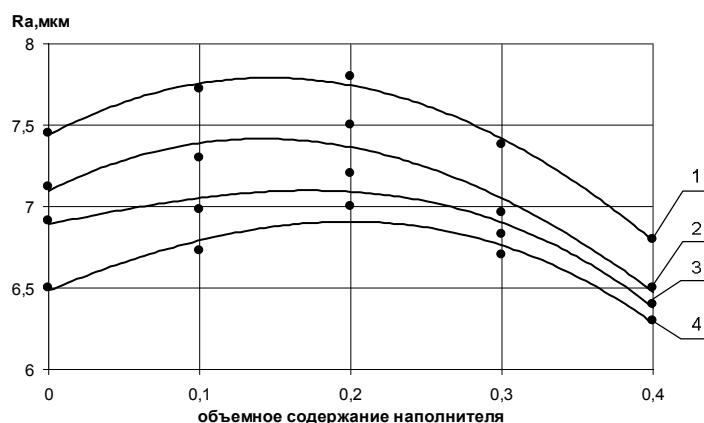


Рисунок 3. Влияние содержания маршалита ( $S_{yд}=250 \text{ м}^2/\text{кг}$ ) на качество обработанных образцов из полимерных композиционных материалов ( $n=1000$  об/мин;  $S_z=0,2 \text{ мм}/\text{об}$ ): 1 - Полиэфирная смола 540-М 888 - 100 масс.ч.; Пероксид №1 - 2,5 масс.ч.; 2 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; 3 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; ДБФ - 5 масс.ч.; 4 - ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; Сарэл 04 - 10 масс.ч.

В ходе проведённых исследований установлено, что при обработке резанием полимерных композитов источником возникновения трещин и больших значений микронеровностей являются значительные силы сопротивления частиц наполнителя, приводящие к механодеструкции и росту шероховатости поверхности (рисунок 4).

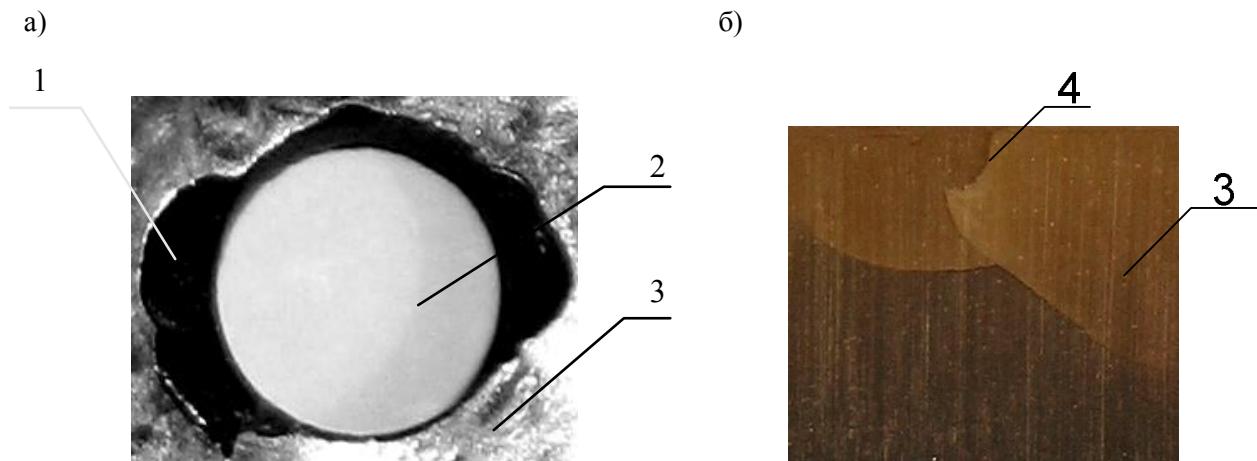


Рисунок 4. Внешний вид поверхностей композиционных материалов, полученных механической обработкой сверлением (а) на входе инструмента (х3) и фрезерованием (б) на внутренней поверхности (х20) (ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; ДБФ - 5 масс.ч.; маршалит  $\vartheta=0,3$ ): 1 - сколы; 2 - отверстие D 15; 3 - полимерный композиционный материал; 4 - трещина

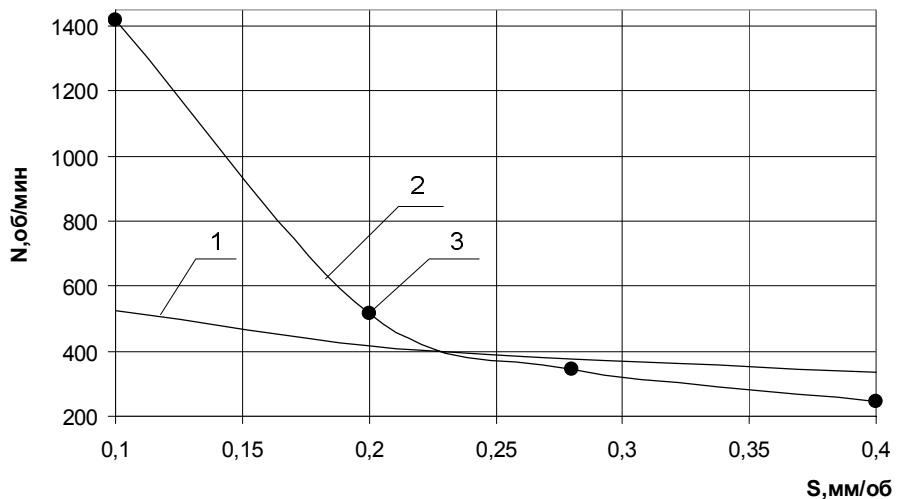


Рисунок 5. Технологические параметры механической обработки КМ для операции сверления (ЭД-20 - 100 масс.ч.; ПЭПА - 11 масс.ч.; ДБФ - 5 масс.ч.; Маршалит  $\vartheta=0,3$ ): 1 - тейлоровская модель; 2 - по модели (10); 3 - экспериментальные данные

Твердость КМ характеризует поверхностные свойства и не учитывает внутренние дефекты материала. Условно-мгновенный, равновесный и динамический модули упругости, а также предел прочности при одноосном сжатии являются объемными свойствами полимерного КМ. Для получения высококачественных машиностроительных изделий путем механической обработки необходимо учитывать поверхностные и объемные свойства КМ.

Значительное влияние на качество получаемых поверхностей оказывает наличие внутренних дефектов (трещины, поры) в обрабатываемом материале. Внутренние поры КМ служат источниками возникновения микротрецшин. С ростом приложенной нагрузки и длительности ее воздействия происходит рост микротрецшин и их объединение в магистральную трещину, приводящую к разрушению образца. Таким образом, наличие внутренних дефектов приводит к значительному снижению прочности КМ, которая становится значительно ниже, чем теоретическая.

С целью увеличения точности аппроксимации экспериментальных данных и уменьшения погрешности расчета режимов обработки необходимо внести в стойкостные модели технологических параметров механической обработки полимерных композитов безразмерный экспоненциальный член  $e^W$ . Значение показателя степени определяется на основе экспериментальных данных, в соответствии с методологией, предложенной Грановским И.И. [2].

Для расчета технологических параметров КМ внесем в стойкостные тейлоровские модели ряд поправочных коэффициентов:

$$K_{\text{упр.с}} = \left( \frac{E_c}{E_m} \right)^{z1} = \left( \frac{E_m E_f + [E_m \vartheta + E_f(1-\vartheta)] \cdot b_{\text{упр}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot k_{\text{уд}}}{(E_m \vartheta + E_f(1-\vartheta)) \cdot E_m} \right)^{z1}, \quad (3)$$

где  $K_{\text{упр.с}}$  - коэффициент, учитывающий влияние на технологические параметры КМ динамического модуля упругости обрабатываемого материала;  $z1$  - показатель степени;

$$K_{\text{сж.с}} = \left( \frac{R_{\text{сж.с}}}{R_{\text{сж.м}}} \right)^{z2} = \left( \frac{R_{\text{сж.м}} \cdot (1 + \alpha_{\text{сж}} \cdot \vartheta^v) + b_{\text{сж}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot k}{R_{\text{сж.м}}} \right)^{z2} = [(1 + \alpha_{\text{сж}} \cdot \vartheta^v) + \frac{b_{\text{сж}}}{R_{\text{сж.м}}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot k]^{z2}, \quad (4)$$

где  $K_{\text{сж.с}}$  - коэффициент, учитывающий влияние на технологические параметры КМ предела прочности при одноосном сжатии обрабатываемого материала;  $z2$  - показатель степени;

$$K_{\text{HB}} = \left( \frac{HB_{\delta p.c}}{HB_{\delta p.m}} \right)^{z3} = \left( \frac{\frac{R_{\text{сж.м}} \cdot (1 + \alpha_{\text{сж}} \cdot \vartheta^v) + b_{\text{сж}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot k}{R_{\text{сж.м}}}}{\frac{K_{\text{сж}}}{K_{\text{сж}}}} \right)^{z3} = [(1 + \alpha_{\text{сж}} \cdot \vartheta^v) + \frac{b_{\text{сж}}}{R_{\text{сж.м}}} \cdot S_{\text{уд}} \cdot k]^{z3}, \quad (5)$$

где  $K_{\text{HB}}$  - коэффициент, учитывающий влияние на технологические параметры КМ твердости обрабатываемого материала;  $z3$  - показатель степени;

$$K_0 = \left( \frac{E_{0c}}{E_{0m}} \right)^{z4}, \quad (6)$$

где  $K_0$  - коэффициент, учитывающий влияние на технологические параметры КМ условно-мгновенного модуля упругости обрабатываемого материала;  $z4$  - показатель степени;

$$K_{\text{yb}} = \left( \frac{E_{yb}}{E_{yem}} \right)^{z5}, \quad (7)$$

где  $K_{\text{yb}}$  - коэффициент, учитывающий влияние на технологические параметры КМ равновесного модуля упругости обрабатываемого материала;  $z5$  - показатель степени.

В ходе экспериментальных исследований установлено, что, чем выше прочностные и упругие свойства КМ, тем выше технологические параметры обработки осевыми инструментами. Таким

образом, зависимость между коэффициентами  $K_{\text{упр.с}}, K_{\text{сж.с}}, K_{\text{HB}}, K_0, K_{\text{yb}}$  и скоростью механической обработки прямо пропорциональна.

Установлено, что с ростом количества внутренних дефектов происходит снижение прочности композитов. Следовательно, обработку данных КМ следует вести при более низких режимных параметрах.

С учетом вышесказанного получены экспоненциальные модели стойкости, учитывающие прочность, твердость, динамический, условно-мгновенный и равновесный модули упругости обрабатываемых материалов (рисунок 5):

$$V = \frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v \cdot [(1 + \alpha_{\text{сж.с}} \cdot g^v) + b_{\text{сж.1}} \cdot (S_{y02} - S_{y01})] F^{2+z^3} \cdot e^w}{T^m \cdot S^{y_v}} \times \left( \frac{E_m E_f + [E_m g + E_f (1-g)] \cdot b_{\text{упр.с}} \cdot S_{y_d} \cdot k_{y_d}}{(E_m g + E_f (1-g)) \cdot E_m} \right)^{z^1} \cdot \left( \frac{E_{0c}}{E_{om}} \right)^{z^4} \cdot \left( \frac{E_{yec}}{E_{yem}} \right)^{z^5}, \quad (8)$$

$$V = \frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v \cdot [(1 + \alpha_{\text{сж.с}} \cdot g^v) + b_{\text{сж.1}} \cdot (S_{y02} - S_{y01})] F^{2+z^3} \cdot e^w}{T^m \cdot t^{x_v} \cdot S_z^{y_v} \cdot B^{n_v} \cdot z^{g_v}} \times \left( \frac{E_m E_f + [E_m g + E_f (1-g)] \cdot b_{\text{упр.с}} \cdot S_{y_d} \cdot k_{y_d}}{(E_m g + E_f (1-g)) \cdot E_m} \right)^{z^1} \cdot \left( \frac{E_{0c}}{E_{om}} \right)^{z^4} \cdot \left( \frac{E_{yec}}{E_{yem}} \right)^{z^5}, \quad (9)$$

где  $b_{\text{сж.1}} = \frac{b_{\text{сж.1}}}{\sigma_{\text{сж.1}}}$  - постоянная;  $w$  - показатель степени зависящий от  $D, S, T$ .

Учитывая коэффициенты коррозионной стойкости, получим:

$$V = \frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v \cdot e^w}{T^m \cdot S^{y_v}} \cdot \left( \frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m,yup} \right)^{z^1} \cdot \left( \frac{R_{\text{сж.с}}}{R_{\text{сж.1}}} \cdot k_{m,\text{сж}} \right)^{z^2} \cdot \left( \frac{R_{\text{сж.с}}}{R_{\text{сж.1}}} \cdot k_{m,\text{HB}} \right)^{z^3} \cdot k_0^{z^4} \cdot k_{yb}^{z^5}, \quad (10)$$

$$V = \frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v \cdot e^w}{T^m \cdot t^{x_v} \cdot S_z^{y_v} \cdot B^{n_v} \cdot z^{g_v}} \cdot \left( \frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m,yup} \right)^{z^1} \cdot \left( \frac{R_{\text{сж.с}}}{R_{\text{сж.1}}} \cdot k_{m,\text{сж}} \right)^{z^2} \cdot \left( \frac{R_{\text{сж.с}}}{R_{\text{сж.1}}} \cdot k_{m,\text{HB}} \right)^{z^3} \cdot k_0^{z^4} \cdot k_{yb}^{z^5}. \quad (11)$$

где  $k_{m,\text{сж}}, k_{m,\text{HB}}, k_{m,yup}$  - коэффициенты стойкости в агрессивных средах.

Эффективность механической обработки осевым инструментом во многом зависит от уровня технологической подготовки производства. В связи со значительным количеством нормативной информации по назначению технологических параметров и нормам расхода инструмента существует проблема выбора оптимальных условий обработки.

Задача выбора режимов работы инструмента в этом случае заключается в получении таких искомых параметров процесса, которые обеспечили бы его максимальную эффективность в заданных конкретных производственных условиях при выполнении всех требований к нему. Последние накладывают определенные технические ограничения на возможные технологические параметры [3].

Модель оптимизации технологических параметров обработки высокотехнологичных полимерных КМ строится по двум связанным между собой функциональным группам, включающим целевой критерий (критерий оптимизации) и область граничных условий в виде неравенств, образующих область возможных решений. Целевая функция представляет собой

аналитическую зависимость между целевым критерием и параметрами оптимизации процесса механической обработки. Параметрами оптимизации выступают скорость обработки и подача.

Целевые критерии делят на две группы: технологические и обобщенные. Технологические - максимальная производительность обработки ( $F_{ot}(n, S)$ ):  $F_{ot}(n, S) = \frac{L}{n \cdot S} \rightarrow \min$  ( $L$  - длина рабочего хода осевого инструмента, мм).

Данный критерий обеспечивает достижение максимальной выработки рабочего. Он применяется при ликвидации узких мест, когда экономия «живого» труда имеет наибольшее значение. Однако данный критерий может оказаться экономически неоправданным, поэтому предпочтительным является критерий, ориентированный на комплексные показатели - минимальную себестоимость процесса обработки и высокий коэффициент загрузки оборудования ( $F_{ok}(n, S)$ ):

$$F_{ok}(n, S) = \frac{L}{n \cdot S} \cdot (k_{cm} + k_{zn}) + \frac{k_{in} \cdot (318 \cdot D^{x_v-1} \cdot C_v)^{1/m}}{(n \cdot S^{y_v})^{1/m}} \rightarrow \min, \quad (12)$$

где  $k_{cm}$  - стоимость одной минуты работы станка;  $k_{zn}$  - стоимость одной минуты рабочего времени работника;  $k_{in}$  - стоимость инструмента.

Однако, данная форма записи обобщенного критерия, приведенного в справочной литературе [3], является неадекватной для современного машиностроительного производства, так как не учитывает ряд показателей, а именно: физико-технологические свойства обрабатываемого материала, стойкость осевого инструмента.

Определим стойкость инструментов, используя уравнения (10-11):

- для сверла

$$T = \left( \frac{\frac{C_v \cdot D^{x_v} \cdot K_v \cdot e^w}{V \cdot S^{y_v}} \cdot \left( \frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m.yp} \right)^{z1} \cdot \left( \frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.cж} \right)^{z2}}{\left( \frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.HB} \right)^{z3} \cdot \left( \frac{E_{0c}}{E_{om}} \right)^{z4} \cdot \left( \frac{E_{yec}}{E_{yem}} \right)^{z5}} \right)^{1/m}, \quad (13)$$

- для фрезы

$$T = \left( \frac{\frac{C_v \cdot D^{w_v} \cdot K_v \cdot e^w}{V \cdot t^{x_v} \cdot S_z^{y_v} \cdot B^{n_v} \cdot Z^{g_v}} \cdot \left( \frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m.yp} \right)^{z1} \cdot \left( \frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.cж} \right)^{z2}}{\left( \frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.HB} \right)^{z3} \cdot \left( \frac{E_{0c}}{E_{om}} \right)^{z4} \cdot \left( \frac{E_{yec}}{E_{yem}} \right)^{z5}} \right)^{1/m}. \quad (14)$$

Суммарная стойкость инструмента  $\sum T$ , мин, до полного изнашивания, с учетом числа переточек:

$$\sum T = (K+1) \cdot T, \quad (15)$$

где  $K$  - число переточек режущего инструмента, зависящее от марки инструментального материала и конструкции инструмента.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Если инструмент не перетачиваемый, то  $K=1$  и  $\sum T = T$ . Основное технологическое время равно:  $t_0 = \frac{L}{n \cdot S}$ . Взяв отношение между  $t_0$  и  $\sum T$ , определим долю износа инструмента, приходящуюся на одну обработанную деталь.

Подставив последнее отношение в уравнение (12) и вынося  $t_0$  за скобки, получим:

- для операции сверления

$$F_{ok}(n, S) = \frac{L}{n \cdot S} \cdot [k_{ct} + k_{zn} + \\ + \frac{k_{nn} \cdot (n \cdot S^{y_v})^{1/m}}{(k+1)(318 \cdot C_v \cdot D^{x_v-1} \cdot e^w \cdot K_v \cdot \left(\frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m,ynp}\right)^{z1} \cdot \left(\frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m,cж}\right)^{z2} \cdot \left(\frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.HB}\right)^{z3} \cdot k_o^{z4} \cdot k_{yb}^{z5})^{1/m}}], \quad (16)$$

- для операции фрезерования

$$F_{ok}(n, S_z) = \frac{L}{n \cdot S_z} \cdot [k_{ct} + k_{zn} + \\ + \frac{k_{nn} \cdot (n \cdot S_z^{y_v} \cdot B^{n_v} \cdot z^{g_v} \cdot t^{x_v})^{1/m}}{(k+1)(318 \cdot C_v \cdot D^{w_v-1} \cdot e^w \cdot K_v \cdot \left(\frac{E_c}{E_m} \cdot k_{m,ynp}\right)^{z1} \cdot \left(\frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m,cж}\right)^{z2} \cdot \left(\frac{R_{cж.c}}{R_{cж.m}} \cdot k_{m.HB}\right)^{z3} \cdot k_o^{z4} \cdot k_{yb}^{z5})^{1/m}}]. \quad (17)$$

При условии однокритериальной задачи для нахождения оптимальных режимов резания композиционных материалов использовали симплекс-метод, а для решения многоокритериальной задачи множество Парето [4]. При этом критериями оптимизации являлись: для сверления  $U_{max} = -F_t(n, S) = \frac{t}{n \cdot S}$  и  $V_{max} = -F_{ok.ct}(n, S)$ ; для фрезерования  $U_{max} = -F_t(n, S_z) = \frac{t}{n \cdot S_z}$  и  $V_{max} = -F_{ok.ph}(n, S_z)$ . Для нахождения компромиссного решения использовали метод идеальной точки, а в качестве координат целевой точки выбирали сочетание лучших значений.

На основе полученных зависимостей расчета режимов резания и целевых критериев разработаны алгоритмы расчета и оптимизации режимов резания композитов (рисунки 6-8). Данные алгоритмы можно применить в различных инженерных программах, предназначенных для конструирования и производства материалов и изделий из композиционных материалов.

**Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

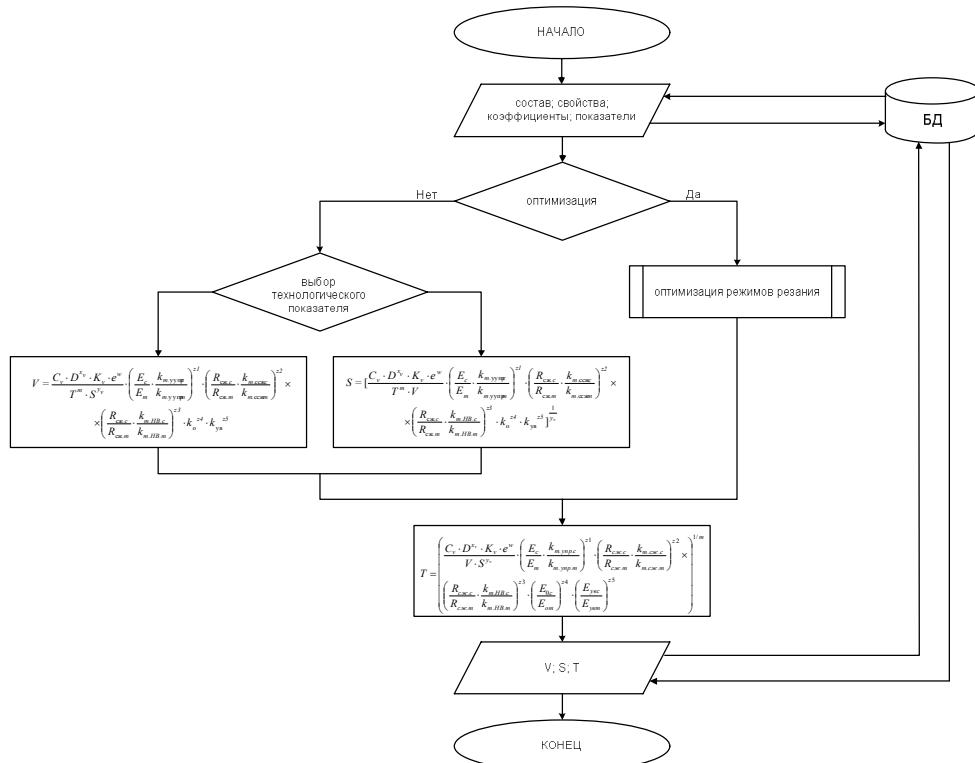


Рисунок 6. Алгоритм расчета режимов резания композитов при сверлении

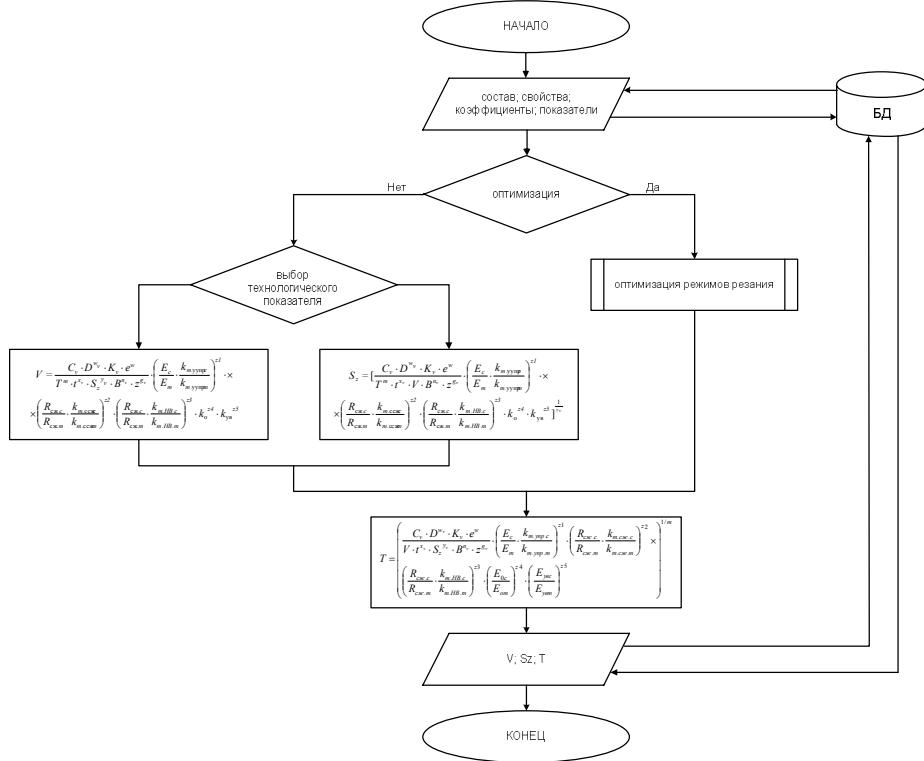


Рисунок 7. Алгоритм расчета режимов резания композитов при фрезеровании

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

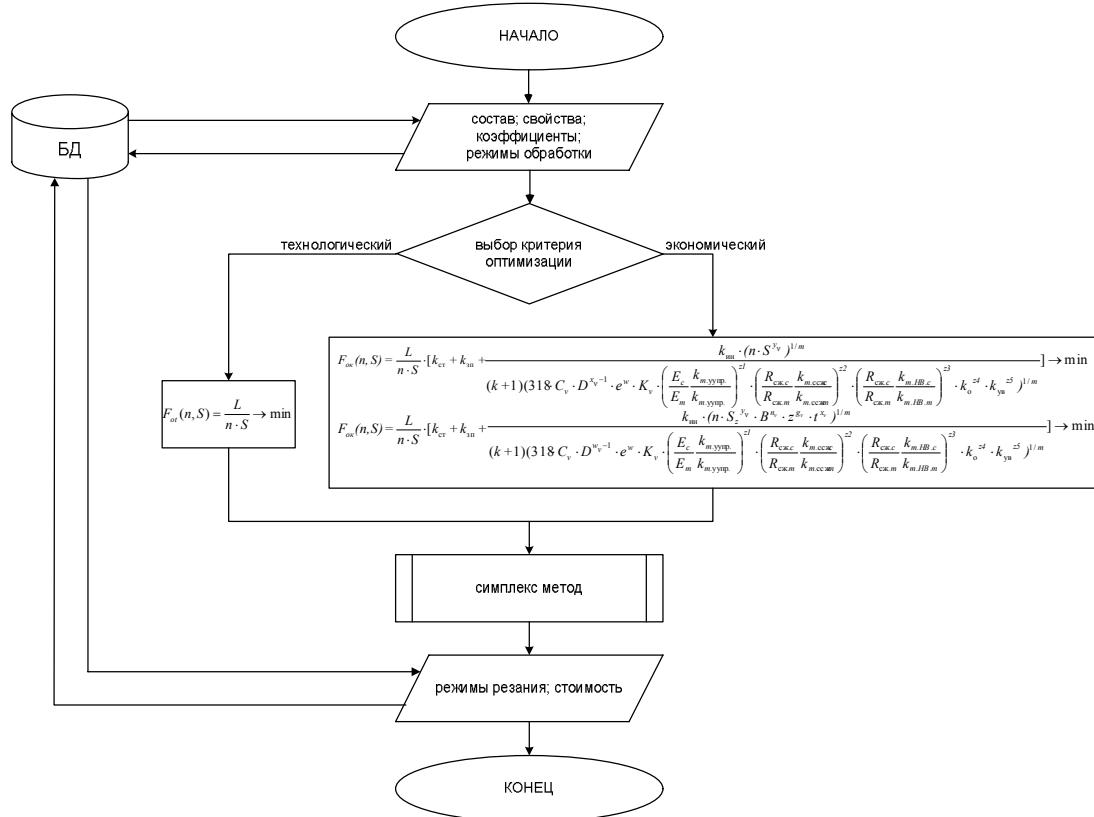


Рисунок 8. Алгоритм оптимизации режимов резания композитов

С применением  $F_t(n, S)$ ,  $F_t(n, S_z)$ ,  $F_{ok,cg}(n, S)$  и  $F_{ok,dp}(n, S_z)$  установлены режимы обработки композитов для производства фасонных изделий и футеровочных плит (таблица).

Как видно из таблицы, полученные по рекомендуемым режимам механической обработки изделия из полимерных композитов по показателю качества  $R_a$ , превосходят изделия, изготовленные по справочным классическим моделям.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Таблица 3. Оптимизированные высокотехнологичные составы полимерных композиционных материалов

№	Состав					Объемное содержание наполнителя	Рекомендуемые режимы обработки при фрезеровании			Справочные режимы обработки при фрезеровании		
	Полиуретановая смола	Отвердитель масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	Модификатор масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	Пластификатор масс. ч. на 100 масс. ч. смолы	n, об/мин		мм	Ra, мкм	n, об/мин	S <sub>z</sub> , мм/об	Ra, мкм	
1 - 2 0	ЭД	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Диабаз $\square=0,3$	1500	0,20	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0	
2 - 2 0	ЭД	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Маршалит $\square=0,3$	1500	0,20	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0	
3 - 2 0	ЭД	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Цемент $\square=0,3$	1500	0,20	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5	
4 - 2 0	ЭД	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Аэросил $\square=0,3$	1000	0,14	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0	
Футеровочные плиты												
5 - 8 8 8	5 4 0 - M	Пероксид 2,5	-	-	Диабаз $\square=0,4$	1000	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5	
6 - 8 8	5 4 0 - M	Пероксид 2,5	-	-	Маршалит $\square=0,4$	1000	0,28	6,0-7,0	1500	0,20	6,5-7,5	

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

		8									
7	5 4 0 - M 8 8 8	Пероксид 2,5	-	-	Цемент $\square=0,4$	1000	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5
8	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Диабаз $\square=0,4$	1000	0,20	6,5-7,5	1500	0,20	7, 0- 8, 0
9	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Маршалит $\square=0,4$	1000	0,20	6,5-7,5	1500	0,20	7, 0- 8, 0
10	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Цемент $\square=0,4$	1000	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	7, 0- 8, 0
11	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	-	ДБФ 5	Аэросил $\square=0,4$	750	0,20	7,0-8,0	1500	0,20	7, 0- 8, 0
14	5 4 0 - M 8 8 8	Пероксид 2,5	-	-	Аэросил $\square=0,4$	750	0,20	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0
15	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Диабаз $m=0,3$	1500	0,28	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0
16	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Диабаз $\square=0,4$	1000	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

17	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Маршалит $\square=0,3$	1500	0,28	7,0-8,0	1500	0,20	7,0-8,0
18	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Маршалит $\square=0,4$	1000	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5
19	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Цемент $\square=0,3$	1500	0,28	6,5-7,5	1500	0,20	6,5-7,5
20	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Цемент $\square=0,4$	1000	0,28	6,0-7,0	1500	0,20	6,0-7,0
21	Э Д - 2 0	ПЭПА 11	Сарэл 04 10	-	Аэросил $\square=0,4$	750	0,20	7,0-8,0	1500	0,20	7,5-8,5

#### REFERENCES

- Шафигуллин Л.Н. Исследование высокотехнологичных композиционных материалов с заданными физико-механическими свойствами для изделий машиностроения: Автореф.дис. .... канд.техн. наук. – Набережные Челны, 2009. - 20 с.
- Грановский, Г.И. Обработка результатов экспериментальных исследований резания металлов / Грановский Г.И. - М.: Машиностроение, 1982. - 112 с.
- Ящерицын, П.И. Теория резания: учеб. / П.И. Ящерицын, Е.Э. Фельдштейн, М.А. Корниевич. - 2-е изд., испр. и доп. - Мин.: Новое знание, 2006. - 512 с.
- Исследование операций в экономике: Учеб.пособие для вузов / Н.Ш. Кремер [и др.] - М.: Банки и биржи, ЮНИТИ, 1997. - 407 с.

## DEVELOPMENT OF POLYMER POWDER COATINGS SPECIAL-PURPOSE

Engel R. Galimov<sup>1</sup>, Aleksandr. M. Muhin<sup>2</sup>, Vladimir G. Shibakov<sup>2</sup>,  
Sergei V. Kuryntsev<sup>1</sup>, Nazira Ya. Galimova<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI,  
420111, Kazan, Russian Federation,

<sup>2</sup>Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation.

E-mail: [kstu-material@mail.ru](mailto:kstu-material@mail.ru)

### Abstract

*Technological processes and specialized equipment for producing reflective and protective and decorative polymer powder coatings using different application methods have been worked out. The compositions, structure, properties, the optimal regime and constructive-technological parameters providing guaranteed technical properties of coatings for various applications have been defined.*

**Key words:** *polymer powder compositions, cover, properties, technology, equipment.*

Условия эксплуатации современной техники вызывают необходимость разработки и внедрения новых материалов, покрытий и прогрессивных технологий. В последние десятилетия в различных отраслях промышленности широкое применение находят покрытия специального назначения, обеспечивающие надежность и долговечность изделий, а также комплекс функциональных свойств. Из большого разнообразия покрытий особое место по эффективности и перспективности применения занимают покрытия на основе полимерных порошковых композиций.

Во всех промышленно развитых странах наблюдается стремительный рост объемов производства и применения полимерных порошковых композиций и покрытий на их основе. В настоящее время на долю технологий получения порошковых покрытий различного назначения приходится до 20% всех окрашиваемых изделий и конструкций [1]. Технико-экономическая эффективность применения порошковых покрытий на 30 – 40 % выше покрытий на основе жидких лакокрасочных материалов и гальванических покрытий в 2 - 4 раза.

Необходимость разработки и совершенствования технологии получения порошковых покрытий различного функционального назначения (световозвращающих, защитно-декоративных и др.) с необходимыми свойствами, вызывают необходимость проведения экспериментальных исследований по оптимизации их составов, структуры, свойств и режимных параметров.

Для получения покрытий были выбраны эпоксидные, полиэфирные, эпоксиполиэфирные и поливинилхлоридные порошковые композиции различных марок и цветов.

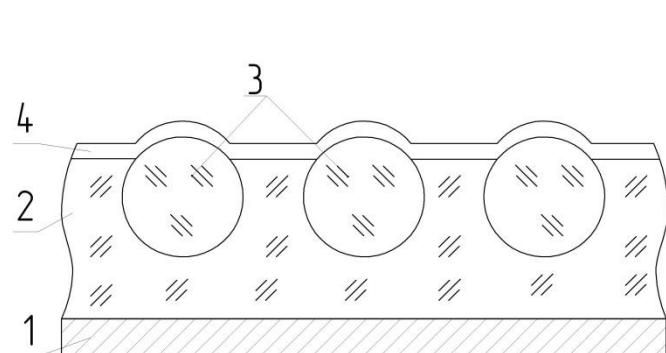
При получении световозвращающих покрытий в качестве наполнителей использовали микросферы из стекла марки К8 диаметром от 80 до 200 мкм. В качестве эталонов (рабочих мер) диффузного отражения использовались образцы из комплекта ФО-1, а также сертифицированный образец, полученный из Государственного оптического института им. С.И. Вавилова.

Для исследования оптических и физико-химических свойств готовились образцы с покрытиями определенного состава, структуры, толщины и цвета путем последовательного нанесения ППК и наполнителей на стеклянные, металлические и фольгированные подложки.

Для исследования оптических свойств микросфер и наполненных покрытий использовались следующие приборы: рефрактометр Аббе ИРФ-454БМ, фотометр отражения ФО-1, фотометр фотоэлектрический постоянного излучения ФПЧ-1, фотоэлектрический блескомер ФБ-2, спектрофотометр СФ-18. Для изучения положения микросфер в процессе пленкообразования покрытий и измерения некоторых оптических характеристик разработаны экспериментальные стенды и установки [2].

Эксплуатационные свойства покрытий: адгезия, укрывистость, твердость, прочность при ударе, внешний вид, светостойкость, атмосферостойкость, стойкость в жидких агрессивных средах и др. оценивались с использованием стандартных методов.

На основании экспериментальных исследований разработана технология получения многослойного покрытия, включающая подготовку поверхности, нанесение ППК и предварительную термообработку для формирования основного слоя покрытия, нанесение слоя наполнителя в виде стеклянных микросфер и окончательное пленкообразование основного слоя покрытия с последующим нанесением защитного прозрачного слоя при оптимальных температурно-временных режимах (fig. 1 и 2).



**Fig. 1.** Структура наполненного покрытия:  
1 - подложка, 2 - основной слой, 3 - микросфера, 4 - прозрачный слой

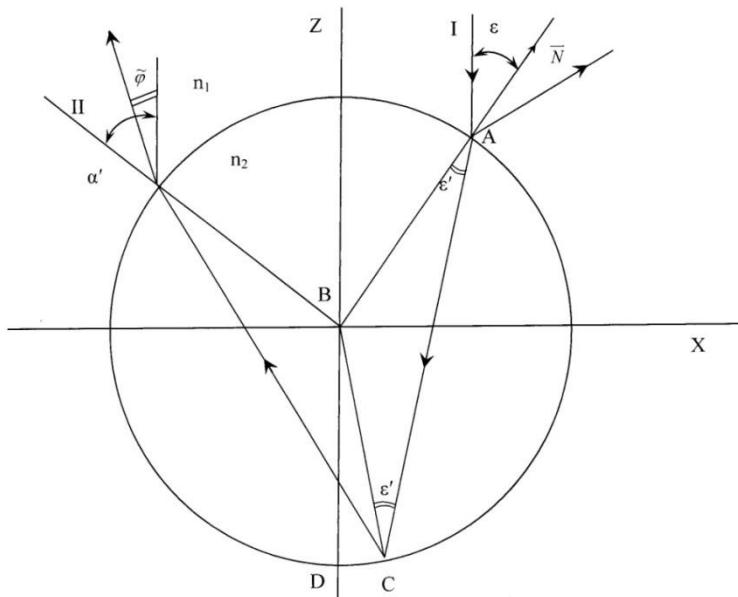


**Fig. 2.** Образец наполненного световозвращающего порошкового покрытия

В процессе пленкообразования ППК микросфера внедряются в слой полимерной пленки на определенную глубину, которая определяется их размером и временем погружения при заданной температуре. При падении излучения на покрытие происходит френелевское отражение на границах раздела сред, поглощение и рассеяние. Особенности отражения такого покрытия определяются оптическими свойствами отражения излучения микросферами (пространственной дисперсией отраженной волны), что наряду со спектральной зависимостью коэффициента отражения (коэффициента поглощения) определяет окраску и индикаторы рассеяния отраженного излучения.

Оптические свойства микросфер. Хроматические свойства микросфер и угловая величина отраженного потока излучения в обратную полусферу могут быть найдены из условия

распространения лучей при многократном отражении в микросфере (fig. 3).



**Fig.3.** Схема расчета угла  $\varphi$  отражения первого порядка:

I – падающий пучок; II – отраженный пучок.

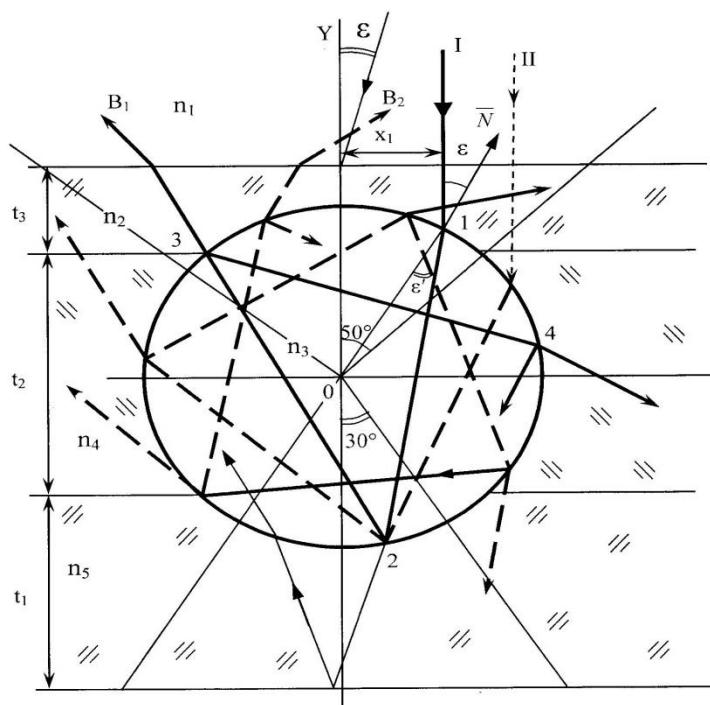
При расчете оптических свойств, основной характеристикой, в связи с использованием покрытий для наблюдения в предпочтительных направлениях, является индикатриса рассеяния, т.е. угловая зависимость потока излучения отраженного/рассеянного света. Кроме того, покрытия могут характеризоваться спектральной зависимостью интегрального коэффициента отражения, а также пространственной дисперсией отраженного излучения.

В виде приближений оптико-физической модели предполагается, что все элементы структуры являются диэлектриками, которые характеризуются показателем преломления  $n$  и коэффициентом поглощения  $\alpha$ . Предполагается, что рассеяние в сфере мало и его влияние учитывается в модели в виде эмпирических зависимостей, а поглощение в полимерной композиции, наоборот, велико.

Методика расчета - численная реализация физической модели, которая состоит из рассмотренной выше структуры покрытия, определения характеристик ее структуры, приближений (приближение лучевой оптики) при расчете. Основной идеей расчета является то, что при падении излучения на покрытие под углом близким к нормальному углу, расчет распространения лучей и преобразования амплитуд волн достаточно вести в одной плоскости, перенося этот расчет в другие плоскости, повернутые относительно исходной вокруг оси вращения, совпадающей с направлением распространения падающей волны. Это направление предполагается близким к нормали к поверхности покрытия.

Математическая модель - последовательность математических операций, позволяющая с учетом физических представлений о распространении излучения (лучей) найти распределение интенсивностей отраженных структурой покрытия лучей по заданному распределению интенсивностей падающих лучей. Схема для расчета основных оптических характеристик

многослойных световозвращающих покрытий приведена на fig. 4. Лучи света, проходя через сферу, испытывают многократные френелевские отражения на её внутренней поверхности и выходят в разных направлениях, в том числе в обратном направлении по отношению к падающему пучку. Параллельный пучок лучей падает вдоль оси  $Y$  на шар с радиусом  $r$  (показана меридиональная плоскость) на расстоянии  $x_1$  от оси. Причем луч падает под углом  $\varepsilon$  относительно нормали к поверхности сферы  $\bar{N}$ , отражается под углом  $\varepsilon'$  и преломляется под углом  $\varepsilon'$ . Этот луч отражается и преломляется в точке 2 и движется в направлении точки 3. Далее, этот процесс повторяется, приводя к появлению при преломлении все новых лучей, направленных либо в заднюю полусферу пространства, окружающего шар, либо в переднюю по отношению к направлению распространения падающего пучка. При этом задаются показатели преломления сред, коэффициенты потерь  $\alpha$  ( $\lambda$ ) для окружающей среды и шара, радиус шара  $r$  и длина волны излучения (для световых расчетов  $0,38 \text{ мкм} \geq \lambda \geq 0,74 \text{ мкм}$ ).



**Fig. 4.** Схема для расчета оптических характеристик покрытия:  $n_i$ ,  $t_i$  - показатели преломления и толщины слоев;  $\varepsilon$  - угол падения волны на сферу; 1, 2 ... - точки преломления и отражения луча на сфере; А - падающие лучи; В - лучи, отраженные покрытием в обратном направлении.

Из геометрических построений при отражении лучей внутри сферы можно показать, что углы падения луча во всех точках последовательных отражений (точках 2, 3, 4...) будут одинаковыми, а, следовательно, коэффициенты преломления и отражения при расчете хода луча достаточно вычислить один раз (в точке 2). Последовательная интенсивность отраженных пучков будет уменьшаться по закону  $\gamma^m$ , где  $\gamma$  - некоторая величина,  $\gamma \ll 1$  (для  $\varepsilon' < 20^\circ$ ),  $m$  - номер отражения ( $m = 1$  в точке 2).

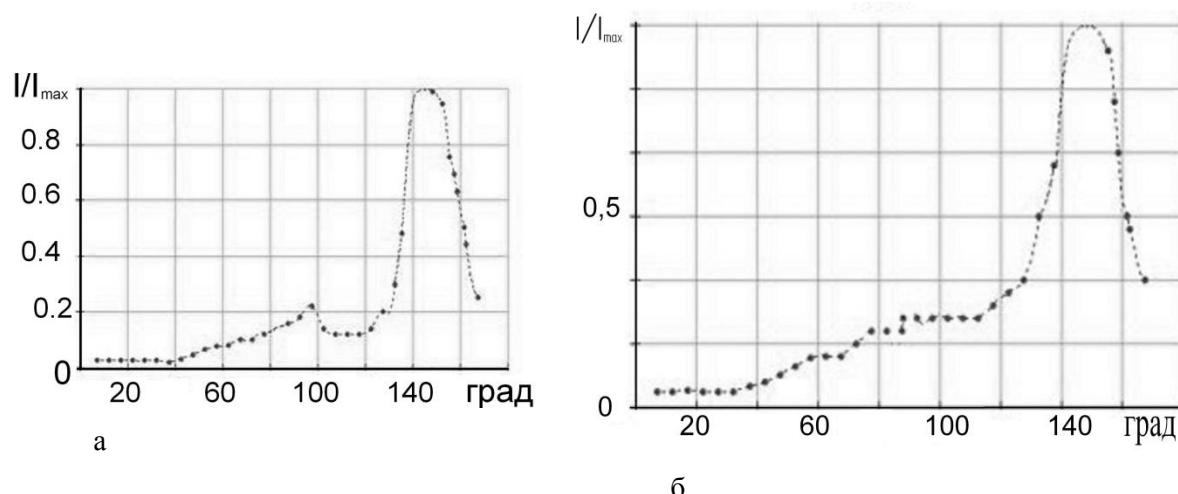
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Алгоритм расчета. Последовательность вычисления состояла в том, что при каждом прохождении луча I на каждом шаге (от одной точки пересечения границ сред до другой) рассчитывались: точки пересечения луча с поверхностью (например 0 - 1), ход луча (длина отрезка 0 - 1), направление луча при преломлении и отражении, потери излучения на этом пути в соответствии с законом Бугера, преобразования амплитуд волн при отражении и преломлении по формулам Френеля (учитывалось до 10 многократных отражений луча в среде). Определялось распространение преломленных на поверхности сферы лучей до тех пор, пока лучи не выходили через первую поверхности пленки (лучи типа В), затем находились интенсивности этих лучей. Расчет проводился для одной заданной длины волны. При известных дисперсиях показателей преломления покрытия расчет должен повторяться для других длин волн и затем должна находиться соответствующая сумма интенсивностей. Коэффициент отражения подложки задавался. Максимальный угол отражения равнялся  $\approx 70^\circ$ . При расчете луч А смешался и происходил расчет множества лучей в области двойного радиуса. Отраженные структурой лучи типа В сортировались по углам выхода и таким образом находилось распределение интенсивности отраженной волны - индикатора рассеяния. Получаемая индикатора рассеяния имела по условиям задачи цилиндрическую симметрию относительно оси у, это облегчало нахождение суммарного потока излучения отраженной волны. Интегральный спектральный коэффициент отражения находился как отношение суммы интенсивностей лучей, рассеянных покрытием, к сумме интенсивностей всех лучей, падающих на покрытие в области сферы. Алгоритм реализован на алгоритмическом языке в математической среде Math CAD 2001.

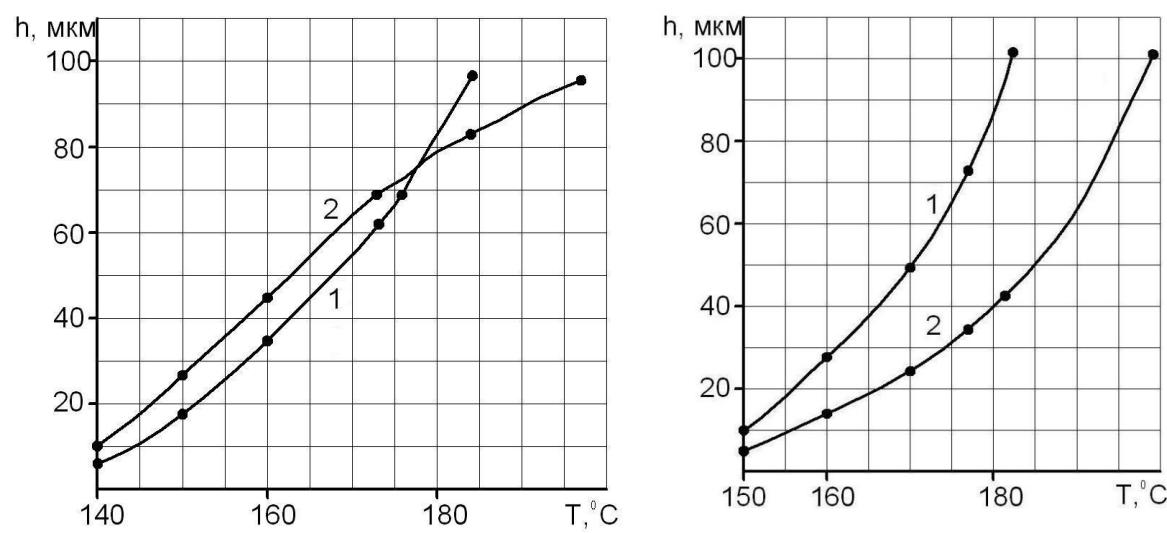
Проверка работы программы осуществлялась ручным просчетом прохождения, вычислением соответствующих коэффициентов отражения и преломления на границах раздела сред, расчета потерь, вычисления направлений распространения лучей при многократных отражениях и преломлениях. Вычислялись направления и интенсивность отраженных лучей (лучевая индикатора рассеяния), интегральный (по углам рассеяния) коэффициент отражения. Исходными данными являлись характеристики оптико-физической модели покрытия, результатом расчета были лучевые индикаторы рассеяния (в декартовой и полярной системе координат), величина интегрального коэффициента отражения.

В результате исследований определены: оптические характеристики микросферических отражателей; интегральные и спектральные коэффициенты отражения образцов покрытий различной цветовой гаммы; параметры элементов структуры покрытий: толщина, показатель преломления и коэффициент поглощения; зависимости коэффициента поглощения ППК от температуры формирования покрытий. Определено влияние коэффициента отражения подложки на эффективность отражения; определены индикаторы отражения и рассеяния покрытий при нормальных и различных углах падения освещдающего пучка; получены зависимости характеристик отражения от глубины погружения микросфер в покрытие.

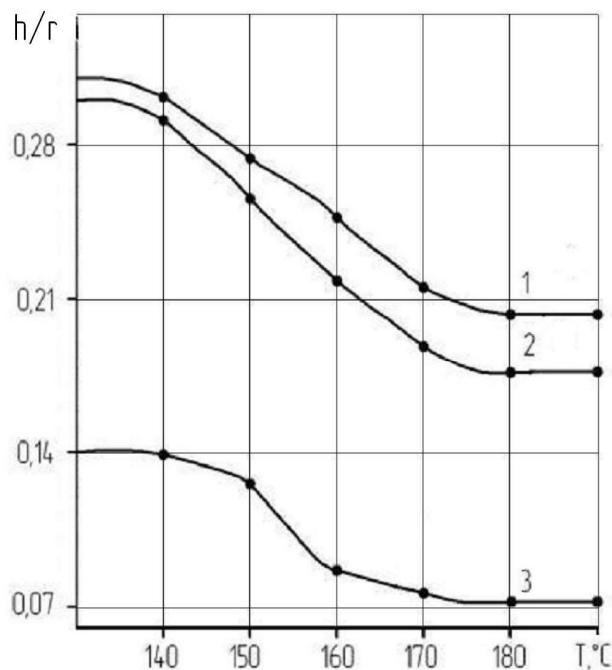
В качестве примера на fig. 5 – 9 представлены данные по изменению оптических и других характеристик наполненных покрытий.



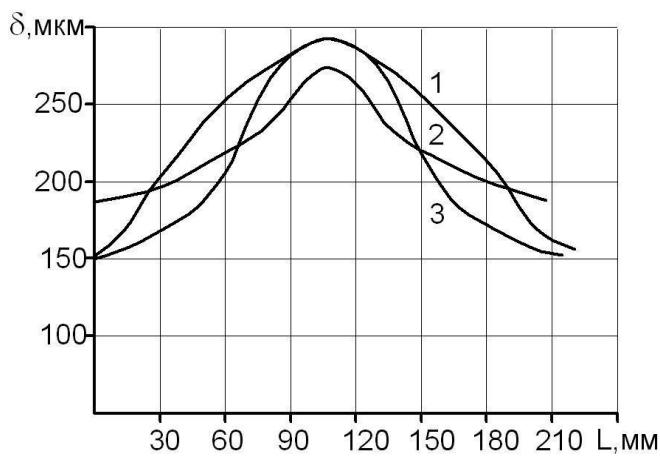
**Fig. 5.** Нормированные на максимум индикаторы рассеяния светового потока:  
а – покрытие белого цвета; б – покрытие красного цвета. Диаметр микросфер 80 мкм



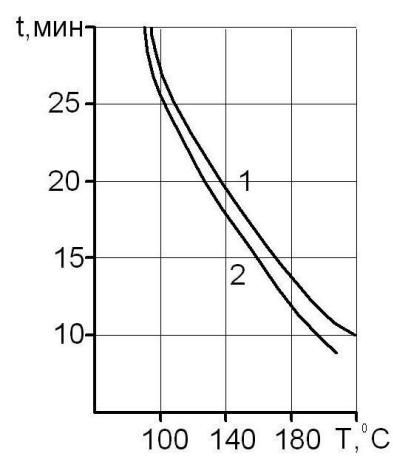
**Fig. 6.** Изменение глубины погружения наполнителей от температуры.  
Кривые 1 и 2 соответственно для микросфер диаметром 80 и 120 мкм.



**Fig. 7.** Изменение отношения выступающей части микросферы к ее радиусу в зависимости от температуры нагрева ППК. Кривые 1, 2 и 3 соответственно для полимерных порошковых композиций белого, красного и синего цвета



**Fig. 8.** Зависимость толщины слоя микросфер от расстояния между соплом распылителя и поверхностью и при различных скоростях потока микросфер. Кривые 1, 2, 3 соответственно при 2,5; 3,5; 4,2 м/сек.



**Fig. 9.** Зависимость продолжительности пленкообразования ППК от температуры. Кривые 1 и 2 соответственно полиэфирная и полиэфирная с микросферами.

Предложена оптико-физическая модель структуры многослойного покрытия при многократных отражениях освещдающего пучка, позволяющая рассчитывать оптические характеристики при различных углах падения. Разработана методика, алгоритм и программа расчета основных

оптических характеристик наполненных покрытий с использованием математического пакета Math Cad 2001.

Разработано нестандартное оборудование для получения световозвращающих покрытий электростатическим способом. Комплекс оборудования состоит из камеры нанесения, блока подготовки воздуха, распылительного устройства для нанесения ППК, системы рекуперации ППК, распылительного устройства для нанесения микросфер и установки для формирования покрытий.

Разработан технологический процесс и комплекс специализированного оборудования модульного типа для нанесения защитно-декоративных полимерных порошковых покрытий на неметаллические материалы. Разработана токопроводящая композиция, обеспечивающая нанесение заряженных частиц ППК электростатическим способом на поверхности диэлектрических материалов, в том числе на пластмассы, керамики, МДФ и др. [3].

Разработан технологический процесс и термовакуумная установка для сублимационного переноса изображений со специальных трансферных пленок на металлические изделия с предварительно нанесенными полимерными порошковыми покрытиями. Установка состоит из вакуумной станции, включающей вакуумный насос, ресивер и блок управления; сушильной установки с терморадиационно-конвекционным нагревом; вакуумного стола с герметизирующей прижимной рамой и резиновой мембраной; вакуумной гребенки с коллектором для подачи и фиксации изделий [4].

## ВЫВОДЫ

Таким образом, комплексные исследования позволили установить, что технические свойства полимерных порошковых покрытий определяются структурой, природой и количественным соотношением исходных компонентов, а также режимными параметрами нанесения и формирования покрытий.

Разработаны технологические процессы и комплекс оборудования для нанесения покрытий различного функционального назначения электростатическим способом и термовакуумным сублимированием. Определены оптимальные рецептурно-технологические параметры формирования порошковых покрытий с заданными техническими свойствами, а также конструктивно-технологические характеристики оборудования.

## REFERENCES

1. Яковлев А.Д. Порошковые краски. Л.; Химия, 1987г. - 216 с.
2. Зверев Э.В., Галимов Э.Р., Тукбаев Э.Е., Галимова Н.Я. Технология нанесения полимерных порошковых покрытий специального назначения. Вестник КГТУ им. А.Н.Туполева, Казань, 2010г., №2. - С. 34-36.
3. Зверев Э.В., Воронцов С.А., Тукбаев Э.Е., Галимов Э.Р. Композиционные порошковые покрытия специального назначения. Сварщик, технологии, производство, сервис. Киев, 2006г., № 1. - С. 7-11.
4. Разработка перспективных технологий нанесения порошковых покрытий специального назначения. Материалы XI Международной НТК Машиностроение и техносфера XXI века. Донецк, 2004г. - С. 123-124.

**TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS  
BASED ON MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE**

Engel R. Galimov<sup>1</sup>, Aleksandr. M. Muhiin<sup>2</sup>, Nazira Ya.Galimova<sup>1</sup>,  
Sergei V. Kuryntsev.<sup>1</sup>, Vladimir G. Shibakov<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI,  
420111, Kazan, Russian Federation,

<sup>2</sup>Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation  
E-mail: [kstu-material@mail.ru](mailto:kstu-material@mail.ru)

**Abstract**

*The efficiency of the development of composite materials by modifying PVC ultrafine fillers and polymeric additives in their various combinations and ratios has been considered. The regularities of changes in the rheological, thermal and deformation-strength properties of composite materials in a wide range of temperatures and deformation modes have been defined.*

**Key words:** Composite materials, polyvinylchloride, modification, properties.

Рассмотрена эффективность разработки композиционных материалов путем модификации поливинилхлорида ультрадисперсными наполнителями и полимерными добавками при различных их сочетаниях и соотношениях. Определены закономерности изменения реологических, теплофизических и деформационно-прочностных свойств композиционных материалов в широком диапазоне температур и режимов деформирования.

Поливинилхлорид (ПВХ) является одним из самых распространенных и востребованных термопластичных полимеров. Однако ПВХ как индивидуальный полимер не применяется вследствие высокой вязкости расплава и низкой термической стабильности в условиях переработки и эксплуатации готовых изделий [1]. Поэтому ПВХ перерабатывается в изделия исключительно в модифицированном виде в сочетании с термостабилизирующими и другими целевыми добавками в виде наполнителей, пластификаторов и т. п. Среди промышленно важных полимеров по способности к модификации ПВХ занимает одно из ведущих мест. Многие известные закономерности изменения структуры и свойств, происходящие при модификации ПВХ, особенно для сложных многокомпонентных систем, могут иметь свои специфические особенности, которые открывают практически неограниченные возможности получения ПВХ композиций с заданным комплексом свойств. Поэтому исследования, направленные на разработку физико-химических основ модификации ПВХ различными добавками с целью получения полимерных материалов с улучшенными техническими свойствами для производства широкой номенклатуры изделий являются актуальными и требуют дальнейшего развития.

Для разработки композиционных материалов был выбран суспензионный поливинилхлорид марки ПВХ – С7058М. В качестве термостабилизатора использовалась смесь стеарата кальция и силиката свинца (по 3 масс. ч. на 100 масс. ч. ПВХ). Пластификаторами служили диоктилфталат (ДОФ) и диоктилсебацинат (ДОС), содержание которых меняли от 10 до 50 масс. ч. В качестве дисперсных наполнителей были выбраны соединения органической и неорганической природы.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Органические наполнители в виде лигнинсодержащих соединений (ЛСС): гидролизный лигнин (ГЛ), щелочные сульфатные лигнины (ЩСЛ) и лигносульфонаты (ЛС) представляют собой продукты химической переработки древесного сырья различного химического состава и строения [2]. Неорганические наполнители сложного химического состава в виде бегхаузовой пыли (БП) и алюмонаатриевых отходов (АНО) являются побочными продуктами литейных и гальванических производств [3]. Диспергирование наполнителей осуществляли на планетарной мельнице до получения частиц с размерами от 20 до 500 мкм. Интегральное и дифференциальное распределение размеров частиц наполнителей определяли на дифракционном (лазерном) анализаторе Analysette 22. Содержание наполнителей в композициях меняли от 1 до 30 масс. ч.

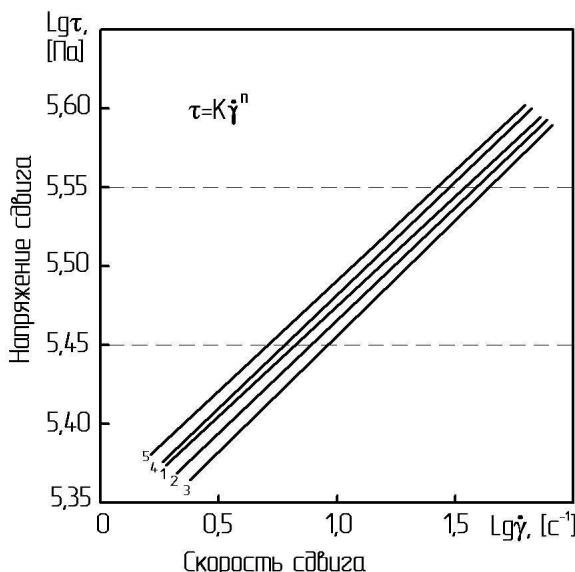
Полимерными модификаторами ПВХ были выбраны синтетические каучуки (СК) и термоэластопласти (ТЭП), а также их композиции в различных сочетаниях и соотношениях. В качестве полимерных добавок использовались синтетические каучуки: дивинилстирольный (СКД); этиленпропиленовый (СКЭПТ); метилстирольный (СКМС); бутадиеннитрильные (СКН-18, СКН-26, СКН-40); фторсодержащие (СКФ-26, СКФ-32); уретановый (СКУ-8); бутадиеновый (СКБ); изопреновый (СКИ); бутилкаучук (БК). Содержание каучуков меняли от 1 до 10 масс. ч.

В качестве смесевых термоэластопластов были выбраны композиции с различным соотношением синтетических этиленпропиленовых и изопреновых каучуков с полиэтиленом высокого давления: ТЭП-1 (70СКЭПТ : 30ПЭВД); ТЭП-2 (70СКИ : 30ПЭВД); ТЭП-3 (35СКЭПТ : 35СКИ : 30 ПЭВД). Содержание ТЭП меняли от 1 до 10 масс. ч.

Для проведения исследований готовились термостабилизированные ПВХ композиции, модифицированные дисперсными наполнителями, пластификаторами и полимерными добавками, как в отдельности, так и при различных их сочетаниях и соотношениях. Образцы для исследований готовились путем смешения исходных компонентов на смесительном оборудовании, термопластикации полученных композиций на двухшnekовом лабораторном экструдере с последующим вальцеванием при оптимальных режимах.

Реологические свойства композиционных материалов оценивали с использованием капиллярного вискозиметра постоянного давления. Термомеханические испытания композиций проводили на трехканальной автоматической установке. Деформационно-прочностные свойства композиций определяли на универсальной испытательной машине и маятниковом копре.

Исследование реологических свойств ПВХ композиций в широком диапазоне температурно-силовых воздействий обусловлено необходимостью оптимизации процессов их переработки через расплавы различными методами. Основным технологическим параметром, определяющим поведение полимерных материалов в процессе переработки, является эффективная вязкость ( $\eta_s$ ) расплавов. Изучение вязкостных свойств проводилось на капиллярном вискозиметре при установившемся течении расплавов в широком диапазоне температур (160 - 200°C) и режимов деформирования. На основе полученных экспериментальных данных построены кривые течения ПВХ-композиций в координатах:  $lg \dot{\gamma}$  -  $lg \tau$ . В качестве примера на fig. 1 показаны кривые течения ПВХ, наполненного лигносульфонатом.



**Fig. 1.** Кривые течения расплавов ПВХ–композиций. Кривые 1, 2, 3, 4, 5 соответствуют содержанию 0, 3, 10, 20, 30 масс. ч. ЛС. Т = 180°C.

Видно, что на кривых течения наблюдается участок, соответствующий структурной (эффективной) вязкости, который описывается степенным уравнением Оствальда-Де-Вилла:

$$\tau = K \cdot \gamma^{\alpha}, \quad (1)$$

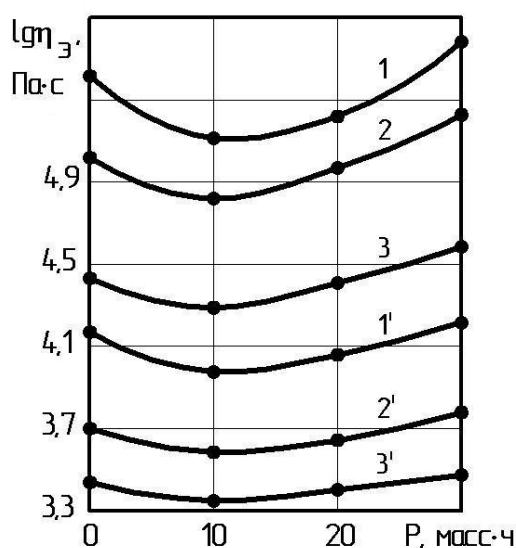
где  $\tau$  – напряжение сдвига, Па·с;  $\gamma$  – скорость сдвига,  $s^{-1}$ ;  $K$  – константа;  $n$  – степень неньютоновского поведения расплавов (индекс течения).

Характер развития аномалии вязкости в соответствии с уравнением (1) для каждой композиции оценивался по наклону кривых течения; т.е. индексу течения:

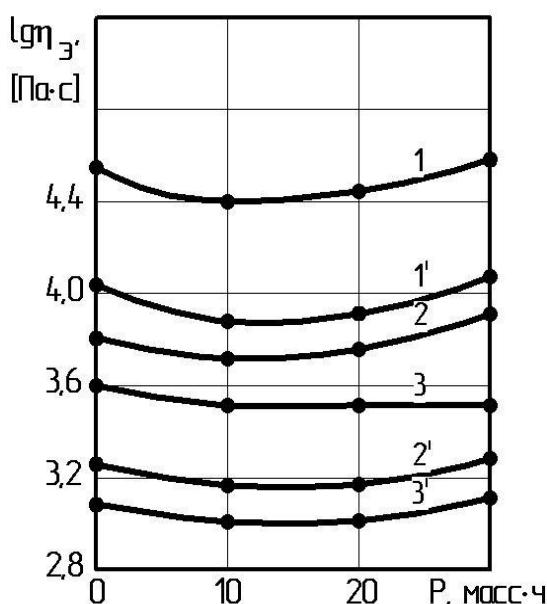
$$n = \frac{d(\lg \tau)}{d(\lg \gamma)}, \quad (2)$$

По кривым течения при фиксированных напряжениях сдвига определялись значения эффективной вязкости и строились концентрационные зависимости при различных температурах и режимах деформирования.

На fig. 2 и 3 в качестве примера представлены зависимости эффективной вязкости расплавов жестких и пластифицированных ПВХ композиций от содержания лигносульфоната. Видно, что изменение вязкости для всех композиций носит экстремальный характер. Введение небольших количеств ЛС (до 15 масс. ч.) приводит к аномальному понижению вязкости, а при дальнейшем увеличении содержания наполнителя наблюдается её плавное увеличение. Причем, как для жестких, так и пластифицированных ПВХ–композиций характерно уменьшение эффекта снижения и повышения вязкости расплавов соответственно в области малых и больших содержаний ЛС с увеличением количества пластификатора, температуры и напряжения сдвига.



**Fig. 2.** Концентрационная зависимость эффективной вязкости расплавов жестких ПВХ-композиций. Кривые 1 и 1' (170°C); 2 и 2' (180°C); 3 и 3' (190°C) соответственно при  $\lg \tau = 5,5$  и 5,7 [Па].



**Fig. 3.** Концентрационная зависимость эффективной вязкости расплавов пластифицированных ПВХ композиций. Кривые 1 и 1' (170°C); 2 и 2' (180°C); 3 и 3' (190°C) соответственно при  $\lg \tau = 4,8$  и 5,0 [Па]. Содержание ДОФ – 30 масс.ч.

Аналогичная картина изменения вязкости наблюдается и для ПВХ композиций, наполненных другими добавками как органической, так и неорганической природы.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Обобщая экспериментальные данные, по изменению вязкостных свойств расплавов наполненных ПВХ композиций, можно сделать заключение, что при введении небольших количеств дисперсных наполнителей в микрогетерогенную структуру ПВХ происходит их распределение в межструктурных областях полимерной матрицы, что приводит одновременно к возникновению двух одновременно протекающих процессов.

Первый процесс связан с увеличением подвижности кинетических единиц течения в направлении сдвигового деформирования за счет разрыва проходных цепей, связывающих глобулярную структуру. Второй процесс обусловлен межструктурным взаимодействием и образованием межмолекулярных связей между макромолекулами, расположенными на поверхности структурных элементов полимера и поверхностью дисперсных наполнителей. Подобное взаимодействие приводит к иммобилизации определенного объема полимера поверхностью наполнителей и образованию адсорбированных граничных межфазных областей. В непосредственной близости от поверхности наполнителя находится плотный адсорбированный слой полимера, а за ним следует более рыхлый приграничный слой. Сдвиговые напряжения, действующие на расплав в процессе течения, вызывают разрыв связей по межфазным границам, и в первую очередь, по рыхлым слоям.

Снижение эффективной вязкости расплавов ПВХ композиций в области малых содержаний наполнителей свидетельствует о преобладающем влиянии в процессе течения первого процесса. По мере увеличения содержания наполнителя происходит постепенный переход полимера в граничные слои и в результате этого увеличивается концентрация полимера, находящегося в граничной области, что приводит к увеличению эффективного объема наполнителя и закономерному повышению вязкости.

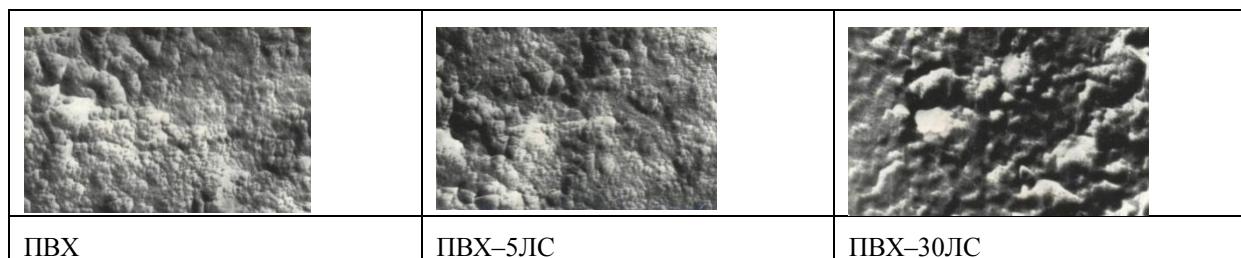
Наблюдаемый эффект уменьшения степени снижения и повышения вязкости расплавов соответственно в области малых и больших содержаний дисперсных добавок по мере повышения температуры, напряжения сдвига и содержания пластификаторов можно объяснить возрастанием подвижности структурных элементов, разрывом связей между ними, т.е. снижением влияния поверхностных слоев наполнителя на плотность упаковки приграничных слоев полимера, а также повышением свободного объема в полимерной системе. Кроме того, введение пластификаторов приводит к блокированию частиц наполнителя и снижению адсорбционного взаимодействия поверхности добавок с полимерной матрицей.

Таким образом, использование представлений о надмолекулярной структуре ПВХ, как совокупности глобул, связанных между собой проходными цепями, позволяет оценить относительный вклад каждого из одновременно протекающих процессов на изменение вязкостных свойств расплавов наполненных композиций.

Полученные экспериментальные данные и их интерпретация с использованием представлений о надмолекулярной структуре ПВХ, сохраняющейся в процессе течения расплавов, подтверждаются электронномикроскопическими исследованиями (fig. 4). Видно, что для жестких композиций характерно наличие четко выраженных глобулярных структур, границы раздела которых по мере увеличения содержания наполнителя размываются. Для пластифицированных композиций также наблюдается размытие граничных зон с увеличением содержания наполнителя и пластификатора, что подтверждает высказанные предположения о механизме влияния модифицирующих добавок на изменение вязкостных свойств.

Эффективность модифицирующего действия наполнителей в значительной мере определяется дисперсностью частиц. Для оценки влияния дисперсности лигнинсодержащих соединений проводили их фракционирование и получали наполнители с размерами частиц: ≤ 50; 50 - 63; 63 - 100; 100 - 160; 160 - 200 мкм. С использованием каждой фракции методом термопластикации

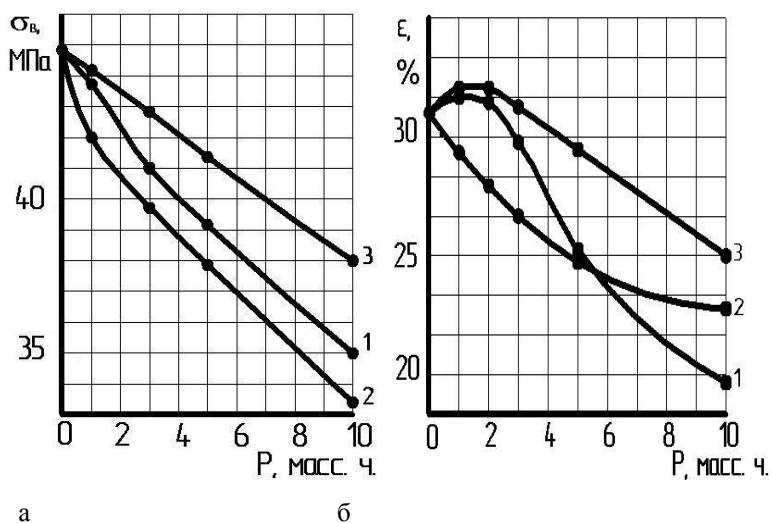
получали жесткие и пластифицированные ПВХ композиции с различным содержанием наполнителей, а также их смесей с пластификаторами.



**Fig. 4.** Морфология образцов ПВХ от содержания наполнителя (x16000)

Исследования реологических свойств ПВХ композиций, модифицированных термоэластопластами позволили установить, что введение полимерных модификаторов приводит к заметному снижению эффективной вязкости, причем максимальное снижение наблюдается при использовании ТЭП-2 и ТЭП-3, содержащих в составах изопреновый каучук.

В качестве примера на fig. 5 представлены результаты исследований деформационно-прочностных свойств полимерных смесей.



**Fig. 5.** Зависимость предела прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) композиций от содержания ТЭП. Кривые 1, 2, 3 – соответственно для композиций, модифицированных ТЭП-1, ТЭП-2, ТЭП-3.

Видно, что по мере увеличения содержания ТЭП наблюдается монотонное снижение предела прочности и относительного удлинения. Для композиций, модифицированных ТЭП, содержащими в своём составе этиленпропиленовый каучук, наблюдается незначительное увеличение относительного удлинения в области малых добавок (до 2 масс. ч.).

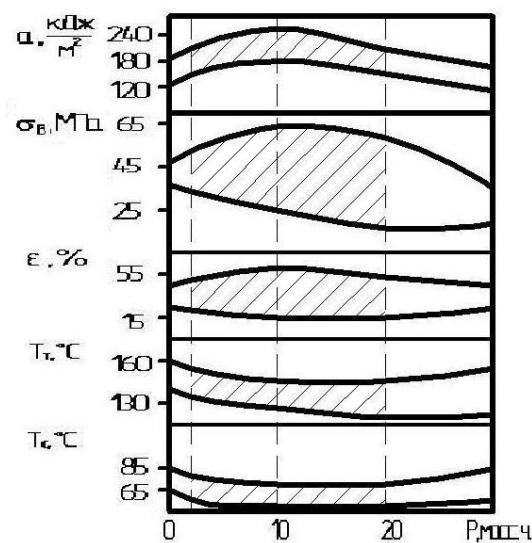
Исследования термомеханических свойств систем: ПВХ - ТЭП показали, что по мере увеличения содержания полимерных модификаторов величины  $T_c$  и  $T_t$  снижаются, особенно это заметно проявляется для температуры текучести, что обусловлено повышенной подвижностью структурных образований в области температур текучести ПВХ композиций.

На основании проведенных исследований можно сделать заключение, что термоэластопласти повышают перерабатываемость ПВХ композиций, что проявляется в снижении их эффективной вязкости и температуры текучести.

При разработке ПВХ композиций, модифицированных синтетическими каучуками для большинства смесей обнаруживается эффект малых добавок, проявляющийся в заметном изменении свойств, при небольших содержаниях каучуков [5]. Для разработки конструкционных материалов большой интерес представляют также комбинированные способы модификации ПВХ путем сочетания наполнителей с небольшим содержанием СК и ТЭП (5 - 10 масс. ч.).

Комплексные исследования многокомпонентных систем типа: ПВХ –дисперсные наполнители – полимерные добавки позволили выявить, что во всем интервале содержания органических и неорганических наполнителей при малом содержании СК и ТЭП (5 – 10 масс. ч.) наблюдается экстремальное изменение технологических и эксплуатационных характеристик. Причем наиболее заметное изменение свойств наблюдается при содержании в ПВХ композициях небольших количеств наполнителей, что обусловлено формированием межфазных и переходных слоев на границах раздела компонентов смесей. Образование граничных слоев приводит к изменению плотности упаковки и подвижности структурных образований полимерных композиций, а также возникновению ориентационных и других эффектов [6].

В качестве примера на fig. 6 представлены обобщенные данные по изменению исследованных свойств композиционных материалов на основе ПВХ.



**Fig. 6.** Характер и интервалы изменения свойств ПВХ композиций от концентрации ГЛ, ЩСЛ, ЛС, БП, АНО. Содержание СК и ТЭП - 5 и 10 масс. ч.

## ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании проведенных исследований установлены особенности модифицирующего действия различных по природе дисперсных наполнителей и полимерных добавок, как в отдельности, так и при оптимальном их сочетании. Определены закономерности изменения реологических, термомеханических и деформационно-прочностных свойств композиционных материалов в широком интервале соотношения модифицирующих добавок, температур и режимов деформирования. Выявлен эффект малых добавок, проявляющийся в заметном изменении свойств композиций, обусловленный спецификой структурно-морфологического строения ПВХ.

## REFERENCES

1. Руководство по разработке композиций на основе ПВХ. /Под ред. Ф. Гроссмана. 2-е издание. Пер. с англ. под ред. В.В. Гузеева. СПб.: Изд-во НОТ, 2009г., - 608 с.
2. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М.: Лесная промышленность, 1983г., - 200 с.
3. Низамов Р.К. Полифункциональные наполнители поливинилхлорида. Казань.: Изд-во КГТУ им. А.Н. Туполева, 2005г., - 234 с.
4. Галимова Н.Я. Композиционные материалы на основе поливинилхлорида, дисперсных наполнителей и синтетических каучуков. Научные ведомости СПбГПУ, 2009г., №4 - 2 (89). С. 34 - 38.
5. Полимерные смеси. /Под ред. Д. Пол, К. Бакнел. Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. СПб.: Изд-во НОТ, 2009г., т.2 - 521 с.
6. Гузеев В.В., Рафиков М.Н., Малинский Ю.М. Течение наполненного поливинилхлорида. Пластические массы, 1971г., № 12, С.21 - 22.

## VERTICAL-AXIAL COMPONENT WIND TURBINE WITH A HIGH COEFFICIENT USING FOR WIND ENERGY

Yersin Ch. Sh., \*Yersina A. K., Manatbev R.K., Tulepbergenov A.K. °

\*Al-Farabi, Kazakh National University, Almaty

Almaty, Kazakhstan, (Almaty, avenue Al-Farabi 71 ainakul82@mail.ru)

° Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty

Almaty, Kazakhstan, (Almaty,Aiteke bi 99 ainakul82@mail.ru)

### Abstract

The report presents the results of research and development on of promising wind units carousel type with a high ratio utilization of wind energy. This devices use a well-known invention – the wind turbine Darrieus. The rotation of the turbine is due to the action of ascensional power to aerodynamic well-streamlined symmetrical about the chordwing profiles of NASA, which are working wind turbine blades. The shaft rotation can be connected with the working blades of one of two ways: using the "swings" or the way "troposkino". Darrieus turbine has a ratio utilization of wind energy  $x_{max}=0.45$ . Despite the fact that this is a good indicator of the efficiency of the turbine working, the proposed option allows us to significantly increase the value of this coefficient. The bases methodology of this research is a method of technical and technological research and development design of prospective wind energy construction (WES).

**Key words:** wind turbine, the blade, coefficient utilization of wind energy

### 1. ВВЕДЕНИЕ

В Казахском национальном университете имени аль-Фараби в течение 15-ти лет разрабатываются перспективные ветровые агрегаты с турбиной карусельного типа. Настоящий доклад посвящен изложению результатов разработки одной из конструкции высокой удельной мощности по сравнению со всеми известными.

Техническим результатом является повышенное извлечение энергии из ветрового потока при одной и той же величине ометаемой лопастями турбины площади.

Технический результат предлагаемой ветротурбины карусельного типа достигается тем, что в отличие от известного ВЭУ Дарье [1] в башне, поддерживающей ветроустановку в вертикальном положении и с помощью подшипников центрирующей вертикальный вал вращения, установлены не 1, а 2 или даже несколько соосно расположенных валов, каждый из которых соединен с единственной рабочей лопастью с помощью маха или способом тропоскино, причем валы имеют некоторую свободу подвижности в заданных пределах, ограниченных необходимостью поддержания рабочих лопастей в строго определенным положении друг относительно друга. Например, при использовании двухлопастной турбины с двумя соосными валами их махи должны лежать на одной прямой при их круговом движении (см. напр. рис. 2).

Отличительной особенностью предлагаемого устройства является использование в конструкции принципа автономности взаимодействия с ветровым потоком каждой из рабочих

лопастей турбины, связанных только со своим валом, которые передают энергию ветра разным генераторам. Увеличение эффективного коэффициента использования энергии ветра достигается суммированием энергий вращения независимо друг от друга вращающихся валов.

В практике ветроэнергетики наибольшее распространение получили пропеллерные ветротурбины. Они хорошо освоены производством и выпускаются во многих странах. Эти ВЭУ могут быть мало- или многолопастными в зависимости от назначения ветрового агрегата. Многолопастные (больше 3 - ех лопастей) относительно тихоходны, но создают большой вращательный момент и используются для получения механической энергии (подъём, перекачка воды, мельничное хозяйство и пр.). Многолопастные (до 3-х лопастей) быстроходны и используются для получения электрической энергии.

## 2. КОНСТРУКЦИЯ И ПРИНЦИП РАБОТЫ ВЕРТИКАЛЬНО-ОСЕВОЙ СОСТАВНОЙ ВЕТРОТУРБИНЫ

В Германии изготовлена одна из оригинальных моделей ВЭУ пропеллерного типа, известная под названием «Моноптерос» («Однокрыл»), имеет одно крыло (см. рис. 1), которая передает энергию вращения горизонтальному валу, соединенному с генератором. Такое конструктивное решение подсказало конструкцию (см. рис.2), в которой каждый из коаксиально расположенных автономно работающих валов приводится во вращение за счет действия энергии ветра на единственную рабочую лопасть независимо от того Н-ротор или тропоскино.



Рисунок 1. Однолопастная

Известно, что ветротурбина Дарье с наветренной стороны (со стороны набегающего на турбину не возмущенного ветрового потока) снимает около 58% энергии ветра, с подветренной – остальные 42% [1]. Поэтому каждая, например, из трех лопастей со стороны свежего ветра снимает свою порцию его энергии. Но у турбины Дарье крутящий момент связан с парой сил, действующих на две противоположно расположенных лопастей. В нашем же случае работает одна лопасть со своим валом и электрогенератором. Поэтому возможно крутящий момент, создаваемый одной лопастью будет в 2 раза меньше, т.е. обходя наветренную сторону снимет из ветра энергию не 60%, а только 30%, но суммарно 3 вала могут извлечь до 90% энергии (что-то еще добавится и с подветренной стороны). Надо иметь ввиду, что ветротурбина Дарье при средней скорости ветра при 7 м/с имеет до 90 об/мин. Поэтому инерционная сила достаточно велика, чтобы угловая скорость при движении лопасти по кругу не «прыгала».

Ввиду того, что угловые скорости вращения соосных валов (4а, 4б) одинаковы, основную нагрузку несут подшипники (5а), расположенные между неподвижной башней (3) и внешним валом (4а) турбины. Подшипники (5б), обеспечивающие свободу подвижности валов (4а, 4б) относительно друг друга, практически «не работают». В результате, момент сил, действующий на внешний вал (4а), снижается за счет трения быстро вращающихся подшипников (5а), тогда как такой же момент сил, действующий на внутренний вал, никаких потерь не несет. Это ведет к опережению скорости вращения центрального вала (4б) и отставанию внешнего (4а). Поэтому через некоторое время рабочие лопасти обеих валов могут сомкнуться, и вращаться как одно целое. Чтобы этого не происходило достаточно простого приспособления. На рис. 2а. крупным планом показано его конструктивное решение. Центральный вал (4б) из сплошного материала имеет один или несколько пальцев (6) (см. рис. 2а.), находящихся от подшипников на некотором удалении. Пальцы установлены перпендикулярно к оси вращения валов, и их свободные концы проходят через отверстия (7), имеющиеся на внешнем вале (4а). Диаметры отверстий (7) несколько больше диаметра пальцев (6), что позволяет при крутильном движении центрального вала (4б) и неподвижном внешнем (4а) (и наоборот) пальцам свободно смещаться

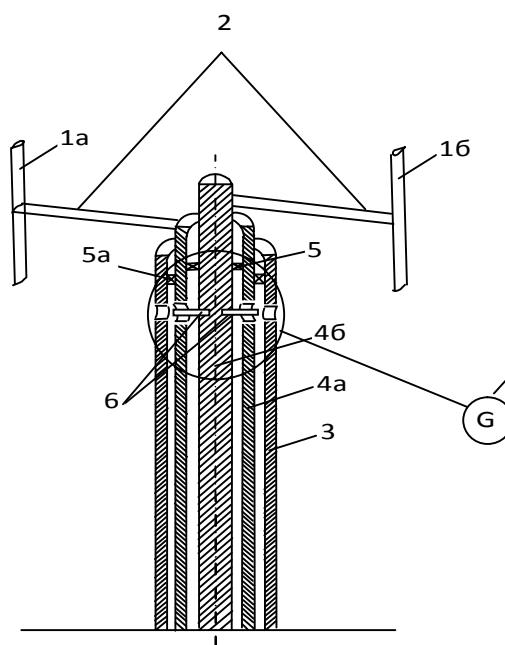


Рисунок 2.

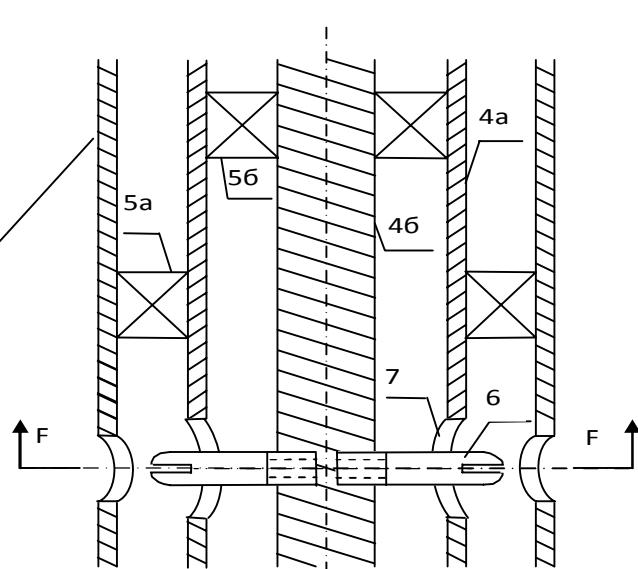


Рисунок 2а.

Конструкция двухлопастной вертикально – осевой составной ветротурбины с вертикальной осью вращения. 1а, 1б – лопасти, 2 – махи, 3- неподвижная башня, 4а - подвижный внешний вал, 4б- подвижный центральный вал, 5а – подшипник между неподвижной башней и внешним валом (4а) турбины. 5б – подшипник между внешним валом (4а) и центральным валом (4б) турбины, 6-

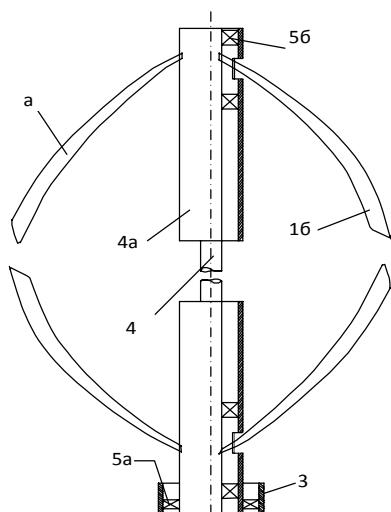
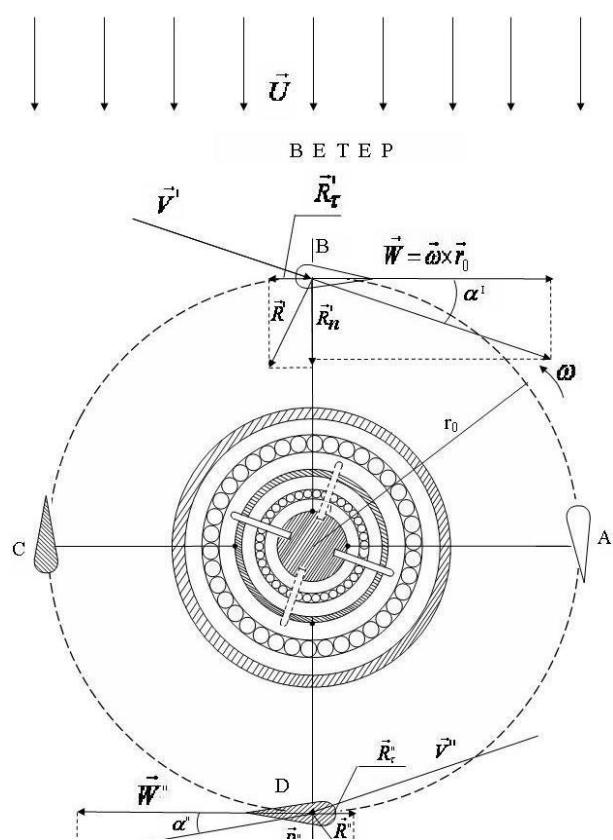


Рисунок 2б.

подветренной стороне турбины от точки С до точки А, где энергия ветра уже несколько ослаблена. В результате, первая лопасть движется более ускоренно и пальцы, прикрепленные к центральному валу (4а) и имеющие относительную свободу перемещения в пределах отверстий (7), будут прижаты к бортику этих отверстий в направлении вращения турбины, передавая



от одного бортика отверстий (7) к другому. На рис.3. по разрезу FF (рис. 2а) схематично показаны два момента, когда лопасти валов находятся в точках А и С, и их линейные скорости ( $\vec{W}$ ) и скорость ветра ( $\vec{U}$ ) коллинеарны, т.е. угол атаки  $\alpha=0$  и действие подъемной силы на крыло отсутствует. Лопасти в этот момент проходят точки А и С по инерции. По мере продвижения заштрихованной лопасти, связанной с внешним валом (4а) от точки С к точке Д, а второй (незаштрихованной), связанной с центральным валом – от точки А к точке В их вращательные моменты нарастают и в точках В и Д достигают максимальных значений. Однако, та лопасть, которая движется по дуге от А до С, проходит по наветренной стороне вращающейся турбины и снимает энергию с невозмущенного свежего ветра. Поэтому имеет несколько более высокий вращательный момент по сравнению с другой лопастью, движущейся по

частью своего вращательного момента внешнему валу (4а). Затем, они (лопасти) поменяются местами и теперь внешний вал (4а) получит преимущество, что заставит отверстия (7) прижаться своим противоположным бортиком к пальцам (6) центрального вала и увлекать его за собой. Соотношения диаметров отверстий (7) и пальцев (6) подбираются так, чтобы перемещения последних давали от их нейтрального положения отклонения не более  $\pm 5^\circ$ .

Предлагаемый вариант ВЭУ позволит уменьшить размеры ометаемой площади не снижая при этом установленной мощности ВЭУ.

Если обратится к рис.4, где приведены данные, показывающие зависимость извлекаемой энергии ветра различных ВЭУ [2], то можно заметить, что чем меньше у ветроколеса лопастей (сравните кривые 1,2,3 на рис.4), тем выше значение коэффициента

Рисунок 3.

извлечения энергии ветра  $\xi$  и кривые в зависимости  $\xi(\chi)$  смещаются в сторону возрастания степени быстроходности  $\chi$  турбины, т.е. происходит более быстрое вращение, а значит и вырабатываемая электрическим генератором энергия. Это объясняется тем, что с возрастанием количества лопастей у вращающейся турбины растет и степень загромождения на пути ветрового потока. Ветер начинает обтекать препятствие, которое возбуждает возмущения давления, распространяющихся от источника возмущения давления со скоростью звука, в том числе и навстречу ветровому потоку. Тем самым сигнализируя о наличии препятствия и величины его возмущающего сопротивления. В результате истинная (индуктивная) скорость потока, непосредственно действующая на рабочие лопасти, будут снижаться или расти в зависимости от количества лопастей и скорости вращения турбины. Замена вала вращения на 2 или даже 3 концентрично расположенных цилиндрических валов, каждый из которых имеет только одну лопасть и соединен со своим электрогенератором, т.е., если 3 концентрических вала, то такой ветровой агрегат должен иметь 3 генератора (см. рис. 5), если два вала – соответственно 2 генератора. Энергия, вырабатываемая электрогенераторами суммируется. Валы отделены друг от друга подшипниками 5 (см. рис.2 и 3).

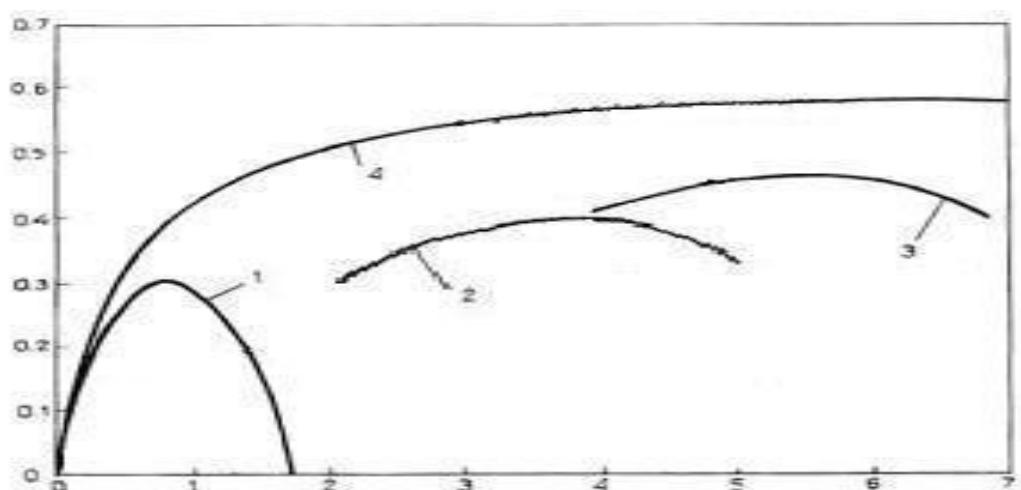


Рисунок 4. Зависимости коэффициента использования энергии ветра  $\xi$  для различных типов и конструкций ветровых турбин от степени их быстроходности  $\chi$

1 – многолопастное американское ветроколесо, 2 – трехлопастное ветроколесо, 3 – быстроходное двухлопастное ветроколесо, 4 – идеальное крыльчатое ветроколесо

По-видимому, наиболее эффективным будет двухлопастной ветровой агрегат, валы вращения которого соединены с двухконтурным электрогенератором, позволяющий вращаться и ротору и статору в разные стороны. Во-первых, такой аппарат будет компактным с одним генератором, мощность которого удвоится. Во-вторых, уменьшится загромождения на пути ветрового потока по сравнению с трехлопастным ВЭУ. Соответственно, возрастут коэффициент извлечения энергии ветра  $\xi$  и скорость вращения турбины – быстроходность. Все это приведет к экономичности машины.

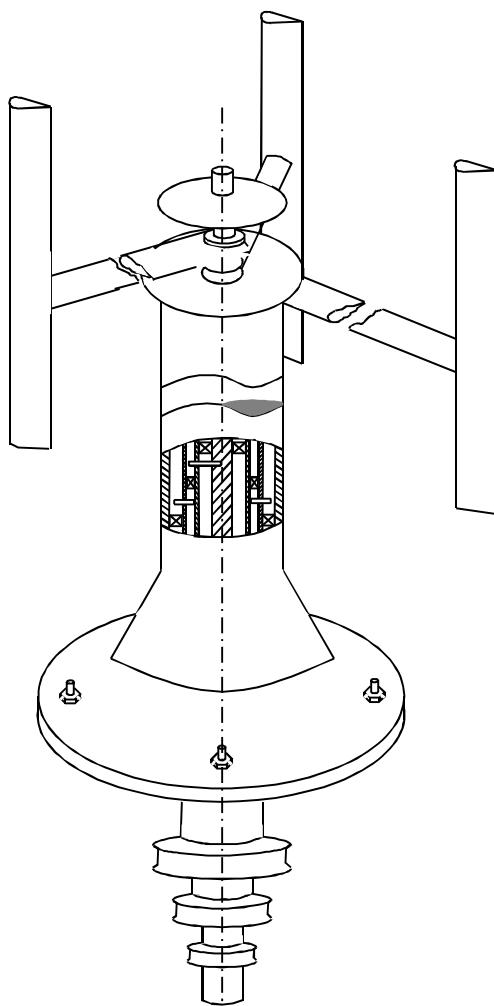


Рисунок 5. Трехлопастные вертикально-осевая составная ветротурбина.

#### Список Литературы

1. Ершина А. К., Ершин Ш. А., Жапбасбаев У. К. Основы теории ветровые турбины Дарье. - Алматы, 2001. - 104 с.
2. Безруких П.П. Использование энергии ветра. – Москва, 2008. – 196 с.

## ABOUT THE DESIGN OF NEW HEURISTIC METHODS TO RESOLVE CREATIVE PROBLEMS

Michail N. Leparov

Technical University- Sofia, 8, Kliment Ohridski Blvd., 1000 Sofia

### Abstract

*Problems, that cannot be formalized and for what no methods to solve them are known, are called heuristic problems. In most cases there are to be solved by usage of solutions of tasks which have already been made and the intelligence of the person who solves them.*

*This paper offers a way to create heuristics, whose basic idea is to combine parts of existing methods. The idea is illustrated by a unified method "Focal objects & Morphological analysis and synthesis". The method is presented by an algorithm and example.*

**Key words:** heuristics, heuristic problems, heuristic methods

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Неформализованный характер многих задач является основной предпосылкой для появления большого количества эвристических методов [1-3 и др.], т.е. методы, чьи алгоритмы не являются таковыми в строгом математическом смысле, а представляют собой набор руководящих действий. В работе [4] было предложено 19 способов создания эвристических методов. Одним из таких способов является "объединение частей существующих методов."

Целью данной работы является разработка нового метода "Фокальных объектов и морфологического анализа и синтеза" для решения эвристических задач. Этот метод является примером описанного способа создания методов. Он был разработан на основе логического анализа.

### 2. МЕТОД

**A. Основная идея:** Решения других технических объектов (ТО) может служить для решения рассматриваемого ТО.

#### Б. Алгоритм

#### "ОБЪЕДИНЕНИЕ МЕТОДОВ"

Алгоритм

1. Выбор исходных методов. Выбор может быть совершенно случайным или же при пересечении методов в некоторых аспектах.

2. Установление возможных пар методов.

3. Для каждой пары:

3.1. Находиться сущность каждого метода пары.

3.2. Характеристики второго метода используется для поддержки первого метода. Для этого алгоритм первого метода анализируется для установление этапа первого метода после которого подходящо включение соответствующую ей или всех сущностей второго метода.

При необходимости, необходимо проведене соответствующих изменении в алгоритме нового метода.

Прим. Вместо двух методов могут быть объединены три и более методов.

*Пример*

Пусть исходные методы являются из наиболее часто используемых эвристических методов: Фокальных объектов (*ФО*), морфологический анализ и синтез (*МАС*), Мозговой штурм (*МШ*) и Аналогия (*А*). Результаты применения алгоритма приведены в таблице 1.

**Таблица 1** Объединения методов " Фокальных объектов", "Морфологический анализ и синтез", "Мозговой штурм" и "Аналогия"

Выходные методы	Особенности объединенного метода
<i>ФО + ФО</i>	Объединение двух вариантов <i>ФО</i>
<i>ФО + МАС</i>	Классификация типов связей для поиска решений методом <i>ФО</i>
<i>ФО + МШ</i>	Использование <i>МШ</i> для поиска решений происходит после соединения фокуса с прилагательными из метода <i>ФО</i>
<i>ФО + А</i>	Поиск связи между прилагательными и фокусом производится путем использования различными аналогий из метода <i>А</i>
<i>МАС + ФО</i>	Получение некоторых из решений в морфологической таблице путем связывания фокуса « классификационный признак» со случайным словом и поиска решение с помощью связи.
<i>МАС + МАС</i>	Объединение двух вариантов классификаций
<i>МАС + МШ</i>	Поиск классификационных признаков и решений для морфологических таблиц ищется применением методом <i>МШ</i>
<i>МАС + А</i>	Получение некоторых из решений в морфологической таблице путем использования методом <i>МШ</i>
<i>МШ + ФО</i>	Получение <i>МШ</i> включает связывание фокуса с прилагательные при помощи метода <i>ФО</i>
<i>МШ+ МАС</i>	С целью поиска дополнительных решений идеи, высказанные при помощи методом <i>А</i> классифицируются по <i>МАС</i>
<i>МШ + МШ</i>	Объединение двух вариантов <i>МШ</i>
<i>МШ + А</i>	Осуществление разных видов аналогий при проведении <i>МШ</i>
<i>А + ФО</i>	Для облегчения получения аналогий и ассоциаций аналоги связываются со случайными или целевыми словами

<i>A + MAC</i>	<i>Классификация аналогий по различным признакам MAC с целью поиска решения</i>
<i>A + MA</i>	<i>Поиск решений МШ после выяснения аналогов</i>
<i>A + A</i>	<i>Объединение двух вариантов A</i>

*Прим. Первый метод рассмотрен в качестве основной, а второй метод только дополняет первого.*

В приведенном ниже примере рассматривается только один из методов в таблице 1, а именно MAC + FO.

#### **Метод "Сочетание методов FO-MAC"**

Алгоритм

1. \* Уточнение проблемы.
2. Выбор аналога (аналогов) \*.
3. Выделение объектов из класса \* аналогов.
4. Определение составных частей (основные функции) \* аналога.
5. Определение основных признаков классификации для каждой составной части (основных функций) \* аналога.
6. Определение существующих решений для классификационных признаков частей (основных функций) аналогов и объектов из класса \* аналога.
7. Определение фокуса – существенное (значимое) слово, характеризующее проблемы. \*\*  
Фокус является составной частью или ее классификационным признаком.
8. Определение прилагательных \*\*:
  - 8.1. Выбор случайных существительных \*\*.
  - 8.2. Определение признаков каждого существительного с помощью прилагательных \*\*.
- Прим. Прилагательные могут быть случайными.
- 8.3. Составление списка прилагательных.
- 8.4. Поиск по ассоциации или аналогии новых решений в матрице.
9. Морфологическая матрица перестраивается по отношению новых решений, с целью их размещения в соответствии с классификационными признаками.
10. При необходимости, вводятся новые признаки классификации. Поиск других решений с помощью новых признаков.
11. Сочетание решений \*.
12. Выбор комбинации, которая является решением проблемы\*.

Прим. При отсутствии удовлетворительной комбинации продолжается добавление новых прилагательных и п.8.3.

Зам. Шаги, взяты из метода «MAC» [3] отмечены "\*", а из метода «FO» [3] отмечены «\*\*».

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

*Пример*

1. Поиск нового внешнего вида или иной реализации функции или дополнительной функции шариковой ручки.

2. Традиционная шариковая ручка.

3. Объекты класса: ручка, карандаш, мел, репидограф.

4-6. (см. Табл. 2, без затененные прилагательных слов, где дана часть морфологической матрицы).

**Таблица 2 Смешанная неупорядоченная морфологическая матрица для ТО "Шариковая ручка"**

<i>Состав-ная часть</i>	<i>Класси-фикацион-ный признак</i>	<i>Решения</i>						<i>Количество</i>
		металл	пласт-масса	дерево (карандаши)	бумага (мел)	комбина-ция		
<i>Корпус</i>	материал	металл	пласт-масса	дерево (карандаши)	бумага (мел)	комбина-ция	5	
	монолит-ность	состав-ной	монолит-ный	деревянный	отсутст-вующий	цветной	2	
	цвет	белый	черный	красный	др.		4	
	форма	цилиндри-ческий	конический	призмати-ческий	“живот-ное”	плотный	5	
	длина	короткий	средний	сферический	невидимый	резервный	2	
	наличие корпуса	да	нет (мел)	двойной	горячий	могочис-ленный	2	
<i>Напол-нитель</i>	толщина	тонкий	средний	толстый	очень толстый (шариковая ручка, репидограф)	неизвест-ный	4	
	длина	очень короткий (шарико-вая ручка, репидо-граф)	короткий	средний	пестрый	шариковый	3	
	количество	1	2	3	4	др.	5	
	цвет пасты	синий	черный	красный	зеленый	др.	5	

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

	пишущий орган	шарик	цилиндр (рапидограф)	непосредственный (карандаш, мел)	зазор (ручка)	внешний	4
<b>Механизм удаления</b>	наличие	да	нет	одиничный	выравнивающий	кривой	2
	способ удаления	вращение вокруг оси x (ось наполнителя)	вращение вокруг оси у	давление по оси x	давление по оси у	комбинация	5
	движение наполнителя	вращение	линейное перемещение	комбинация	упругий	горизонтальный	3
<b>Крышка</b>	материал	металл	пласт-масса	комбинация	завернутая	смешанная	3
	одинаковость с материалом корпуса	да	нет	баллонная	открытая	сломанная	2
	форма	цилиндрическая	коническая	призматическая	"животное"	комбинация	5
	цвет	белый	черный	красный	комбинация	верхняя	4
	одинаковость с цветом корпуса	да	нет	коноплянная	снежная	скрытая	2
	наличие крышки	да	нет (мел)	открыта	двойная	тежелая	2
	наличие „щипцов”	да	нет	освещающаяся	магнитная	пластиковая	2
<b>Связь корпуса с крышкой</b>	способ	резьба	посадка	склеивание	клепки	пожарная	4
<b>Другие аксессуары</b>	вид	зажигалка	калькулятор	электронная игра	"картина"	без аксессуаров	5

8.1-8-3. Пусть список случайных прилагательных слов содержит:

Деревянный, отсутствующий, цветной, плотный, сферический, невидимый, резервный, белый, двойной, горячий, многочисленный, неизвестный, пестрый, шариковый, внешний, одиничный,

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

выравнивающий, кривой, упругий, горизонтальный, завернутый, смешанный, баллонный, открытый, сломанный, верхний, коноплянный, снежный, скрытый, открытый, двойной, тяжелый, освещивающий, магнитный, пластиковый, пожарный.

Слова из списка последовательно расположены в таблице 2 (затененные прилагательные). 8.4. Одна из возможных интерпретаций отношения между прилагательными и фокусом дана ниже:

**Деревянный корпус** (материал дерево, например, часть ветви дерева или прессованная бумага);

**Отсутствующий корпус** (корпуса нет; шариковая ручка представляет наполнитель, который может быть согнуть и затолкать в отверстие в задней части, тем самым уменьшая его длину и с устранением крышки и корпуса);

**Цветный корпус** (корпус состоит из нескольких частей с различными цветами);

**Плотный корпус** (сечением наполнителя является пустым пространством внутри корпуса);

**Сферический корпус** (корпус состоит из касающихся сфер, прижатых друг к другу);

**Невидимый корпус** (наполнитель толще корпуса и разработан с эстетической точки зрения);

**Резервный корпус** (в корпуса шариковой ручке вставлены несколько запасных наполнителей);

**Белый корпус** (в нижней части шариковая ручка обладает лампочкой с батарейным питанием; при писании по ночам она освещает место писания);

**Двойной корпус** (ручки из двух склеенных корпусов вместе с двумя наполнителями);

**Горячий корпус** (в ручку встроены пульт дистанционного управления, для включения электрической бытовой техники);

**Многочисленный корпус** (ручка состоит из множества корпусов меньшего диаметра, в каждом из которых находится резервный наполнитель; корпусы расположенные по кругу формируют основной корпус ручки);

**Неизвестный наполнитель** (ручка не обладает наполнителями, а корпус выполняет функцию наполнителя);

**Пестрый наполнитель** (используется случайное и красочное сочетания цветов);

**Шариковый наполнитель** (наполнитель содержит второй шарик, который разложен над шариком для написания и исполняет роль подшипника);

**Внешний наполнитель** (часть эстетически оформленного наполнителя находится вне корпуса);

**Одиничный механизм удаления** (при наличии двух наполнителей, один из них выводится);

**Выравнивающий механизм удаления** (удаление производится вытягиванием наполнителя из корпуса);

**Кривой механизм удаления** (движение удаления совершается по кривой);

**Упругий механизм удаления** (при подвешивании ручки на карман активируется пружина, при помощи которой наполнитель возвращается в исходное положение);

**Горизонтальный механизм удаления** (после написания при нажатии пальцами на нижнюю часть корпуса в направлении, перпендикулярном к его оси, пружина освобождается, возвращая наполнитель в исходное положение);

**Завернутая крышка** (материал дерево или пропитанный спиральный шнур);

**Смешанная крышка** (часть материала крышки идентичен с материалом корпуса, а другая его часть,- с другим материалом);

**Баллонная крышки** (верхняя часть шариковой ручки имеет сферическую форму, которой наполнена химикалием);

**Открытая крышка** (крышка обладает продольными отверстиями через которые виден корпус, чий цвет не совпадает с цветом крышки);

**Сломанная крышка** (наполнитель может "утонуть" в корпусе и следовательно, не нуждается в крышке);

**Верхняя крышка** (крышка находится на верхней части ручки- ее движение втягивает наполнитель в корпус);

**Коноплянная крышка** (крепление ручки в одежде производится шнуром, который крепится к доступной кнопке на одежде);

**Снежная крышка** (крышка сферической или цилиндрической формы; при движение ручки возникают "снежинки");

**Скрытая крышка** (при натяжении наполнителя пишущая часть ручки «прячется» в корпус);

**Открытая крышка** (корпус состоит из двух крышек с боковыми отверстиями, через которые проходит длинный наполнитель, так что наполнитель оборачивается вокруг крышки и обеспечивает жесткость корпуса);

**Двойная крышка** (корпус состоит из двух крышек, в которых расположены примерно 20 наполнителей);

**Тяжелая крышка** (ручка с дополнительным грузом для уменьшения усилий давление на нее; дополнительный груз может реализовать дополнительную функцию ТО или не реализовать такую);

**Освещдающая крышка** (в химикале имеются частицы люминофора, которые излучают свет; вариант- ручка имеет такое покрытие);

**Магнитная крышка** (крышка крепится к корпусу с помощью маленьких магнитов);

**Пластиковая крышка** (пластиковая крышка может принимать любую форму);

**Пожарное связывание корпуса крышкой** (крышка связана с корпусом с помощью байонета);

9.10. Результаты представлены в таблице 3.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

*Таблица 3 Смешанная упорядоченная морфологическая матрица для ТО "Шариковая ручка"*

<i>Составная часть</i>	<i>Классификационный признак</i>	<i>Решения</i>					
<i>Корпус</i>	материал	металл	пласт-масса	дерево (карандаш)	бумага (мел)	комбинация	деревянный*
	монолитность	составной	монолитный				
	цвет	белый	черный	красный	др.	цветной*	
	форма	цилиндрический	конический	призматический	"животное"	сферический	
	длина	короткий	средний				
	наличие корпуса	да	нет (мел)				
	отсутствующий корпус*	отсутствующий*	плотный*				
	количества*	одинарный	двойной*	многочисленный*			
<i>Наполнитель</i>	толщина	тонкий	средний	толстый	очень толстый (шариковая ручка, репидограф)		
	длина	очень короткий (шариковая ручка, репидограф)	короткий	средний			
	количества	1	2	3	4	др.	несколько*
	цвет пасты	синий	черный	красный	зеленый	др.	
	пишущий орган	шарик	цилиндр (репидограф)	непосредственный	зазор (ручка)	шариковый*	

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

			<i>граф</i>	(карандаш, мел)			
вид наполни-теля*	рабочий *		<i>резервный*</i>				
наличие*	да		<i>неизвест-ный*</i>				
располо-жение*	внутри корпуса*		<i>снаружи корпуса*</i>	<i>внешний*</i>			
удаление	нет*		<i>одним*</i>	<i>да*</i>			
<b>Меха- низм удале- ния</b>	<b>наличие</b>	<b>да</b>	<b>нет</b>				
	способ удаления	враще- нием вокруг оси х (ось напол- нителя)	вращением вокруг оси у	давлением по оси x	давлением по оси у	комбина- ция	тяну- тый*
	движе- ние наполни- теля	враще- ние	линейное перемеще- ние	комбина-ция			крико- линей- ное*
	наличие пружи- ны*	нет*	упругий*	горизон- тальный*			
<b>Крыши- ка</b>	<b>матери- ал</b>	<b>металл</b>	<b>пласт-масса</b>	<b>комбина-ция</b>	<b>завернутая</b>		
	одинако- вость с мате- риалом корпуса	да	нет				сме- шанная *
	форма	цилин- дричес- кая	коническая	призмати- ческая	“живот- ное”	комбина- ция	баллон- ная*
	цвет	белый	черный	красный	комбина-ция		
	одинако- вость с цветом корпуса	да	нет				
	атрак- тиче- ность*	нет*	снежная*	открытая*	вдвое*	осве- щающая*	

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

	наличие крышки	да	нет (мел)	скрытая*		тежелая	сломанная*
	наличие „щипцов”	да	нет				коноплянная*
	наличие отверстия*	нет*	открытая*				
	расположение*	в нижней части*	верхная*				
	твердость*	упругая*	пластическая*	комбинация*			
<b>Связь корпуса с крышкой</b>	способ	резьба	посадка	склеивание	клепка	пожарное	магнитная*
<b>Другие аксессуары</b>	вид	зажигалка	калькулятор	электронная игра	“картина”	без аксессуаров	белый
<b>Другие аксессуары (прод.) *</b>	горячий						

\*дополнительный классификационный признак или перемещенное прилагательное

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод "" Фокальных объектов и морфологического анализа и синтеза" для решения творческих задач. Он представлен эвристическим алгоритмом и иллюстрируется примером. Метод может быть использован в инженерного творчества.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Йонев М. Методи за техническо творчество, С., Техника, 1986.
2. Техническое творчество: теория, методология, практика, энцикл. словарь- справочник, под ред. А.И Половинкина и В.В.Попова, М., Научно- произв. объединение, Информ- система”, 1995.
3. Лепаров М., М. Вичева, М. Георгиев Основи на инженерното проектиране, С. Софтрейд, 2008.
4. Лепаров М. Относно проектирането на евристични методи, научна конф. “Основи и технически средства за конструиране”, С., ТУ - София, 2010.

## SOME WAYS TO DESIGN HEURISTIC METHODS

Michail N. Leparov

Technical University- Sofia, 8, Kliment Ohridski Blvd., 1000 Sofia

### Abstract

*Heuristic methods are a set of guiding steps to help the resolution of creative tasks. Some possible ways to create heuristic methods by which creative task can be solved are presented in the current work. Using these ways heuristic methods are designed and examples of the application of the methods are offered.*

**Key words:** heuristics, heuristic problems, heuristic methods

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Эвристическими задачами называются задачи, которые невозможно формализовать из-за незнания методов их решения. Они решаются обыкновено по аналогии с другими уже решенными задачами благодаря опыту и интеллекту решающего человека. Есть однако много методов, с помощью которых можно помочь в решении эвристических задач.

Целью данной работы является формулирование новых путей для создания эвристических методов, при помощи которых могут быть решены творческие задачи. Через путь в работе проектирований эвристических методов и даны примеры применения методов. Пути и методы получены в результате использования логического анализа и синтеза.

### 2. МЕТОДЫ

Некоторыми возможными способами создания эвристических методов являются:

- использование метода "аналогии";
- использование существующих эвристических методов для изменения других существующих эвристических методов и
- др.

Ниже приведены некоторые предлагаемые методы, полученные этими способами. По аналогии с этими методами могут быть разработаны и другие подобные им.

#### A. Использование метода “Аналогии”

Для создания новых методов возможно использование аналогии, то есть создания эвристических методов по аналогии с другими, не эвристическими или эвристическими методами. С этой целью следует проанализировать методы, используемые в различных областях человеческого знания, начиная с фундаментальных наук (физики, химии, математике, биологии, социологии).

Так например, математическая аппроксимация может быть преобразована в метод, в котором задача сводится к простой, последняя к более простым и так далее. Процесс упрощения продолжается, пока находится проблема, решение которой известно. "Аналогия" является

наиболее распространенным методом в любой человеческой деятельности, и поэтому заслуживает особого внимания.

#### A.1. Создание метода контрольных вопросов

Есть много методов, под названием "Контрольные вопросы", представляющие собой неупорядоченный набор рекомендаций, которые отражают положительный обобщенный опыт их создателей. Такими методами являются "Метод контрольных вопросов" А. Осборна, Д. Джонса, Д. Пирсона, Х. Була, Т. Ейлуарта, Е. Метчита, Грегория и другие [1]. Ниже будет рассмотрен способ создания метода контрольных вопросов.

##### A1.1. Посредством метода «Создание эвристических приемов»

Эвристический прием означает короткое правило или указание решения эвристической задачи.

###### Алгоритм 1

1. Выбор оригинальных или по крайней мере, хороших идей- прочитанные в газете или журнале, услышанные по телевидению, увиденные в реальных технических объектах(ТО) и т.д.

2. Определение сущности идеи.

2.1. Представление суть идеи в ее конкретном виде.

2.2. Формулировка сущности в более общем плане. Одна из возможностей этого является представление каждого конкретного слова в формулировка п.2.1 более общим термином. Составляются различные формулировки.

2.3. Если это возможно, суть представляется в более общем плане.

Любое описание в п.2.1-2.3 является эвристическим приемом.

3. Составление списка эвристических приемов. Этот список, представленный в повествовательной или в императивне форме, является методом контрольных вопросов. В этом случае его можно назвать методом " Эвристические приемы ". Применение метода может быть осуществлено:

###### Алгоритм 2

1. Определение проблемы.

2. Для каждого эвристического приема метода:

По предписания приема подходить к решению проблема. Если необходимо, провести соответствующие изменения в исходном объекте.

###### Пример

(алгоритм 1)

1. Пусть оригинальными (хорошими) идеями будут:

(кровать) водяная кровать;

(шкаф) шкафу, которого двери сверху и он может выполнять роль ящика;

(гардероб) гардероб, при открытии двери которого внутри загорается лампа;

(вешалка) вешалка, на корпусе которой закреплены магниты, привлекающие к себе металлические пластины, специально поставлены в одежду;

(стол) стол, под крышкой которого расположена аквариум;

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

(чемодан) чемодан, состоящий из двух правильных цилиндов, вложенные друг в друга, так что их основания лежат в одной плоскости и образуют концентрические кольца, цилиндр с меньшим диаметром является разделителем чемодана;

(гладильная доска), доска с встроенным динамиком, который может быть использован для приветственной речи; на одном конце доски можно иметь встроенный цифровой экран, который отображает информацию о дате, времени, температуре окружающей среды и т.д..

(лодка) лодка представляет прозрачную сферу, переходящую в воде бассейна; используются для развлечений;

(пляжный матрас) на матрасе изображена игра, например шашки и т.п.; использование природных объектов, находящихся на пляже (ракушки, камни и т.д.) должно быть достаточным для реализации игры на матрасе;

(качели) качели закреплена на окне 20<sup>о</sup> этажа; вначале качается в комнату, затем вне комнату;

2.1-2.3. (кровать) - сущность: - использование "пластических" свойств воды;

- использование свойств флюида;

(шкаф) - сущность: - изменение пространственного положения ТО для того, чтобы получить новую главную функцию;

- изменение пространственного положения ТО;

(гардероб) - сущность: - использование электрической лампочки для сигнализации о работе объекта;

- когда объект начинает работать появляется сигнал об этом;

- когда объект начинает работать появляется информацию об этом;

(вешалка) - сущность: - использование свойств магнитного поля;

- есть много способов для осуществления разъемных и неразъемных соединений;

- есть много способов для осуществления связи;

(стол) - сущность: - включение аквариум в объект;

- использование другого функционирующего объекта как части рассматриваемого объекта;

(чемодан) - определение: - использование одинаковых цилиндов для выполнения объекта;

- применение одинаковых пространственных форм для выполнения объекта;

(гладильная доска) - сущность: - встроенный динамик и экран в ТО;

- наличие «общения» между ТО и человека;

(лодка) - сущность: - включения сферической формы в ТО;

- включение формы, весьма далекой от исходной;

(пляжный матрас) - сущность: - использование поверхности объекта для игры;

- использование исходного объекта в составе другого объекта, например. игры;

(качели) – суть: - действие объекта в комнате и за ее пределами;

- действие объекта последовательно в двух средах;

3.

- использование "пластических" свойств воды;
- использование свойств флюида;
- изменение пространственного положения ТО для того, чтобы получить новую главную функцию;
- изменение пространственного положения ТО;
- использование электрической лампы для сигнализации о работе объекта;
- когда объект начинает работать появляется сигнал об этом;
- когда объект начинает работать появляется информацию об этом;
- использование свойств магнитного поля;
- есть много способов для осуществления разъемных и неразъемных соединений;
- есть много способов для осуществления связи;
- включение аквариум в объекте;
- использование другого функционирующего объекта как части из рассматриваемого объекта;
- использоваие одинаковых цилиндров для выполнения объекта
- применение одинаковых пространственных форм для выполнения объекта;
- встроенные динамики экран в ТО;
- наличие «общения» между ТО и человека;
- включение сферической формы в ТО;
- включение формы, весьма далеких от исходной;
- использование исходного объекта в составе другого объекта, например, игры;
- действие объекта в комнате и за ее пределами;
- действие объекта последовательно в двух средах;

(алгоритм 2)

1. Поиск нового внешнего вида или иной реализации функции или реализации дополнительной функции ТО «стул».

2. Некоторые возможные решения:

(кровать) - сиденьем стула является "водяная кровать";

(шкаф) - стул при повороте его с ног на голову и добавлением чехла превращается в корзину;  
(гардероб) - после того, как человек сядет в кресле выдаётся аромат;

(вешалка) – маленькие магниты, расположенные в различных местах стула, например, в подлокотнике, позволяющие крепления различных объектов (цветочные вазы, пепельницы, подсвечник, и т.д.).

(стол) - часть стула может быть оформлена как аквариум;

(чемодан) - стул формируется при помощи нескольких цилиндров;

*(гладильная доска) - добро пожаловать, говорит стул после того, как кто-то сядет в ним, и выражает сожаление когда человек начинает вставать;*

*(лодка) – стул имеет сферическую форму, внутри которую вырезано место, используемое, чтобы для сидение; стул используется в ветреную погоду, как выступающие сферические стороны части будут служить для защиты;*

*(пляжный матрас) - на сиденье или нижней части стула изображена какую-то игра;*

## **A.2. Метод „Случайные аналогий”**

Алгоритм

1. Уточнение проблемы.

2. Существительное:

2.1. Случайный или систематический выбор названия ТО. Составляется список названий.

2.2. Для каждого существительного-ТО:

2.2.1. Описывание характерных признаков (основные компоненты, функционирование, основные функции, существенные факты, не включенные в предыдущие признаки).

2.2.2. Для каждого признака по аналогии ищется решение проблемы пункта 1.

2.2.3. Составление классификации существительных на базе в различных признаках. Для этой цели можно использовать и многоглазые слова.

Прим. Не обязательно что бы классификация была полной- достаточно найти несколько ее элементов, которые являются базой для поисков решений проблемы. В случае отсутствия удовлетворительного решения, расширяется классификация или расширить список существительных (п. 2).

2.2.4. В каждом из признаков, по аналогии ищется решение проблемы пункта 1.

2.3. Каждое наименование представляется в виде прилагательного. Составляется список соответствующих прилагательных.

2.4. Составляются комбинации из прилагательных из п. 2.3, и словом «аналогия». Прим. В некоторых случаях более благозвучным является сочетание слова "аналогии" и существительным из п.2.1 с подходящим предлогом между ними.

2.5. Для каждой комбинации из п.2.4:

Ищется решение проблемы из п.1 с учетом признаков соответствующего существительного из п.2.2.1 и его классификация из п.2.2.3.

*Пример*

*Рассматриваемым ТО является "стол".*

*1. Поиск нового внешнего вида стола, реализации ее дополнительной функции или иной реализации ее функции.*

*2.1. Окно, путь, трактор.*

*2.2.1, 2.2.2. Некоторые характерные признаки и некоторые возможные решения, получены путем использования признаков, приведенных ниже.*

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

*(окно)*

- Компоненты: рамка, стекло, шарнир- крышка стола из стекла и с возможностью поворота относительно шарнира к ножкам стола открывая таким образом доступ ко второй ниже расположенной крышки стола;

- Стекло окружено рамкой- в конце стола небольшая рамка, которая ограничивает объекты на нем;

*(путь)*

- Компоненты: щебень, песок, асфальт, канавка- в конце стола имеется «канавка», в которую стекается вода;

- путь изгибается в зависимости от конкретного места- стол включает крышку, которая режется в соответствии с существующим местом в комнате;

*(трактор)*

- Составные части: двигатель, шины, сменное оборудование (грабли, плуг, сеялка, кран и т.д.).

- стол со съемной крышкой;

- задние колеса более большие, чем передние- две ноги стола с большим сечением, а две другие- с меньшим сечением;

2.2.3, 2.2.4. Некоторые виды ТО (первые 5) взяты из [2] и некоторые возможные решения приведены ниже.

*(окно)*

- арочное окно- стол в виде дуги;

- вентиляционное отверстие- в середине стола размещен небольшой фонтан;

- окно фонари- крышка стола из стекло, под ней имеется источник света;

- ветровое стекло- стол состоит из двух крышек, расположены на некотором расстоянии друг под другом, доступ к нижней поверхности осуществляется в стекле- окне;

- воздухозаборник- в столу имеется отверстие, через которое проходят различные ароматы;

*(путь)*

- бесшовный путь, путь без фуг- крышка стола может вращаться, так что посуда может достичь того, кто ест;

- боковой путь (колея) - стулья расположены около стола так, что пассажиры располагаются боком к столу;

- внутренний путь- на стола есть путь, который используется маленьким поездом, который движется между плитами; стол предназначен для детей;

- водный путь- стол является аквариумом со стеклянной крышкой;

- воздушный путь, воздушная линия- под столом устанавливаются вентиляторы, которые направляют освежающий воздух к сидящие люди; регулирование воздуха такое же, как в самолетах и автобусах;

*(трактор)*

- трактор-тягач- стол движется по рельсам, так что пассажиры могут наслаждаться сменой панорамы;

- трактора- внедорожник- стол предназначен для моря; представляет собой "пляжный матрас"; стулья являются частями стола;

- военный трактор- крышка сделана из зеркала;

- гусеничный трактор- цепями контролируется высота и наклон зонтика над столом;  
2.3. Оконное, дорожный, тракторный.

2.4. "Оконная аналогия" (аналогия через окно)

"Дорожная аналогия" (аналогия через дороги)

"Тракторная аналогия" (аналогия через трактора).

2.5. Некоторые решения:

("Оконная аналогия") – крышка стола из стекла; он открывается как окно, таким образом, стол может быть удлинен;

("Дорожная аналогия") - крышка стола изогнута, как дорога;

("Тракторная аналогия") - стол сверху закрыт как "отдельная комната".

**Б. Использование существующих эвристических методов для изменения других существующих эвристических методов**

#### **Б.1. По методу "Фокальные объекты" для изменения метода "Аналогии"**

Получение разных видов аналогий по методу "Аналогии" посредством метода "Фокальные объекты" может быть сделано с помощью алгоритма приведенного ниже. Это достигается с помощью алгоритма метода "Фокальные объекты" с фокусом «аналогия» и добавлен пункта для "расшифровки" полученных конкретных фраз.

#### **Алгоритм**

1. Выбор случайных существительных.

2. Определение признаков каждого существительного с помощью прилагательных. Прим. Этот способ поиска различных прилагательных может быть заменен систематическим или случайным поиском прилагательных с помощью логического анализа, использования литературных словарей, книги, газеты, журналы и др.

3. Для каждого прилагательного из пункта 2:

3.1. Подключить со словом "аналогия". При необходимости изменяется род прилагательного.

3.2. "Расшифровка" полученной фразы. Для этого:

- прилагательное представляется в виде существительного или

- поиск обобщающего слова для прилагательного и его представление как соответствующего существительного или

- поиск существительного, которое сочетается с прилагательным.

#### **Пример**

1. Человек, пистолет, море, одеяло, кран.

2. Человек- радостный, мобильный, толстый

Пистолет- водный, сломанной, воздушный

Море- теплое, волнистое, голубое

Одеяло- складное, шерстяное, мягкое

Кран- перевернутый, грязный, большой

3. радостная аналогия (эмоциональная аналогия)- аналогия связанная с эмоциями;

мобильная аналогия- аналогия, связанная с движением;

толстая аналогия- аналогия, связанная с весом человека;

водная аналогия- аналогия, связанная с водой;

сломанная аналогия- (ремонтная аналогия) аналогия, связанная с ремонтом;

воздушная аналогия- аналогия, связанная воздуха;

теплая аналогия- (температурная аналогия) аналогия связанный с температурой;

волнистая аналогия- аналогия, связанная с волнистый энергии;

голубая аналогия- (цветная аналогия) аналогия, связанная с цветом;

складная аналогия- аналогия, связанная с деформацией;

шерстяная аналогия- (материальная аналогия) аналогия, связанная со соответствующим материалом;

мягкая аналогия- аналогия, связанная с твердостью;

перевернутая аналогия- аналогия, связанная со вращением;

грязная аналогия- аналогия, связанная с гигиеной;

большая аналогия-(размерная аналогия) аналогия, связанная с размерами.

Любая аналогия может быть использована для поиска решения существующей проблемы. Для этой цели нужно выявить элементы существительного, формирования аналогии, а так же типа и свойств элементов и связей между ними.

### 3. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложены следующие способы создания эвристических методов и созданы через них методах для решения творческих задач: использованием метода "Аналогии" для: создания метод контрольных вопросов посредством метода «Создание эвристических приемов» и метода "Случайных аналогий"; использование существующих эвристических методов для изменения других существующих эвристических методов по методу "Фокальные объекты", чтобы изменить метод "Аналогии". Методы представлены в форме эвристического алгоритма и иллюстрируются примерами. Они могут быть использованы в инженерного творчества.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Орлоев Н.А. Методологически основи на конструирането. Правила и принципи, Русе, ВТУ „Ангел Кънчев”, 1985.
2. Руско-български политехнически речник, съст. Гусев Н.П. и др., С, Техника, 1976.

## WORKING OUT OF THE HI-TECH SPLIT UP-SORTING EQUIPMENT

Nurgali T. Surashov

Kazakh National Technical University named after K.I. Satpaev  
050013 Satpaev st. 22, Almaty, Republic of Kazakhstan

### Abstract

*In article looking new perspective split up-sorting the equipment, allowing to process nonmetallic building breeds with application of flexible technological process and with maintenance of high technologies, energy to keep and metal consumption. Are developed two-chamber and cones crushers with rotate-clown movement of an internal mobile cheek. New designs of five variants vibrating spiral roar are simultaneously resulted, allowing with high efficiency to sort cube a kind, non-standard lamellar, lamellar, needle forms of nonmetallic breeds.*

**Key words:** *the split up-sorting equipment, crushing, crushing, cheeks a crusher, a roar, a vibrating spiral roar.*

## РАЗРАБОТКА ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧНОГО ДРОБИЛЬНО-СОРТИРОВОЧНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

В последние десятилетия в Республике Казахстан бурными темпами развиваются многие области промышленности, в том числе строительство железных дорог, автомобильных магистралей и метрополитенов, возведение целых городов и т.д., для чего требуется огромное количество качественных, сортированных по фракциям нерудных строительных материалов, в частности – каменного щебня. Для приготовления бетона и асфальта разных марок, формирования железных и автомобильных дорог нужен каменный щебень разных сортов и разных фракций [1,2].

В настоящее время существующие в эксплуатации дробильно-сортировочные комплексы оборудования в Казахстане не удовлетворяют требованиям формированных темпов роста производства, а именно:

- низкая производительность при больших энергозатратах (нерентабельность);
- невысокая технологичность комплекса, т.к. не использованы новые достижения науки и техники, как в процессе дробления, так и при грохочении дробленого материала по фракциям;
- отсутствие универсальности дробильно-сортировочного оборудования при гибких производственных процессах (невозможность получения на одном оборудовании разных фракций щебня);
- низкое качество дробления и грохочения нерудных строительных материалов, т.е. невозможность эффективного отделения от основной фракции кубовидной формы щебня некачественной пластинчатой, игольчатой и лещадной формы продукции дробления и очищение его от глинистых грязных примесей;
- большая металлоемкость оборудования.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

В связи с этим нами была разработана новая энергосберегающая технология и дробильно-сортировочное оборудование, позволяющие получить высокоэффективную научно обоснованную технологию получения продуктов дробления и, соответственно, сконструировано новое перспективное энергосберегающее сортировочное оборудование, в результате которого получаются одновременно несколько фракций кубовидного прочного очищенного щебня от включений нестандартной формы и грязи [3].

В дробильно-сортировочном комплексе дробилка и грохот являются основным технологическим оборудованием и в зависимости от характеристики подвергаемых дроблению материалов (природных камней) рабочий процесс осуществляется в соответствии с конструктивными типами их исполнения и процессом измельчения. Например, для переработки крупных высокопрочных и высокоабразивных нерудных пород наиболее эффективными являются дробилки с простым движением щеки, а для пород средней кусковатости применимы щековые дробилки со сложным движением подвижной щеки и их конструктивные варианты: двухкамерные щековые дробилки; дробилки у которых опоры неподвижной дробящей плиты расположены не непосредственно на стенке станины, а перенесены на промежуточную плиту различной толщины, что позволяет при изменении размера щели сохранить угол захвата и тем самым обеспечить оптимальные условия для процесса дробления; щековые дробилки с различными предохранительными распорными устройствами, позволяющие предохранять от перегрузок и поломок детали и узлы этого дробильного оборудования.

Разработанная нами двухкамерная щековая дробилка состоит из двух камер дробления, каждая из которых имеет неподвижную и подвижную щеки, причем подвижные щеки камер приводятся в движение от одного эксцентрикового вала и работают в противофазе. Предлагается также более совершенная конструкция конусной дробилки, которая имеет внутреннюю конусную неподвижную полость (круглую щеку), а во внутреннюю часть установлены эксцентрично вращающиеся с помощью планетарной передачи конусные щеки, позволяющие эффективно измельчать среднюю фракцию нерудных материалов.

В данной статье подробно рассмотрены также некоторые конструктивные варианты вибрационных спиральных грохотов, на которые авторами получено 5 инновационных патентов Республики Казахстан [4,5,6].

В области разделения сыпучих материалов по классам крупности актуальным является повышение эффективности процесса сортировки каменных материалов, а также влажных нерудных пород с наличием илистых и глинистых частиц. Как известно из практики, основной проблемой классификации мелкодисперсных сред является низкая сортирующая способность грохотов – забивание поверхности грохочения. Практика также показывает, что при подаче на грохот сыпучего материала наиболее загруженной является начальная часть сортирующей поверхности. Практически около 30% просеивающей поверхности сит используется не полностью. Вследствие этого происходит нерациональный износ поверхности грохочения. В настоящее время имеются конструктивные решения, повышающие сортирующую способность грохота, но в общем случае они малоэффективны. Один из перспективных путей решения этой проблемы - использование процесса грохочения со сложным возбуждением материала. Авторами были разработаны и запатентованы конструкции новых спиральных вибрационных грохотов.

Данные конструкции грохотов позволяют качественно классифицировать твердые каменные материалы с влажностью более 5%, а также породы содержащие зерна лещадной, пластинчатой и игольчатой формы инновационный патент Республика Казахстан №23420.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Новизна конструкции предлагаемого аппарата заключается в том, что в грохоте, включающем загрузочное приспособление, спиральный барабан, установленный с возможностью вращения в опорах, привод вращения барабана, отводные лотки, опору, выполненную в виде принудительно вращаемых и эксцентрично установленных катков с приводом, при этом эксцентрики катков в каждой опоре и в смежных опорах развернуты друг относительно друга, катки установлены на приводных валах с возможностью осевого перемещения.

Такая конструкция позволяет значительно повысить производительность процесса сортировки сыпучих материалов, поскольку за счет эксцентрикового вращения и дополнительного осевого перемещения катков, спиральный барабан получает ударно-вибрационное, волновое движение. Это, в свою очередь, приводит к сложному возбуждению каменного щебня, увеличивающему скорость прохождения мелких фракций сквозь зазоры винтовой пружины, а также очистку просеивающей поверхности грохочения во время работы грохота.

На рисунке 1 изображена схема грохота со спиральным барабаном. На рисунке 2 изображена схема установки опорных катков.

Грохот содержит цилиндрическую винтовую пружину 1, используемую как спиральный барабан, которая закреплена на стойках 2 и 3, жестко соединенных с приводным валом 4, установленным в подшипниковые опоры 5 и 6 и соединенным через шкив 7 и ременную передачу 8 с электродвигателем 9. Спиральный барабан опирается на катки 10, эксцентрично установленные на валах 11. Грохот содержит также загрузочное приспособление 12 и отводные лотки 13 и 14.

Грохот работает следующим образом. Исходный, сыпучий каменный материал подается в загрузочное приспособление 12, откуда попадает на внутреннюю поверхность цилиндрической винтовой пружины 1 через выпускное отверстие стойки 3. При вращении винтовой пружины электродвигателем 9 через ременную передачу (шкив 7, ремень 8) и приводной вал 4, закрепленный в подшипниковых опорах 5 и 6, с установленными на нем стойками 2 и 3. Так как грохот установлен с небольшим наклоном к горизонтальной плоскости в сторону отводного лотка 14, каменный материал движется относительно цилиндрической винтовой пружины в сторону отводного лотка 14. Интенсивность прохождения каменного материала значительно повышается при периодическом подъеме цилиндрической винтовой пружины с эксцентрично установленными на валах 11 катками 10, приводимыми в равномерное вращение через передаточный механизм 15. Подъем винтовой пружины происходит волнообразно за счет возможности осевого перемещения катков 10. При осевом перемещении катков 10 по ходу течения каменного материала создается волна деформации, перемещающая крупные фракции материала в сторону отводного лотка 14. При осевом перемещении катков 10 в направлении, противоположном ходу течения каменного материала, создается волна деформации, очищающая его просеивающую поверхность от частиц, забивающих межвитковые зазоры винтовой пружины 1.

Передаточный механизм 15 работает следующим образом (рисунок 3). Вращательное движение приводного вала 4 через зубчатое зацепление шестерни 16 и колеса 17 передается на вал 11 (рисунок 4). Равномерно-постоянное вращение валов 11 обеспечивается за счет зубчатого зацепления 17 и 17'. Вращательное движение приводного вала 4 через коническую и кривошипно-ползунную передачу 18 преобразуется во вращательно-поступательное движение валов 11.

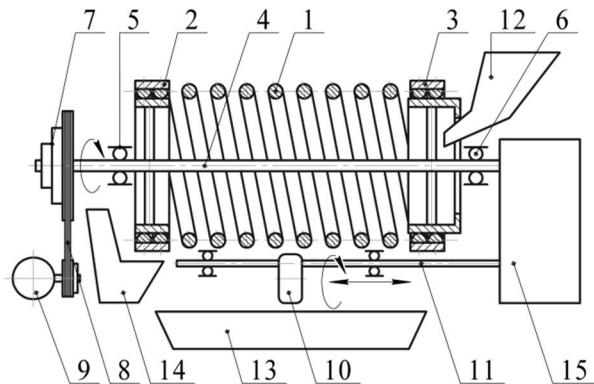


Рис.1 - Схема грохота со спиральным барабаном

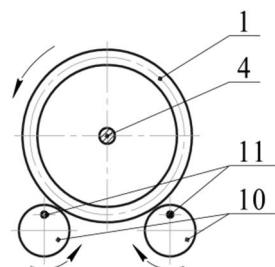


Рис.2 - Схема установки опорных кулачков

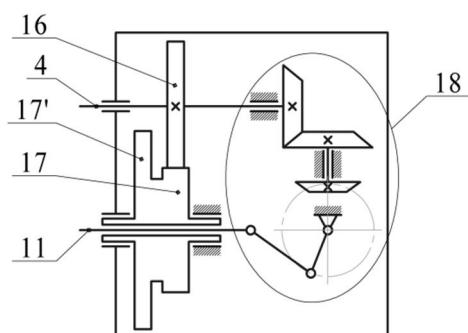
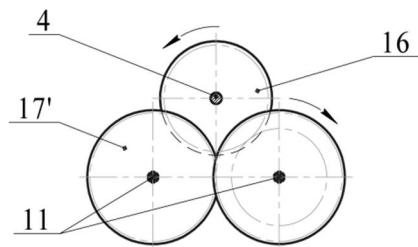


Рис.3 - Кинематическая схема передаточного механизма



**Рис.4** - Зубчатое зацепление привода вращения валов катков

Технический результат от использования кулачкового возбудителя состоит в значительном увеличении производительности процесса просеивания сыпучих каменных материалов за счет интенсивности прохождения этого материала при периодическом подъеме цилиндрической винтовой пружины, эксцентрично установленными на валах 11 катками 10, а также волнообразного осевого перемещения катков 10, приводимыми в равномерное вращательно-поступательное движение передаточным механизмом 15. Тем самым повышается эффективность процесса сортировки влажных сыпучих каменных материалов с наличием илистых и глинистых частиц т.е. устраняется эффект забивания ячеек сортирующей поверхности.

Сущность изобретения [5] заключается в том, что в грохоте, представляющем собой спиральный барабан, опора выполнена в виде принудительно вращаемых и эксцентрично установленных катков, которые увеличивают интенсивность прохождения материала за счет дополнительного возбуждения спирали, а также в том, что вал привода вращения барабана выполнен полым. В полость вала под давлением нагнетается воздух, который через специальные отверстия выдавливается в рабочую зону просеивания. Зерна материала, размеры которых меньше, чем размер зазора между двумя соседними витками винтовой пружины, проходят сквозь межвитковые зазоры и падают за счет силы тяжести свободного падения, а также силы давления воздуха. Значительное количество производственной пыли, возникающей в процессе работы грохота из-за давления воздуха, подавляется любыми известными способами.

Такая конструкция позволяет значительно повысить производительность процесса просеивания сыпучих материалов, поскольку за счет давления воздуха увеличивается скорость прохождения мелких фракций материала сквозь зазоры винтовой пружины.

На рисунке 5 изображена схема грохота со спиральным барабаном и схемой прохождения просеиваемого материала вдоль него.

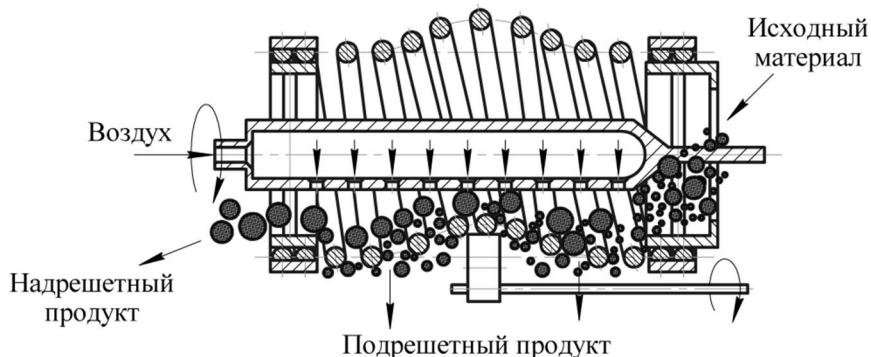


Рис.5 - Схема прохождения просеиваемого материала

Сущность изобретения [6] заключается в том, что в спиральном вибрационном грохоте, в стойках спирального барабана на подшипниках смонтирован принудительно вращаемый гибкий элемент.

На рисунке 6 изображена схема спирального грохota с гибким вращающимся элементом и со схемой прохождения просеиваемого материала.

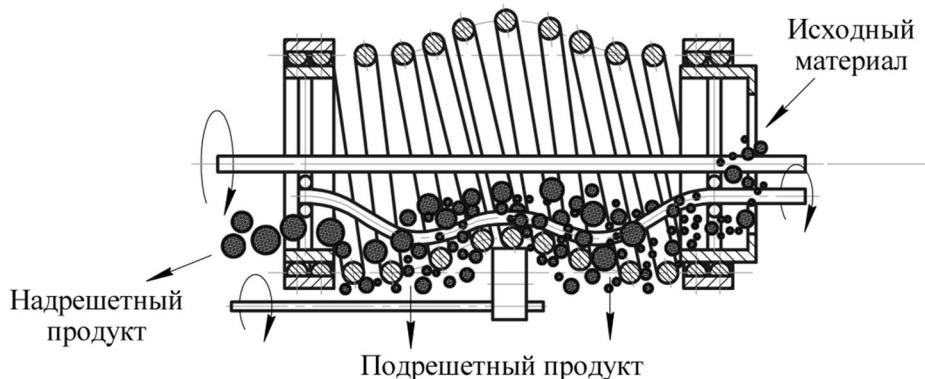


Рис.6 - Схема прохождения просеиваемого материала

Интенсивность прохождения материала значительно повышается за счет того, что в спиральном барабане материал перемешивается гибким элементом. При грохочении мелкие фракции нижнего слоя просеиваемого материала за счет изменения параметров колебания витков винтовой пружины и за счет силы тяжести проходят через зазоры между двумя соседними витками. Для того чтобы не произошло пассивного перемещения мелких фракций верхнего слоя, гибкий элемент, совершающий вращательное движение вместе со стойками вокруг оси вала установки, а также вращающийся вокруг своей оси перемешивает полный слой материала. Гибкий элемент проходит под слоем материала, перемешивая крупные и мелкие фракции, вращение элемента вокруг своей оси дополнительно возбуждает частицы материала, тем самым повышая интенсивность прохождения материала сквозь зазоры винтовой пружины.

Получено положительное решение «Казпатент» от 04.02.2010 о выдаче инновационного патента на изобретение (заявка №2010/0148.1 МКИ<sup>7</sup> В07В 1/22 «Сpirальный вибрационный грохот»).

Сущность изобретения заключается в том, что в грохоте на валу барабана концами по окружности под углом 120 градусов смонтированы гибкие элементы.

На рисунке 7 изображена схема грохота со спиральным барабаном и со схемой прохождения просеиваемого материала.

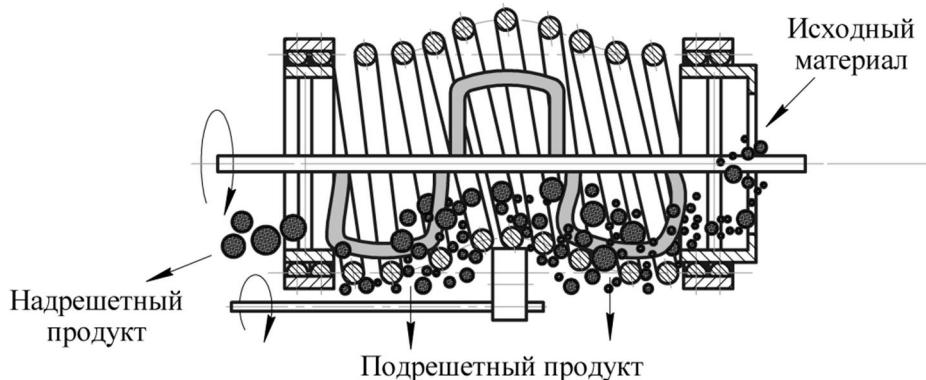


Рис.7 - Схема прохождения просеиваемого материала

Интенсивность прохождения материала повышается за счет того, что в спиральном барабане материал перемешивается гибкими элементами. Продольное сечение барабана условно разделено на три части, в каждой из которых смонтированы гибкие элементы. Процесс грохочения происходит по следующей картине: в нижнем слое материала мелкие фракции за счет изменения параметров колебания витков пружины, под собственным весом проходят через зазоры между двумя соседними. Для того чтобы в верхнем слое мелкие фракции, не успевшие пройти сквозь толщу материала, не прошли в следующую часть барабана, гибкие элементы, врачающиеся вместе с валом грохота, перемешивают полный слой материала, тем самым повышая интенсивность прохождения материала сквозь зазоры винтовой пружины.

Получено положительное решение «Казпатент» от 31.03.2010 о выдаче инновационного патента на изобретение (заявка №2010/0381.1 МКИ<sup>7</sup> В07В 1/22 «Грохот»).

Сущность изобретения заключается в том, что спиральный барабан выполнен из нескольких соосных секций с винтовыми пружинами, имеющими различное межвитковое пространство.

Такая конструкция барабана позволяет последовательно в течение одной загрузки материала разделить его на несколько независимых фракций, с раздельной выгрузкой.

На рисунке 8 изображена схема грохота с трехсекционным спиральным барабаном.

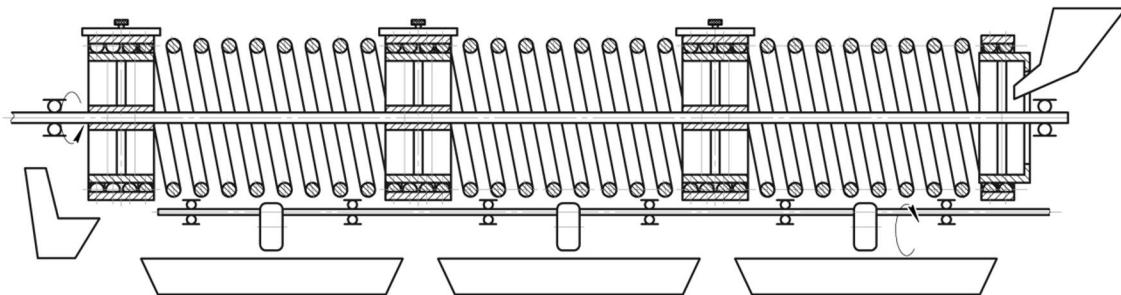


Рис.8 – Схема грохота с трех секционным спиральным барабаном

Использование заявляемого грохота позволяет значительно увеличить производительность процесса грохочения за счет разделения и отгрузки материала различных фракций в отдельные лотки при общей загрузке.

На созданной опытной лабораторной установке спирального виброгрохота, представляющей собой реальную физическую модель, были проведены эксперименты по работоспособности спирального виброгрохота и определению качественных показателей грохочения на подобной поверхности просеивания.

Экспериментальные работы включали в себя предварительный этап, планирование эксперимента, статистическую обработку данных и заключительный этап – проведение дополнительных экспериментов.

В результате была получена адекватная математическая модель процесса грохочения, на которой можно определить зависимость засоренности верхнего продукта от трех основных параметров динамики работы спирального грохота:

- частоты колебаний спирали, оптимальный диапазон колебаний которой равен 155-180 колебаний/мин;
- числа оборотов спирали вокруг собственной оси, оптимальный диапазон оборотов равен 72-90 об/мин;
- угла наклона грохота, оптимальный диапазон которого равен 5-7 град.

В качестве исходного материала использовалась смесь песка (57%) и щебня (43%). Разделение происходило на фракции: 3-5мм и 5-20мм. Используемый размер упругой спирали: рабочая длина спирали – 370 мм, наружный диаметр спирали - 170 мм, диаметр проволоки спирали – 7мм.

По качественным показателям работы спирального грохота можно сделать следующие выводы:

- засоренность верхнего продукта при работе спирального грохота составляет 4-5%, то есть в требуемых нормами пределах;
- соответственно, эффективность грохочения – выше 90%;
- содержание зерен пластинчатой и игловатой формы по массе в верхнем продукте – 5-8%;
- засоренность нижнего продукта – до 10-12%, то есть не наблюдается повышенной (нерациональной) утечки верхнего продукта через поверхность просеивания.

На основе теоретического и экспериментального исследования процесса переработки нерудных строительных пород на разных дробилках и грохотов было получено оборудование перспективных конструкций:

1. Предложены двухкамерные щековые дробилки с эксцентриковым колебательным движением подвижной щеки с использованием внутренних скрытых ресурсов конструкции машины.
2. Разработаны высокоэффективные вибрационные спиральные грохоты, которые позволяют значительно снизить засоренность щебня зернами лещадной и игольчатой формы, повысить производительность процесса за счет совместного применения колебательного и вращательного движения упругой спирали.
3. Экспериментальные исследования показали, что спиральный виброхрохот обеспечивает получение качественного продукта с низкой лещадностью: эффективность грохочения – 93...97%; засоренность верхней фракции – 3...5%; засоренность нижней фракции – 10...15%; содержание лещадных зерен – до 15% по массе; увеличение производительности – до 18%; наблюдается сокращение удельных приведенных затрат на 8,1% и энергоемкость – до 9,2%.

### Литература

1. Бекмагамбетов М.: *Проблемы развития автомобильного и городского транспорта Республики Казахстан*. – Алматы, 2009. – 520 с.
2. Сурашов Н.Т., Вавилов А.В., Елемес Д.Е.: *Сpirальные вибрационные грохоты. Научная монография*. – Алматы: КазНТУ, 2010. 126 с.
3. Сурашов Н.Т., Елемес Д.Е.: *Производительность и эффективность процесса грохочения на спиральном вибрационном грохоте // Материалы международной конференции «Состояние и перспективы развития профессиональной переподготовки и ПКС в государствах – участниках СНГ по новым направлениям развития техники и технологий»* – М.: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2010. с.228...230.
4. Сурашов Н.Т., Елемес Д.Е.: *Сpirальный грохот. Инновационный патент РК № 23420 от 04.02.2010.*
5. Сурашов Н.Т., Елемес Д.Е.: *Сpirальный вибрационный грохот. Инновационный патент РК №23421 от 04.02.2010.*
6. Сурашов Н.Т., Елемес Д.Е.: *Инновационный патент РК №23422 от 04.02.2010.*

## DRANK COOLING AT THE USE OF THE AEROSTATICS DIRECTING

Mikhail V. Derbin

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
163002, Arkhangelsk, Russia

### Abstract

*Reasons over of research of new ways of cooling are brought drank at sawing of wood. Motion of process of experimental research is described. The charts of cooling of material are built in the wild and on aerostatics support. For research the different types of configuration of surface of aerostatics supports are used for determination of the most effective variant. The results of experimental researches are taken in tables. On the basis of the obtained data drawn conclusion about the most effective variants of configuration of working surface of aerostatics supports.*

**Key words:** aerostatic support, cooling, ring saw, stability

Точность пиления – один из главных показателей качества пиления древесины. Она в значительной степени зависит от жесткости пил. В процессе пиления значительная часть работы резания древесины превращается в теплоту, вызывающую нагрев зубьев и диска пилы. На круглых пилах из-за неравномерного охлаждения происходит температурный перепад по радиусу диска  $\Delta t$ . При правильно выбранных режимах пиления и подготовке пил и станка к работе в соответствии с действующими рекомендациями температурный перепад может достигать 30°C. На рамных и ленточных пилах значение температурного перепада имеет меньшее значение. В результате неравномерного нагрева по радиусу диска пилы возникают тангенциальные напряжения  $\sigma_\theta$  и радиальные  $\sigma_r$ . Радиальные напряжения на всех участках пилы положительные. В периферийной зоне пилы возникают тангенциальные напряжения  $\sigma_\theta$  сжатия, а в центральной – растяжения. Сжимающие напряжения  $\sigma_\theta$  периферийной зоне пилы снижают её жёсткость, а при определённых значениях могут привести к потере пилой плоской формы.

Для уменьшения вредного влияния температурного перепада  $\Delta t$  на качество пиления древесины круглыми пилами рекомендуются следующие мероприятия [1,2]:

- Создание в пиле начального напряжённого состояния проковкой или вальцеванием;
- Выполнение в пиле температурных компенсаторов в виде щелей различных конструкций;
- Нагрев центральной зоны пилы;
- Применение пил специальных конструкций;
- Охлаждение периферийной зоны пилы.

Широкое применение в лесопилении для повышения жесткости круглых пил и снижения температурного перепада нашли направляющие, рабочие поверхности которых имеют отверстия, через которые на пилу подаётся вода или водовоздушная смесь. Наряду с положительными свойствами это техническое решение имеет следующие недостатки – вода или водовоздушная смесь вызывают коррозию механизмов станка, затрудняют транспортировку

смёрзшихся опилок, снижают теплоту сгорания опилок, оказывают негативное влияние на окружающую среду.

В работе [3] предлагается для повышения жесткости дереворежущих пил использовать направляющих, рабочие поверхности которых выполнены в виде аэростатических опор, т.е. в качестве смазочного материала между пилой и направляющей использован сжатый воздух. Основные параметры аэростатических направляющих для круглых пил даны в работе [4].

Можно предположить, что аэростатические направляющие, наряду с повышением жесткости круглых пил, будут способствовать и уменьшению температурного перепада  $\Delta t$ .

Для исследования охлаждающей способности аэростатических опор была разработана и смонтирована экспериментальная установка, которая показана на рисунке 1



Рис. 1. Общий вид экспериментальной установки

Основой экспериментальной установки для исследования охлаждающей способности аэростатических опор является стенд. На нём располагается жёстко закреплённая рабочая поверхность направляющей (рис. 2). На рабочую поверхность устанавливается подъёмная плита с приклёпанными к ней термометрами сопротивления (рис. 3), которая перемещается в вертикальном направлении. Термометры сопротивления приклёпены в пяти точках (один – в центре и четыре – в углах). К подъёмной плате крепятся клеммы от трансформатора. В процессе прохождения электрического тока через плиту она нагревается. На подъёмную плиту

установлена жёсткая рамка с четырьмя закрепленными на ней индикаторами часового типа 1МИГ (ГОСТ 9696 – 75), шкала которых имеет цену деления 1 мкм. По показаниям индикаторов определяется величина зазора между рабочей поверхностью опоры и подъемной плитой. В средней части рамки закреплен вертикальный направляющий стержень, на который надевается груз, представляющий собой стальные диски с отверстиями в центре. Сжатый воздух по резиновому напорному рукаву подводится к исследуемой опоре снизу. Давление подводимого сжатого воздуха определяется по манометру, установленному в магистрали; сжатый воздух проходит через отверстия поддува, распределяется по микроканавкам и выходит в атмосферу. Между рабочей поверхностью опоры и подъемной плитой образуется зона повышенного давления, где воздух резко расширяясь охлаждается вместе с подъёмной плитой.



Рис. 2. Рабочая поверхность направляющей.

Были проведены следующие экспериментальные исследования. Подъёмные плиты (сталь 9ХФ) размерами 150×100×6 мм в первом случае и размерами 130×80×6 мм во втором случае нагревались до температуры 70°C. После этого производилось охлаждение образца в естественных условиях (температура окружающей среды составляла 19°C). При этом с помощью АЦП ЦАП ZET 210 (производства ЗАО «Электронные и метрологические системы – ЗЭТ») и установленных термометров сопротивления измерялась каждые 0,12 с температура образцов с последующей записью в файл. Показания отображались и фиксировались с помощью программного обеспечения разработанного производителем используемого

оборудования (рис. 4). Такой же эксперимент охлаждения образца пилы проводился на аэростатической опоре.



Рис. 3. Подъёмная плита

Для проведения эксперимента было использовано несколько вариантов аэростатических опор. На поверхности опор были выполнены центрально симметрично распределительные и уплотнительные канавки. Диаметр отверстия поддува в аэростатической опоре составляет 0,6 мм, давление подводимого воздуха – 0,4 МПа. Масса груза была равна в ходе всех опытов и составляла для подъёмной плиты размером 150×100×6 мм 42,7 кг, а для плиты размером 130×80×6 мм – 42,4 кг.

По полученным данным были построены кривые [4], анализируя которые был сделан вывод, что процесс охлаждения описывается гиперболической функцией  $T = a + \frac{b}{t+c}$ , где  $a$ ,  $b$  и  $c$  – постоянные. В данном случае нас интересует постоянная  $b$ , так как она задаёт кривизну функции, чем она меньше, тем быстрее происходит охлаждение. Расчёты коэффициента  $b$  производились относительно центральной точки измерения температуры. Остальные значения температуры использовались для определения разности температур между центральной и периферийными точками, так как необходимо чтобы перепад по всей поверхности был наименьшим. В таблице 1 и 2 приведены варианты рассматриваемых поверхностей аэростатической опоры и значения постоянной  $b$ .

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

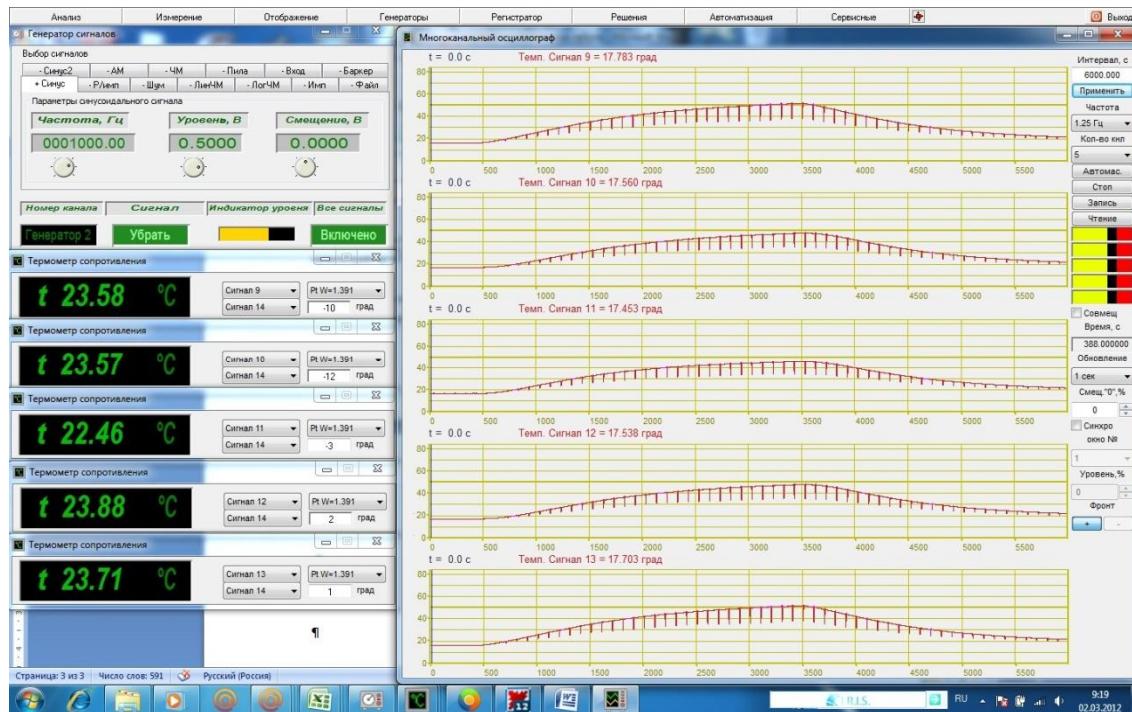


Рис. 4. Фрагмент процесса считывания и отображения сигналов на ПК с термометрами сопротивления.

Таблица 1 – Значения постоянной  $b$  при использовании подъёмной плиты размерами  $150 \times 100 \times 6$  мм.

Вариант	Размер канавки			распределительная канавка			Значение коэффициента $b$		
	ширина	длина	глубина	ширина	длина	глубина			
Естественные условия	0	0	0	0	0	0	91716,76		
1	60,0	110,0	0,4	0,0	0,0	0,0	62016,65		
2			0,8	0,0	0,0	0,0	55155,37		
3			0,9	0,0	0,0	0,0	54832,26		
4	30,0	80,0	0,4	0,0	0,0	0,0	46412,18		
5			0,8	0,0	0,0	0,0	41273,97		
6			1,2	0,0	0,0	0,0	40874,46		
7			1,4	0,0	0,0	0,0	41693,23		
8	30,0	80,0	1,4	60,0	110,0	0,5	39329,6		
9						0,9	37897,3		
10						1,1	37825,27		
11	40,0	90,0	1,0	0,0	0,0	0,0	44724,02		
12				60,0	110,0	0,5	41618,48		
13			1,0			0,7	40687,56		
14						0,9	39824,32		

Таблица 2 – Значения постоянной  $b$  при использовании подъёмной плиты размерами  
130×80×6 мм.

Вариант	Размер канавки			распределительная канавка			Значение коэффициента $b$
	ширина	длина	глубина	ширина	длина	глубина	
Естественные условия	0	0	0	0	0	0	75165,58
1	60,0	110,0	0,4	0,0	0,0	0,0	49829,94
2			0,8	0,0	0,0	0,0	44223,72
3			0,9	0,0	0,0	0,0	43749,27
4	30,0	80,0	0,4	0,0	0,0	0,0	41072,52
5			0,8	0,0	0,0	0,0	40057,99
6			1,2	0,0	0,0	0,0	39837,94
7			1,4	0,0	0,0	0,0	40074,37
8	30,0	80,0	1,4	60,0	110,0	0,5	37627,42
9						0,9	35720,45
10						1,1	35704,18
11	40,0	90,0	1,0	0,0	0,0	0,0	39507,57
12				60,0	110,0	0,5	36451,41
13						0,7	35405,4
14						0,9	34617,12

Из таблиц видно, что охлаждение образца пилы расположенного на аэростатической опоре происходит значительно интенсивнее, чем в естественных условиях. Особенно это заметно на начальной стадии процесса охлаждения, когда температура образца достаточно высока [4].

Анализируя полученные данные видно, что чем распределительная канавка расположена ближе к центру, тем более интенсивно происходит охлаждение. Также на интенсивность охлаждения влияет глубина распределительных канавок. Бесконечно увеличивать их нельзя, так как у функции описывающей изменение  $b$  от глубины есть экстремум. При размере распределительной канавки 110x60 мм в первом случае наиболее эффективная глубина составляет 0,91 мм, а во втором – 0,98 мм, при размере канавки 80x30 мм в первом случае – 1,07 мм, а во втором – 1,09 мм. При рассмотрении опор с использованием уплотнительных канавок функция описывающая зависимость коэффициента  $b$  от глубины уплотнительной канавки также имеет экстремум. При размере уплотнительной канавки 110x60 мм и распределительной канавки размером 80x30 мм в первом случае глубина составляет 1,35 мм, во втором – 1,54, а при размере распределительной канавки 90x40 в первом случае – 1,92 мм, во втором случае – 1,97 мм.

В ходе экспериментов было отмечено, что разница в температуре между центральной и периферийными точками меньше при использовании уплотнительных канавок, чем без них.

Наиболее интенсивное охлаждение происходило при рассмотрении аэростатической опоры, рабочая поверхность которой выполнена по схеме предложенной в варианте 10, по сравнению с охлаждением в естественных условиях (рис. 5).

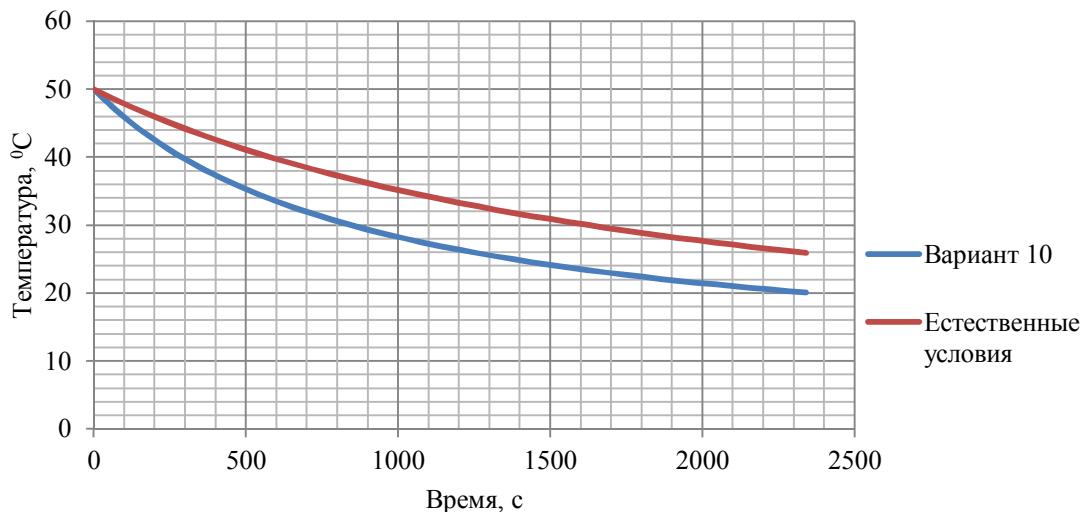


Рис. 5. Кривые охлаждения подъёмной плиты в естественных условиях и на аэростатической опоре, выполненной по схеме предложенной в варианте 10.

Полученные результаты показывают, что направляющие, рабочие поверхности которых выполнены в виде аэростатических опор, обладают значительным охлаждающим эффектом.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Стахиев Ю.М. Устойчивость и колебания плоских круглых пил. – М.: Лесн. Пром-сть, 1977. – 296 с.
2. Санёв В.И. Обработка древесины круглыми пилами. – М.: Лесн. Пром-сть, 1980. – 232 с.
3. Прокофьев Г.Ф., Дундин Н.И., Иванкин И.И. Применение опор с газовой смазкой в технике: Учебное пособие. – Архангельск: Изд-во АГТУ, 1999. – 65 с.
4. Дербин М.В., Шубный П.Б. Оценка аэростатических направляющих для охлаждения пил при пиления древесины // «Современные проблемы и перспективы рационального лесопользования в условиях рынка»: материалы Международной научно-технической конференции молодых ученых и специалистов/Под ред. авторов. СПбГЛТУ, 2011. С 173-176. ISBN 978-5-9239-0406-2

**SPRING-TONGUE AEROSTATICS DIRECTING BAND SAW WITH CHANGEABLE  
CURVATURE OF WORKING SURFACE**

Mikhail V. Derbin

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov  
163002, Arkhangelsk, Russia

**Abstract**

*Equalizations of bending of band saw are deduced during setting of aerostatics spring-tongue directing. The curves of bend of band saw are built at different forces of quench. The form of curve is shown in the place of contact of directing and saw-blade. Equalizations of tensions arising up in a band saw in the place of contact with the spring-tongue directing are shown out. To the table the values of tensions are driven depending on the size of bending. Drawn conclusion about the necessity of setting aerostatics the spring-tongue directing above and under sawing material, that has a curvilinear working surface.*

**Key words:** Band saw, the aerostatics directing, tension, spring-tongue directing

В настоящее время в лесопильном и деревообрабатывающем производстве широко применяются ленточнопильные станки, у которых в качестве режущего инструмента используются бесконечные стальные ленты. Одним из основных показателей качества пиления древесины является точность размеров получаемых пиломатериалов. Она зависит от сил, действующих на пилу в процессе пиления, и способности пилы противодействовать этим силам – жесткости и устойчивости.

Одним из способов повышения жесткости ленточной пилы является применение для нее направляющих, установленных над и под распиливаемым материалом. Направляющие могут быть двухсторонние, установленные с зазорами с двух сторон [1]. Двухсторонние направляющие просты по конструкции и для их изготовления не требуется дорогих теплостойких и износостойких материалов. Однако, при установке направляющих с зазором устойчивость ленточных пил не меняется, а жесткость возрастает незначительно. Направляющие такого типа выполняют в основном роль ограничителей предельных отклонений пилы.

В лесопильном производстве применяются односторонние отжимные направляющие, выставляемые на определенное расстояние  $\Delta$  от линии, соединяющей наружные поверхности пильных шкивов, и расположенные в зоне распиливаемого материала. Они сокращают свободную длину ленточной пилы и за счет этого повышают ее жесткость и устойчивость. Кроме этого, повышается точность движения ленточной пилы в зоне резания и устраняются колебания пилы.

В качестве отжимных направляющих применяются колодочные направляющие (отжимные ролики) и плоские направляющие [1], имеющие большую протяженность по сравнению с первыми, к которым предъявляются особые требования. Для надежной работы отжимных роликов необходимы высокая точность изготовления и монтажа, чтобы исключить их биение; использование подшипников, работающих при больших частотах вращения и имеющих

одностороннюю нагрузку. Плоские отжимные направляющие, выполненные в виде пластин, имеют высокую стоимость, так как материал направляющих должен обладать низким коэффициентом трения, высокой износостойкостью и теплостойкостью.

Наиболее перспективным вариантом повышения жёсткости ленточных пил и точности вырабатываемых пиломатериалов является использование аэростатических направляющих, которые обеспечивают значительное снижение трения полотна пилы, и для изготовления не требуется применение тепло- и износостойких материалов.

Установка на ленточнопильных станках отжимных направляющих приводит к увеличению числа циклов нагружения полотна ленточной пилы. Поэтому для увеличения срока службы ленточной пилы необходимо обеспечить минимум возникающих напряжений на участках пилы при проходе через направляющие. Решение этой проблемы возможно за счёт обеспечения соответствия (копирования) рабочей поверхности направляющей кривой изгиба полотна ленточной пилы[2,3]. Для выбора наиболее оптимального варианта построим кривые изгиба ленточной пилы для плоской отжимной направляющей при различных силах отжима.

Расчётную схему приведена на рис. 1. Для расчётов приняты следующие значения: толщина пилы  $s = 1 \text{ мм}$ ; ширина полотна пилы  $b = 100 \text{ мм}$ ; натяжение пилы  $N = 8000 \text{ Н}$ ; модуль упругости  $E = 2,15 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2}$ ; расстояние между шкивами  $L = 1800 \text{ мм}$ ; расстояние от левого шкива до центра первой и второй опоры  $C_1 = 575 \text{ мм}$  и  $C_2 = 1225 \text{ мм}$  соответственно; длина опоры  $a = 150 \text{ мм}$ .

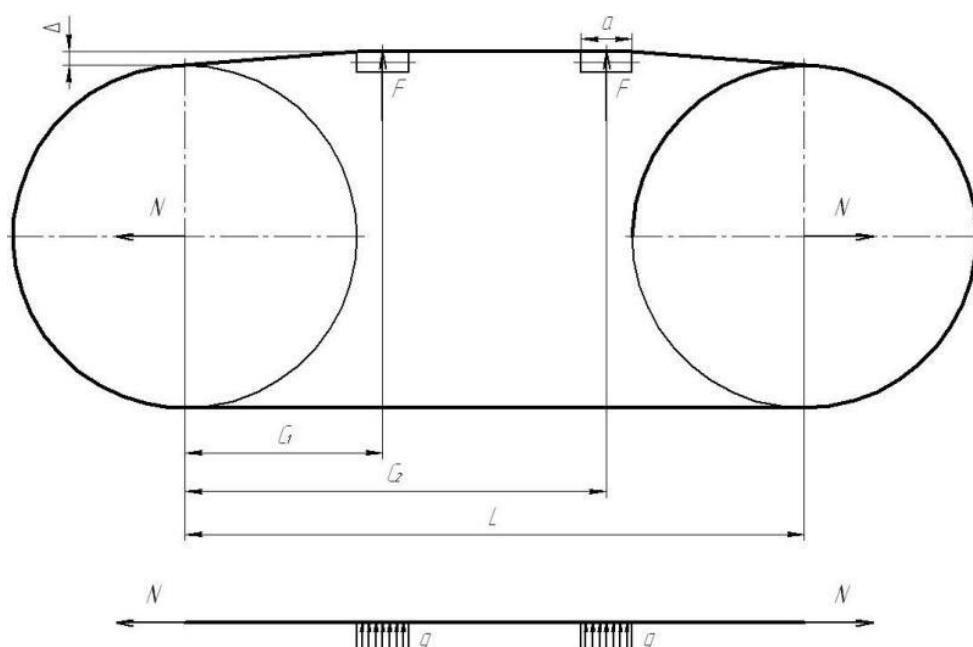


Рис. 1. Расчётная схема ленточной пилы с плоскими отжимными направляющими длинной  $a = 150 \text{ мм}$ .

Для расчёта воспользуемся способом [4], приняв в этом случае ленточную пилу за растянутый стержень с поперечной нагрузкой. При выводе уравнений прогибов (расстояния от линии соединяющей наружные поверхности шкивов до точки на полотне пилы) действие

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

аэростатических направляющих заменим распределённой нагрузкой  $q$  по длине направляющей  $a = 150$  мм.

$$\text{Распределённая нагрузка } q = \frac{F}{a}.$$

Уравнения прогибов:

на первом участке ( $x$  изменяется от 0 до  $C_1 - \frac{a}{2}$ )

$$y = \frac{x}{NL} FC_1 + \frac{x}{NL} FC_2 - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} FshpC_1 - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} FshpC_2 \quad (1)$$

на втором участке ( $x$  изменяется от  $C_1 - \frac{a}{2}$  до  $C_1 + \frac{a}{2}$ )

$$y = \frac{x}{NL} FC_1 + \frac{L-x}{NL} q \left( x + C_2 + \frac{a}{2} - L \right) \left( \frac{L+x-C_2-\frac{a}{2}}{2} \right) + \frac{x}{NL} q \left( L - C_2 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot \left( \frac{L-x+C_2-\frac{a}{2}}{2} \right) - \\ - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} FshpC_1 - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} q \left( x + C_2 + \frac{a}{2} - L \right) \text{shp} \left( \frac{L+x-C_2-\frac{a}{2}}{2} \right) - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} \cdot q \left( L - C_2 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot \\ \cdot \text{shp} \left( \frac{L-x+C_2-\frac{a}{2}}{2} \right) \quad (2)$$

на третьем участке ( $x$  изменяется от  $C_1 + \frac{a}{2}$  до  $C_2 - \frac{a}{2}$ )

$$y = \frac{x}{NL} FC_1 + \frac{L-x}{NL} F(L - C_2) - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} FshpC_1 - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} Fshp(L - C_2) \quad (3)$$

на четвёртом участке ( $x$  изменяется от  $C_2 - \frac{a}{2}$  до  $C_2 + \frac{a}{2}$ )

$$y = \frac{L-x}{NL} q \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \left( \frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2} \right) + \frac{x}{NL} q \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot \left( \frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2} \right) + \frac{L-x}{NL} F(L - C_2) - \\ - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} q \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \cdot \text{shp} \left( \frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2} \right) - \frac{\text{shp}x}{NpshpL} q \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \text{shp} \left( \frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2} \right) - \\ - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} Fshp(L - C_2) \quad (4)$$

на пятом участке ( $x$  изменяется от  $C_2 + \frac{a}{2}$  до  $L$ )

$$y = \frac{L-x}{NL} F(L - C_1) + \frac{L-x}{NL} F(L - C_2) - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} Fsh(p(L - C_1)) - \frac{\text{shp}(L-x)}{NpshpL} Fshp(L - C_2) \quad (5)$$

В уравнениях прогибов (1, 2, 3, 4, 5)

$$p = \sqrt{\frac{N}{E \cdot I}},$$

где  $E = 2,15 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2}$  – модуль упругости материала пилы;

$I = \frac{b \cdot s^3}{12}$  – момент инерции сечения пилы.

На рис. 2 показаны кривые прогиба ленточной пилы с плоскими отжимными направляющими длиной  $a = 150$  мм.

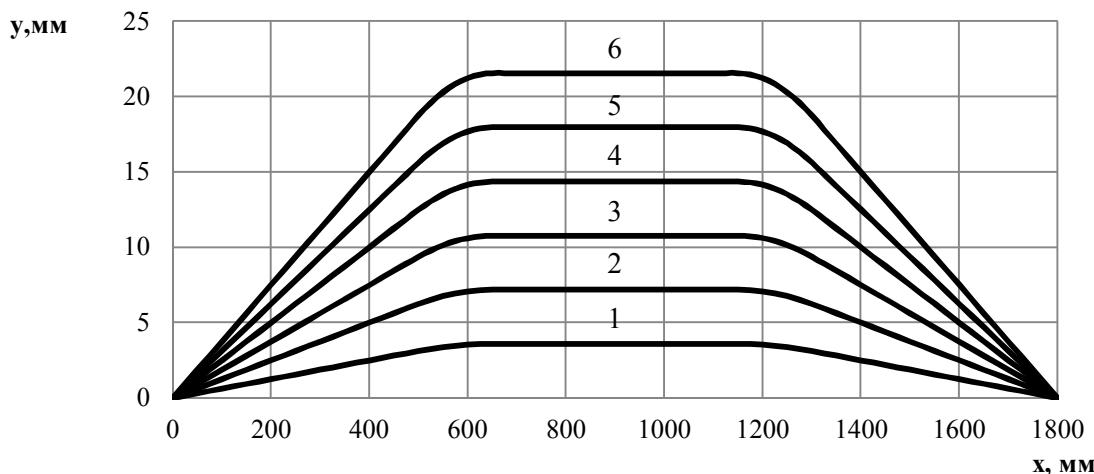


Рис. 2. График зависимости прогиба ленточной пилы  $y$  от расстояния от оси ведущего шкива до рассматриваемой точки пилы при отжимных направляющих в виде пластин ( $s = 1$  мм,  $b = 100$  мм,  $N = 8000$  Н,  $L = 1800$  мм,  $C_1 = 650$  мм,  $C_2 = 1150$  мм,  $a = 150$  мм) при следующих силах отжима: 1 –  $F = 50$  Н; 2 –  $F = 100$  Н; 3 –  $F = 150$  Н; 4 –  $F = 200$  Н; 5 –  $F = 250$  Н; 6 –  $F = 300$  Н.

Из рисунка видно, что на плоских отжимных направляющих длиной  $a = 150$  мм изгиб полотна ленточной пилы плавный, и зависит от усилия отжима. Для более эффективной работы плоских отжимных направляющих требуется обеспечение соответствия (копирования) их формы изгибу полотна ленточной пилы.

Изготовить отжимные направляющие с требуемой кривизной практически невозможно, так как она зависит от нескольких параметров ленточнопильного станка, которые в процессе эксплуатации могут меняться (толщина и сила натяжения пилы, расстояние от направляющей до пильного шкива, величины выставки отжимных направляющих  $\Delta$ ).

На рис. 3 показана форма изгиба пилы в месте контакта между плоской отжимной направляющей длиной  $a = 150$  мм и пилой в увеличенном масштабе.

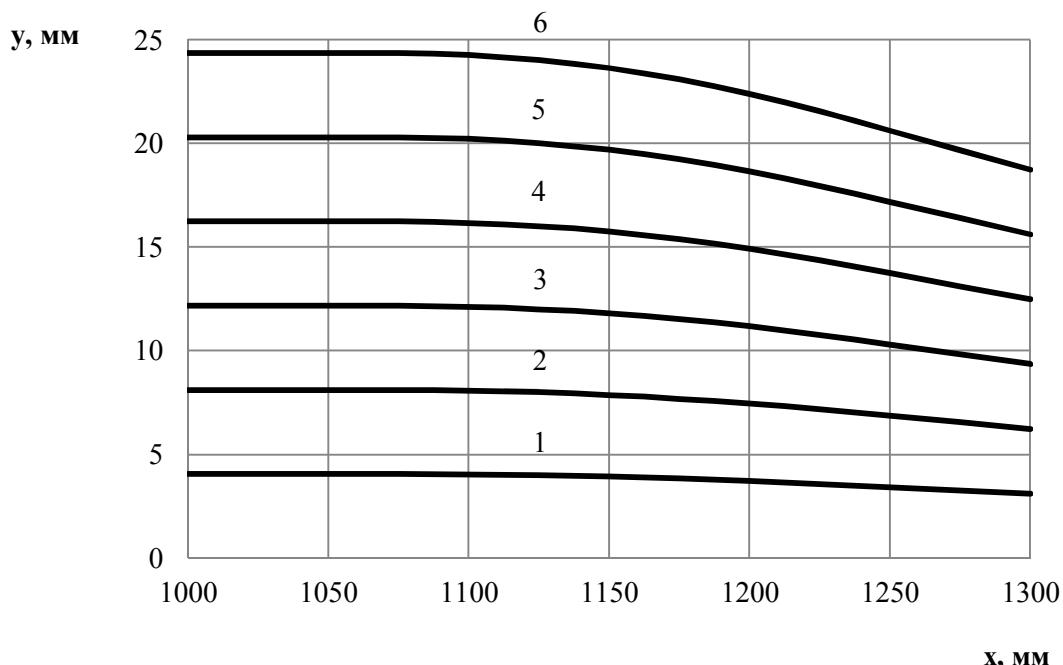


Рис. 3. Прогиб в месте контакта ленточной пилы и плоской отжимной направляющей (толщина  $s = 1$  мм, ширина полотна пилы  $b = 100$  мм, сила натяжения  $N = 8000$  Н) от расстояния между точкой на пиле и осью шкива при установке плоских отжимных направляющих длиной  $a = 150$  мм для следующих сил отжима: 1 –  $F = 50$  Н; 2 –  $F = 100$  Н; 3 –  $F = 150$  Н; 4 –  $F = 200$  Н; 5 –  $F = 250$  Н; 6 –  $F = 300$  Н.

Из рисунка видно, что форма направляющей на протяжении всего участка контакта с пилой имеет криволинейную форму и зависит от силы отжима. При изменении положения подвижной направляющей относительно шкивов меняется и толщина направляющей. Для расчётов приняты: модуль упругости направляющей  $E = 2,15 \cdot 10^5 \frac{\text{Н}}{\text{мм}^2}$ ; расчёты производились при величине выставки отжимных направляющих  $\Delta = 5$  мм. В таблице 1 приведены значения толщины подвижной и неподвижной направляющих при различных положениях подвижной направляющей.

Таблица – Зависимость толщины направляющих от положения подвижной направляющей относительно шкива.

Расстояние от оси правого шкива до центра подвижной направляющей, мм	Толщина подвижной направляющей, мм	Толщина неподвижной направляющей, мм
650	2,93	2,93
700	2,86	2,93
750	2,79	2,93
800	2,73	2,93
850	2,68	2,93
900	2,63	2,93

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Из таблицы видно, что толщина подвижной направляющей меняется, а неподвижной – остаётся неизменной. Расчёты показывают, что толщина направляющей не зависит от величины выставки  $\Delta$ .

В ходе расчётов были определены напряжение изгиба полотна ленточной пилы, которые вычисляются по следующей формуле:

$$\sigma = \frac{M}{W_x} + \frac{N}{A},$$

$$\text{где } W_x = \frac{b \cdot h^2}{6},$$

$$A = b \cdot h,$$

$$\frac{M}{E \cdot I} = -\frac{y''}{(1+y')^{\frac{3}{2}}}.$$

Выражение  $(1+y')^{\frac{3}{2}}$  приравняем к 1. Для вычисления изгибающего момента и напряжения находим производную второго порядка.

$$y'_2 = \frac{q}{N \cdot L} \cdot \left( L^2 - \frac{a \cdot L}{2} + a \cdot C_1 - C_1 \cdot L - x \cdot L \right) - \frac{F \cdot (L - C_2)}{N \cdot L} + \frac{ch(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \cdot \\ sh\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{sh(p \cdot (L-x))}{N \cdot p \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot sh\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{sh(p \cdot (L-x))}{N \cdot 2 \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \cdot \\ ch\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{ch(p \cdot x)}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot sh\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{sh(p \cdot x)}{N \cdot p \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \\ sh\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{sh(p \cdot x)}{N \cdot 2 \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot ch\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{ch(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot F \cdot \\ sh\left(p \cdot (L - C_2)\right),$$

$$y''_2 = -\frac{q}{N} - \frac{5 \cdot p \cdot sh(p \cdot (L-x))}{4 \cdot N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \cdot sh\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{2 \cdot ch(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \\ sh\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{p \cdot ch(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( x + C_1 + \frac{a}{2} - L \right) \cdot ch\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{sh(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \\ ch\left(p \cdot \left(\frac{L+x-C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{5 \cdot p \cdot sh(p \cdot x)}{4 \cdot N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot sh\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{2 \cdot ch(p \cdot x)}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \\ sh\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) + \frac{p \cdot ch(p \cdot x)}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \left( L - C_1 + \frac{a}{2} - x \right) \cdot ch\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{sh(p \cdot x)}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot q \cdot \\ ch\left(p \cdot \left(\frac{L-x+C_1-\frac{a}{2}}{2}\right)\right) - \frac{p \cdot sh(p \cdot (L-x))}{N \cdot sh(p \cdot L)} \cdot F \cdot sh\left(p \cdot (L - C_2)\right).$$

При определении максимального напряжения изгиба принимаем максимальное значение для плоских отжимных направляющих длиной  $a$  – в центре. Результаты расчётов сводим в таблицу.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

Прогиб у, мм	Напряжение, возникающее на плоской отжимной направляющей длиной а		
	$\sigma_{общ}$ , МПа	$\sigma_i$ , МПа	$\frac{\sigma_i}{\sigma_{общ}}$ , %
5	107,8	27,8	25,8
6	113,4	33,4	29,4
7	119,0	39,0	32,8
8	124,6	44,6	35,8
9	130,3	50,3	38,6
10	135,9	55,9	41,1

С учётом проведённых расчётов и построенных графиков была разработана конструкция отжимной аэростатической направляющей с изменяемой кривизной рабочей поверхности. Данная направляющая была изготовлена и установлена на ленточнопильном станке на одном из предприятий города Архангельска. Фотография установленной отжимной аэростатической направляющей приведена на рис. 4.

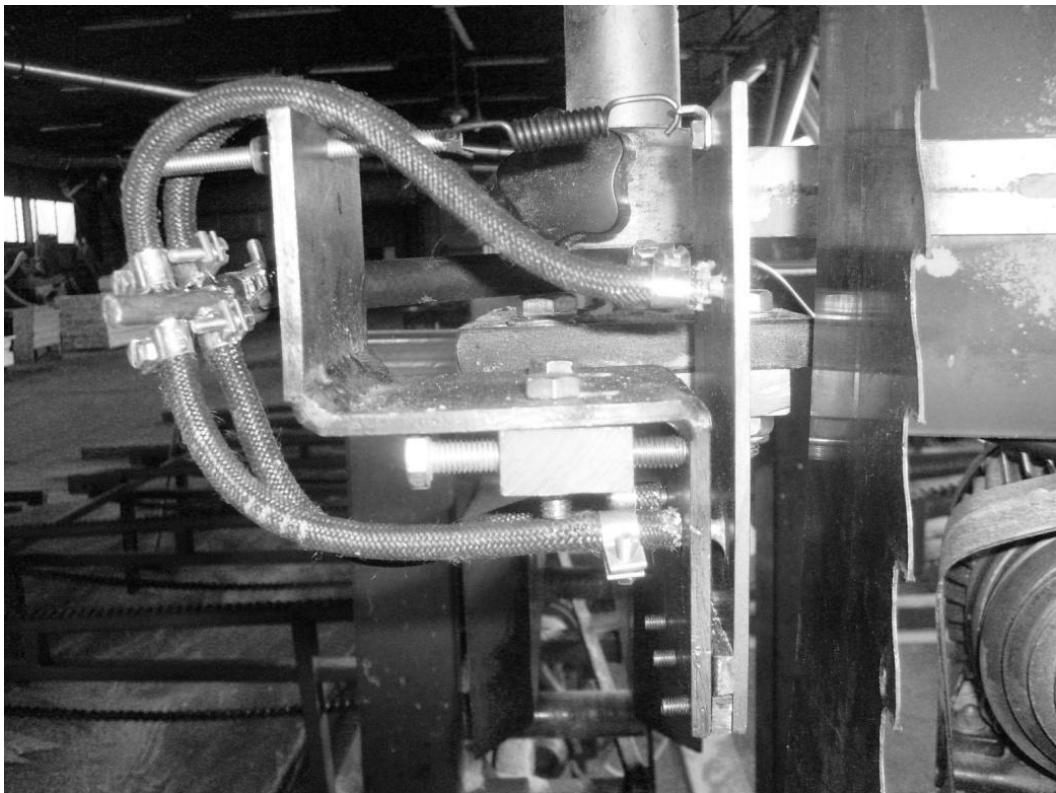


Рис. 4. Фотография отжимной аэростатической направляющей.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

После установки направляющие были проведены измерения напряжений возникающих в ленточной пиле. Результаты, полученные в ходе эксперимента, подтверждают правильность теоретического расчёта напряжений. В данный момент ленточнопильный станок, на котором установлена разработанная на основании теоретических исследований отжимная направляющая используется в работе предприятия.

Вывод: использование плоских отжимных направляющих позволяет снизить в значительной степени уровень циклических нагрузок и увеличить срок службы полотна ленточной пилы.

**Литература:**

1. Прокофьев, Г.Ф. Повышение эффективности пиления древесины на лесопильных рамках и ленточнопильных станках: монография/Г.Ф. Прокофьев, И.И. Иванкин. – Архангельск: АГТУ, 2009. – 380 с. ISBN 978-5-261-00453-0;
2. Дербин М.В. Сравнение напряжений, возникающих в ленточной пиле, при установке роликовых и аэростатических отжимных направляющих // Актуальные проблемы развития лесного комплекса: Материалы международной научно-технической конференции. – Вологда: ВоГТУ, 2011. С 145-147;
3. Дербин М.В. Определение формы отжимной аэростатической направляющей // Опыт лесопользования в условиях Северо-Запада РФ и Фенноскандии: материалы международной научно-технической конференции, посвящённой 60-летию лесоинженерного факультета ПетрГУ. – Петрозаводск, 2011. С 12-13;
4. Тимошенко С.П. Сопротивление материалов / С.П. Тимошенко. 3-е изд. – М.: Наука, 1965. – Т. 2. – 480 с.

## EVOLUTION ORIGIN OF MODERN GENOME

Sergey Nikolayevich Astashkin, Russia

### Abstract

*Author supports the theory of RNA Origin of Life on the Earth, in earlier work the assessment of emergence of Life on RNA origin model – 50 million years enough for emergence of intelligent "edition" of microRNA was made. In this work the analysis of sequence of process of growth of polymeric structures of pro-DNK-RNK is carried out. The conclusion about its primary organization - as binary system is as a result made.*

*Accepting the general idea of IP (Information Perfection), the author considers further questions of optimum coding in a genome. In work compliance of the offered model on examples of all genomes and the organization of codons of aminoacids for all Life Kingdom is shown.*

**Key words:** *Genome Origin, Binary Life, Information Perfection, multiplets, optimization coding.*

### 1.ОБЩАЯ ЧАСТЬ

#### 1.1. Происхождение бинарности

На начальной стадии развития живой материи на Земле происходил рост полимерных структур из смеси мономеров пронуклеотидов. Естественно принять, что синтез последовательностей из нуклеиновых оснований на этой стадии описывался обычным кинетическим уравнением. Закон этого роста можно описать с помощью гипотетического уравнения (1) полимеризации:

$$(1) \quad a^*A + b^*B + c^*C = AaBbCc \dots$$

Тогда скорость полимеризации представится следующим образом:

$$(2) \quad V = K[A]^a * [B]^b * [C]^c \dots$$

Где:  $V$  – скорость роста полимерной цепи из мономеров видов - А, В, С.;;

$K$  – коэффициент;

$[A]$ ,  $[B]$ ,  $[C]$ ... - соответствующие концентрации;

$a$ ,  $b$ ,  $c$ ... - коэффициенты.

Ясно, что нас интересует разница в скоростях роста в естественных условиях, когда концентрации оснований произвольны. Для того чтобы исследовать поведение реакции полимеризации, примем следующие допущения:

$$[A] = [B] = [C] \dots = [S] \text{ и}$$

$$a = b = c \dots = i/N = A$$

тогда:

$$(3) \quad V(N) = K[S]^i;$$

Где:

$[S]$  = гипотетическая средняя концентрация мономеров;

N = число видов нуклеиновых оснований;

i = длина про-ДНК-РНК полимера;

Тогда для i и для i-1 с одной минорной концентрацией (S>Sm) получим:

$$(4) \quad [S]^{N^*A} / ([S]^{(N-1)^*A} * [Sm]^A) > 1$$

то есть, при реальных концентрациях [S] много меньше 1, преимущество получает более простая система, с большей концентрацией.. Пример: Когда одна из концентраций будет меньше других (например, примем – 0.5 \* S), тогда получим для : N(2)=2 и N(4)=4 , когда [S] = 1 при длине ДНК-РНК = 100 оснований. Если одна концентрация будет : [C]=[0,5\*S] , получим:

$$R2/4= V(2)/V(4)= K*[S]^{100} / ( [S]^{75} * [0,5*S]^{25} ) = 1 / 0,5^{25}$$

Где:

R2/4- отношение скоростей полимеризации: для N(2)=2 и N(4)=4 .

Тогда:

$$R2/4 = 1 / 0,5^{25} \sim 3,3 * 10^7$$

Если данная концентрация будет меньше других (например 50% [0.5\*S] от других), то отношение скоростей полимеризации, при прочих равных условиях будет  $\sim 3.3 * 10^7$  как было бы, например, при вариантах 'A'+`T` и 'A'+`T`+'C`+'G` или на семь порядков меньше. Таким образом, практически, не были бы воспроизведены пары, как в нашем случае 'C`+'G`. Принимая во внимание трудности связанные с естественным синтезом и стабильностью 'C`, сделанное предположение является правдоподобным, в предположении естественного происхождения 'C`. Таким образом, ясно, что скорость полимеризации в случае первичной модели будет на 7 порядков больше, так что необходимо принять, что первичные (архаичные) полимерные про-ДНК-РНК структуры - будут бинарными комплементарными системами. Здесь возникает одно 'НО' - мера архаичности? Автор не считает, что простейшие (микроны) обязательно архаичны, более того, большинство из них новейшие простейшие. Статистический анализ было бы логично делать не на основе отношений 'A'+`T`/'C`+'G`, а по длине мультиплетов (A..),(T..),(C..),(G..)(A/T..),(C/G..) - например: АААААА. - A(6) – мультиплет.

Так что, там, где статистический смысл последовательностей начинает исчезать и возможно с высокой вероятностью считатьrudimentами платформ. С другой стороны, в результате полиморфизма изофункциональных кластеров ДНК, структура также несёт в себе её историю происхождения и глубину эволюции кластеров, геномов. Ясно, что эволюционно, последующее появление еще одной пары: 'C`-'G`, позволило увеличить информационную емкость про-ДНК-РНК при той же термодинамической устойчивой длине. С точки зрения последующей трансформации РНК, необходимо признать, что эволюция нашла еще один способ 'уплотнить' ДНК информацию. В отдельных геномах до 2-4 размера мультиплетов будет 'чувствоваться' старая ДНК (как 'платформы'), на которой шли активные мутационные процессы. Но это стало возможным с появлением 'собственного производства' - 'C` и 'G`.

## 1.2. Сравнение мультиплетов геномов разных организмов

Таким образом, предлагается модель развития первичных живых матриц PAM (Primary Alive Matrix) где: 'AT`-матрица была основной и древнейшей. Сохранены и биохимические: START -'AUU` и STOP -'UAA` кодоны. Матрица 'CG` - появляется позже, когда появляется

биохимический синтез этих нуклеиновых оснований. Очевидно, что когда этот синтез появился, 'C' и 'G' – начали замещать 'A' и 'T' - генетический материал. 'CG' - матрица входила в древний геном сначала как несущественная ошибка. И наиболее древние копировали ее чисто механически. Но, когда источник – биохимические циклы синтеза 'C' и 'G' появились, их присутствие уже не лимитировало (как другие ошибки) развитие и самовоспроизведения. И новая пара нуклеиновых оснований нашла свое место в эволюции. Ясно, что мы находимся далеко от этой удивительной эпохи – БИНАРНОЙ ЖИЗНИ. С другой стороны, мы можем наблюдать сложные эволюционные процессы:

1. Распад 'AT' платформ.
2. Замещение 'AT' платформ - 'CG' платформами.
3. Вырождение 'AT' - платформ.
4. Вырождение 'CG' - платформ.

Распад матриц мы можем определить из следующих соображений:

Примем: Скорость распада **мультиплета** размера (N) - зависит от его связанности с геномом:

$$(4) \quad dN / dt = F(N)$$

Где: N – размер мультиплета.

F(N) - функция зависящая от 'N' - размера мультиплета и его 'связанности' с геномом.

t - 'нормализованное' время.

Скорость распада **мультиплетов** (n) пропорциональна их количеству:

$$(5) \quad dn(N) / dt = Kn * n(N)$$

Где: n(N) – количество мультиплетов с 'N' – размерами

Kn – коэффициент.

Используя уравнения (5) и (6) получаем:

$$(6) \quad dN = F(N) * dn / ((Kn) * n(N))$$

Функция F(N) – зависит от степени участия мультиплетов в жизненно-важных кластерах: как 'ключей', 'инициирующих последовательностей' и других знаков в 'грамматике' генома. Можно ожидать три простейших случая:

(7) а)  $F(N) = K_N * N$  - когда мультиплеты размера - 'N' не связаны своим размером с функциями генома;

Где:  $K_N$  – Коэффициент характеризующий связь мультиплетов 'N' размера с геномом (связь слабая);

б)  $F(N) = K_N$  – когда мультиплеты 'N' размера связаны своими кодирующими свойствами с геномом;

в)  $F(N) = K_N / N$  - когда мультиплеты размера 'N' сильно связаны своим размером с функциями генома и их оптимальная для генома мутация пропорциональна их размеру;

Соответственно получаем основные зависимости 'N' от 'n(N)':

$$(8) \text{ для 7 а } \ln(\text{Ni}/\text{Nk}) = K_1 * \ln(n(\text{Ni}) / n(\text{Nk}))$$

$$(9) \text{ для 7 б } \text{Ni} - \text{Nk} = K_1 * \ln(n(\text{Ni}) / n(\text{Nk}))$$

$$(10) \text{ для 7 в } \text{Ni}^2 - \text{Nk}^2 = K_1 * \ln(n(\text{Ni}) / n(\text{Nk}))$$

Где:  $K_1 = K_N / K_n$

Можно ожидать, что разные размеры и виды мультиплетов будут находиться в различной зависимости от генома и, соответственно, описываться различными уравнениями. Эти зависимости позволяют измерять 'дискретное' значение скорости мутаций в отдельных участках кластеров геномов. Ясно, что эти значения носят вероятностный характер и требуют дополнительных подтверждений. Обычно функция  $F(N)$  - имеет отрицательное значение, при ее положительном значении мы будем иметь рост размеров мультиплетов.

Таким образом, появляется идея об информационном совершенстве геномов. Так, как мы, по сути, видим одну из сторон эволюции генома, которая определяет в нем основной вектор мутаций. Степень 'информационного' совершенства: это приближение отношения CG/AT к '1', для этого удобно сравнивать суммы логарифмов произведений размеров мультиплетов 'CG' и 'AT' на их количество 'n'.

$$\begin{array}{ll} N=1 & N=1 \\ (11) \quad Q_1 = \sum_{N=\max} N * \ln[n(CG)] / \sum_{N=\max} N * \ln[n(AT)] \end{array}$$

Где:  $Q_1$  – 'Первый' уровень эволюции.

$nAT, nCG$  - количество мультиплетов размером 'N' для: - ( $nAT$ ) и - ( $nCG$ ).

Так как этот критерий содержит в себе и 'рудиментарные' признаки – большие платформы, которые в существенной степени определяют уровень эволюции генома.

### 1.3. Статистика

Проведен статистический анализ геномов из различных классов живых организмов на присутствие мультиплетов из 'A', 'T', 'A'+'T', 'C+'G', 'AT', 'CG'. Статистический анализ проводился подсчетом мультиплетов (например: 'A' – сумм AAA, 'A'+'T' и 'C+'G' - простой суммой соответствующих размеров мультиплетов 'A' и 'T', 'C' и 'G' - соответственно. 'AT' и 'CG' - заменой 'T' на 'A', и 'G' на 'C' соответственно в исследуемом геноме. Таким образом был показан заместительный принцип роста содержания 'C' + 'G' во всех исследованных организмах:

Граф.1 СОВРЕМЕННЫЙ (геном) A- E.Coli genome 0157-H7, B - Encephalitozoon cuniculi Chr 4, C – Giardia lamblia Chr 1.

Граф.2 НОВЫЙ тип I, A- Condida Chr J, B- Saccharomyces cerevisiae Chr 2, C-Yarrowia lipolica Chr f.

Граф.3 НОВЫЙ тип I, B- Trypanosoma brucei Chr 2, C- Plasmodium falciparum Chr 6.

Граф.4 НОВЫЙ тип I, A- Caenorhabditis Elegans Chr IV, B- Drosophila melanogaster Chr 3L, C- Arabidopsis thaliana Chr 1, FIG 5 – Fugu cluster.

Граф.5 НОВЫЙ тип I, B- Homo Sapiens Chr 7, C- Mouse Chr 4.

Граф.6 Drosophila melanogaster – Chr 2L, 2R, 3L, 3L, X, 4.

Граф.7 – Примеры аппроксимации распада мультиплетов.

Граф.8 – СОВРЕМЕННЫЙ –S - Leishmania major (а), Leishmania 283nfant (б), Tularemia ©.

Таблица 1 – Рассчитанные коэффициенты 'K1' – для различных участков графиков геномов. Вычисления производились по формуле :  $Ni - Nk = K1 * \ln(n(Ni) / n(Nk))$ .

#### 1.4. Поведение AT и CG матриц

В соответствии с результатами статистической проверки предложенной 'AT'- модели, были обнаружены 'AT'- матрицы. Наблюдается тенденция 'сжатия' пространства между 'AT' и 'CG' матрицами. Проявляется также тенденция к расщеплению мультиплетов. Соответственно, мы можем наблюдать этот процесс в развитии для различных геномов. Отмеченный процесс развития геномов дает векторы их развития, которые позволяют делать вывод об относительном эволюционном уровне генома. Модель позволяет сделать генетическое сравнение развития организмов из различных классов Царств Животных и Растений. Становится возможным установить их иерархию. Скорости распада и замещений отдельных групп дают возможность рассчитать региональные скорости мутаций и их векторы. Хромосомные геномы показывают коллинеарное поведение хромосом. Мы наблюдаем 'диригируемое' поведение мутаций в хромосомах одного генома. На Граф.8 показана хромосома Leishmania major (а) и Leishmania infanta (б). Это представители новейшего типа генома, который явно образовался путем 'варки' в бульоне из разрушенных ядер из представителей современных (modern) геномов, 'вивисекцией' существенных кластеров, и то 'AT' содержащих: например с помощью тепловой обработки. Причем Leishmania явно показывает тот же принцип сжатия AT – CG пространства, но уже с 'другой' стороны - 'CG'. В таблице 1 приведены коэффициенты -'K1' ,для различных размеров -'N', для различных геномов. Наблюдается существенно более высокая подвижность 'C', 'G' и 'CG' - мультиплетов по сравнению с 'A', 'T' и 'AT'.

Отличие мутационной подвижности в различных частях кластеров может достигать десяти порядков!! Это косвенно указывает на общую нестабильность геномов и их высокую пластичность [1].

Вычислены значения 'Q1' для различных геномов. В одних и тех же классах живых организмов наблюдается широкий разброс уровня информационного эволюционного развития геномов. Человеческий геном оказался чуть лучше Caenorhabditis Elegans, но существенно уступает геному Fugu. Дрожжи тоже показывают достаточно высокий уровень 'Q1'. Естественно, что геномы: E. Coli , Giardia lamblia, Encephalitozoon cuniculi - показали высокие 'Q1' .

## 2. ИНФОРМАЦИОННОЕ СОВЕРШЕНСТВО В ГЕНЕТИКЕ

#### 2.1. Оптимальное кодирование

Рассмотрим следующую проблему в развитии генома (родственную проблеме в информационных технологиях) – которую назовем 'оптимизацией кода'. Чтобы обеспечить 'гладкий' процесс развития через мутации (которые неизбежно последуют мультилицирование в геноме), геном, при наращивании своей длины, должен был оптимизировать длину 'адресного слова'. При слишком длинном адресном векторе, процесс их 'подгонки' 'присвоение нового адреса' резко замедляется, так как новый ген мешает работе старого, а старый новому.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Обратно, при слишком короткой длине, слишком легко, в разных местах генома, в процессе мутации, появляются 'нелегальные' адреса: что резко усложняет работу генома, его адаптацию и его эволюцию. По этой причине, геном вынужден 'решать' проблему оптимизации кодирования.

Можем записать следующее уравнение для всей информации в геноме:

$$(12) \quad M = B * A^B \quad (A^B - \text{информационный размер генома})$$

Где:  $M$  – физический размер генома;

$A$  - код;

$B$  - максимальный физический размер адресного слова ( $A^V$ ) .

Оптимум этого общего уравнения будем искать при условии:  $B^*A = \text{Const}$  (которое соответствует информационному размеру  $A^V$ ). Тогда:

$$(13) \quad B^*A = \text{Const}$$

Решая уравнение 1, при условии 2 получим:

$$(14) \quad A = e^{(1-1/B)}$$

То есть, при увеличении размера генома, ' $A$ ' – стремится к ' $e$ '.

Тогда:

$$(15) \quad M = B * e^{(B-1)}$$

Первичная система была, по-видимому, двойничной (первая часть), то есть, сначала основной код был двойничным –  $A$ ,  $T(U)$ . Современная система четверичная –  $A$ ,  $T(U)$ ,  $C$ ,  $G$ . Интересно, чтобы выйти из этого положения (и сохранить принцип оптимальности), природа должна была каким-то образом, в случае двойничной системы: 'увеличить' значение кода, а в случае четверичной: 'уменьшить' его. Автор предполагает, что один из наиболее приемлемых вариантов в двойничной системе было: использование модификации одного из нуклеотидов  $A$  (до  $A^*$ - возможно  $C$ ?) или  $T$  (до  $U$ ).

Совершенно не обязательно чтобы 'новые' нуклеотиды были сразу 'вписаны' в копируемые комплементарные пары, а как сейчас: метилированные основания в ДНК расширяют возможности 'сжатия' системы управления и, производятся только на время реализации процессинга. Такой вариант предполагает наличие инструментария, а значит, видимо, существует 'альтернативная' модификация нуклеотидов, с участием только ионов металлов, простейшей химии и РНК.

Из уравнения (3) можно определить уравнивающий коэффициент, для размерности - 'Z':

$$(16) \quad e = Z K_e \quad \text{или} \quad e^{1/K_e} = Z$$

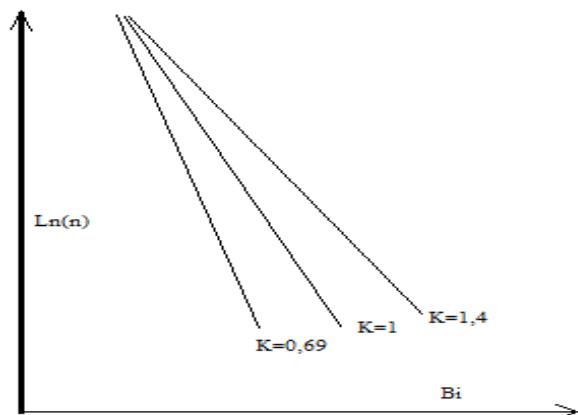
Где:  $K_e$  – коэффициент размерности (для (двойничной),  $K_e = 1,44$ ; для (четверичной)  $K_e = 0,72$ )

и уравнение (4) запишется в виде:

$$(17) \quad M = B * Z K_e (B-1) \quad \text{или}$$

Коэффициент ' $K_e$ ' – имеет смысл – уравнивающего коэффициента к основанию 'Z' до оптимального основания - 'e'.

Это значит, что если мы исследуем график разложения одноморфных геномов в координатах:  $B_i - \ln(M)$ , то углы наклона будут соответствовать степени приближения или к двойничной ( $1/K_e = 0,693$ ), или к четверичной ( $1/K_e = 1.4$ ) системе.



Запишем уравнение (6) в виде:

$$(18) \quad \ln(Mb/Bi) = K_e * (Bi - 1) * \ln Z$$

Где:  $Mb$  – гипотетический геномный размер

При этом:  $K_e * (Bi - 1)$  – истинный (информационный или математический) размер вектора  $AV$ . Отношение:  $Mb/Bi = n$  - число  $AV$  размером ' $Bi$ ', ' $Mb$ ' – для нас необходимо для исследования истинных геномов, которые прошли долгий, метаморфизирующий путь эволюции и, поэтому, будут иметь динамическую картину, отличающуюся от 'чисто' теоретической.

Динамическая картина включает в себя всю предисторию данного генома. Например, если данный геном имел в своей истории дублирование нескольких хромосом или целого генома, он должен был 'выработать' ряд длинных векторов, но при потере большой части генома в последующем развитии он, с большой вероятностью, сохранит их и даже может 'нагрузить' их дополнительными функциями.

Тогда уравнение (7) будет выглядеть следующим образом:

$$(19) \quad \ln(n_i) = AV * \ln Z$$

где:  $n_i$  – число векторов типа  $(i)$ .

$AV$  - информационная длина  $i$ -го вектора ' $i$ '.

При 'путешествии' во времени истинный геном будет генерировать ряды векторов, так как старые векторы заняты (даже как ряды организации) и можно ожидать, что при образовании новых семейств генов будут образовываться и новые семейства векторов (только их размеры, для удовлетворения условию оптимальности будут стремиться быть пропорциональными текущему размеру генома (формула(4))). В координатах  $- \ln(n_i) - AV_i$ , угол наклона будет равен:  $\tan \alpha = \ln Z$ . Все это означает, что наблюдаемый размер  $AV$  и генома (физический) не полностью соответствует теоретическому, из-за 'проходящего' размера генома. С другой стороны, уравнение (7) – представляет другой вариант доказательства уравнений распада 'платформ' представленный в первой части работы. Также, изломы на графике  $\ln(n) - AV$ , показывают на 'различные' регионы в которых действуют эти векторы. То есть, различные по длине векторы – работают и на различных участках, причем эти участки имеют сильно отличающиеся размеры.

Также, явно существует ряд сопряженных векторов, тогда их размер уже является суммой двух и более размеров истинных размеров. Все эти явления одновременно наблюдаются в геноме и уточнение вектора развития адресной части информации, представляют из себя, заведомо непростую задачу и нуждаются в детальном исследовании. С другой стороны, определение типа адресного вектора позволяет определить вероятности эволюционного развития генома. Углы наклона графика  $\ln(n_i) - B_i$ , после первого излома несут в себе и информацию о скорости изменения (то есть мутационную активность) в тех кластерах, где работают эти вектора.

## 2.2. Анализ мультиплетов геномов

Из анализа графиков (1-8) и таблицы 1, видно, что наклон ( $K$ ) 'A' и 'T' на начальных ветвях мультиплетов (размер 1 до ~ 8, до точки первого излома) бактерии E.Coli находится в пределах: 1,22 - что является близким к норме  $Z = 4$ (но меньше ее). У *Tularemia*:  $K = 1,0$  (Что дает  $Z=e$ ). У *Giardia lamblia* в пределах:  $K_e = 1,38$  - что еще ближе к  $Z=4$ . *Fungy* также имеют большое разнообразие в ' $K_e$ ': *Candida* ( $K_e = 1,1$ ), *SACCHAROMYCES CEREVISIAE* ( $K_e = 1,01$ ), *Yarrowia lipolytica* ( $K_e = 1,26$ ). Насекомые – ( $K_e = 1$ ): *Anopheles gambiae*  $K_e = (1,12)$ , *Apis mellifera* ( $K_e = 0,98$ ), *D.Melanogaster* ( $K_e = 1,03$ ). Рыба - Фугу ( $K_e = 1,2$ ). У более развитых форм геномов эукариотов ' $K_e$ ' очень близко  $K_e = 1$ : *Human* ( $K_e = 1,07$ ), *Mouse* ( $K_e = 1,1$ ), *Gallus gallus* ( $K_e = 1,06$ ), *Canis familiaris* ( $K_e = 1,007$ ).

## 3. СИНТЕЗ ПЕПТИДОВ

Если рассмотреть начальный период развития жизни, то проблема 'оптимизации' встретилась и на этапе появления белкового синтеза. Повторяющиеся 'коды' белковых последовательностей заставили RNA-DNA систему разработать 'оптимизированный код' для эффективной работы механизма синтеза белков. И, видимо, все еще существует 'альтернативный синтез белка' ('RNA Driving Peptides 'RNA-DP'), исполняемый только RNA, видимо, подобными ncRNA или rRNA + ионами металлов (видимо: Ca, Mg) и АТФ, АДФ, АМФ). Такой синтез, наверное, работал для основных 'древних' аминокислот, предположительно кодируемых только A и U(T) основаниями:

AAA – Lysine, AAU-Asparagine, AUA-Isoleucine, AUU- Start , UUU-Phenylalanine, UUA- Leucine, UAU-Tyrosine, UAA-Stop; (предположительно и UCU(A)-Serine, CCU(A)-Proline, CAU-Pethidine, CAA-Glutamine, ACU(A)- Threonine.

Для случая промежуточного 'кодирования' пептидов, уравнение (4) опять будет справедливо, только код будет состоять из трех нуклеотидов четверичной системы (A,U,C,G) .

$$(20) \quad N_p = e^{Bc}$$

где:  $N_p$  – число кодируемых функций.

$$Bc = 3$$

Получаем:  $N_p \sim 20,1$ , по таблице кодонов имеем: 20 аминокислот + 6 дополнительных функций, что намного ближе к истине, чем простое:  $4^3 = 64$ .

Таким образом, можно с уверенностью утверждать, что одной из движущих сил эволюции генома является удовлетворение критерию 'оптимального' кодирования.

Отличие мутационной подвижности в различных частях кластеров может достигать десяти порядков! Это косвенно указывает на общую нестабильность геномов и их высокую пластичность.

Эволюция геномов явно управляет общим давлением фактором – увеличение компактности информации в геноме. Это достигается в основном уравновешением соотношения A,T/C,G (Что позволяет легко реализовать принцип оптимальности и компактности). А также оптимизацией размера адресных векторов, которые таким образом, является основным кодирующим размером генома. Сам механизм 'мягкого' воздействия этого фактора и является одним из инструментов эволюции.

#### 4. ВЫВОДЫ

Геном представляет из себя информационное пространство, подобное вычислительной машине с вложенной программой работы. Сложные и продвинутые в эволюции геномы имеют «избыточность», которая позволяет им использовать сложноорганизованные адресные векторы. Информация представляет из себя кодируемые в пептиды и не кодируемые в пептиды последовательности. Эволюция геномов явно управляет общим давлением вектором – увеличение компактности информации в геноме. Это достигается в основном уравновешением соотношения A,T/C,G, а также оптимизацией размеров мультиплетов. Сам механизм 'мягкого' воздействия этого фактора, лежит явно в кинетике процессов воспроизведения и самого процессинга в геноме.

Таким образом, развитие преследует набор многообразных целей. Часть из них связана с информационным совершенством генома:

1. Максимальное использование информационного размера генома.
2. Оптимизация размеров кодирования функций .
3. Оптимизация группы размеров (генов и кластеров).
4. Подтверждается общий вероятностный характер векторов развития генома.

#### Дополнительная информация.

Описание графиков:

Разложение мультиплетов в координатах  $-Ln(n_i) - Ni$

Описание метода разложения на мультиплеты:

Во всей последовательности выбранного секвенса генома последовательно проводился, с помощью специальной программы, подсчёт числа встречающихся мультиплетов (AA.., T..., C... и так далее). Начинался подсчёт с самого длинного мультиплета, они вырезаются из данной последовательности по мере их подсчёта. С каждым из нуклеотидов подсчёт проводился отдельно.

A+T и C +G – простые суммы i-х мультиплетов соответственно Ai и Ti , Ci и Gi.

AT и CG – проводился с предварительной заменой «T» на «A» и «C» на «G» в секвенсе исследуемого генома, с целью сделать не чувствительной программу подсчёта к разнице между: T и A, C и G.

Граф.1 A - Ehctericia Coli O157H7, B – Encephalitozoon cunculi (хром. 4), C – Giardia lamblia (хром. 1).

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

Граф. 2 А – Condida (хром. J), В – Saccharomyces cerevisiae(хром. IV), С –Yarrowia lipolyca(хром. f)

Граф. 3 А – *Tripanosoma brucei*(хром. 2), *Plasmodium falciparum*(хром.6).

Граф. 4 А – *Carnorhabditis Elegans*(хром. IV), В – *Drosophila melanogaster*(хром. 3L), *Arabidopsis thaliana*(хром. 1)

Граф. 5 А - *Drosophila melanogaster* (геном – 2R,2L,3R,3L,X,4)

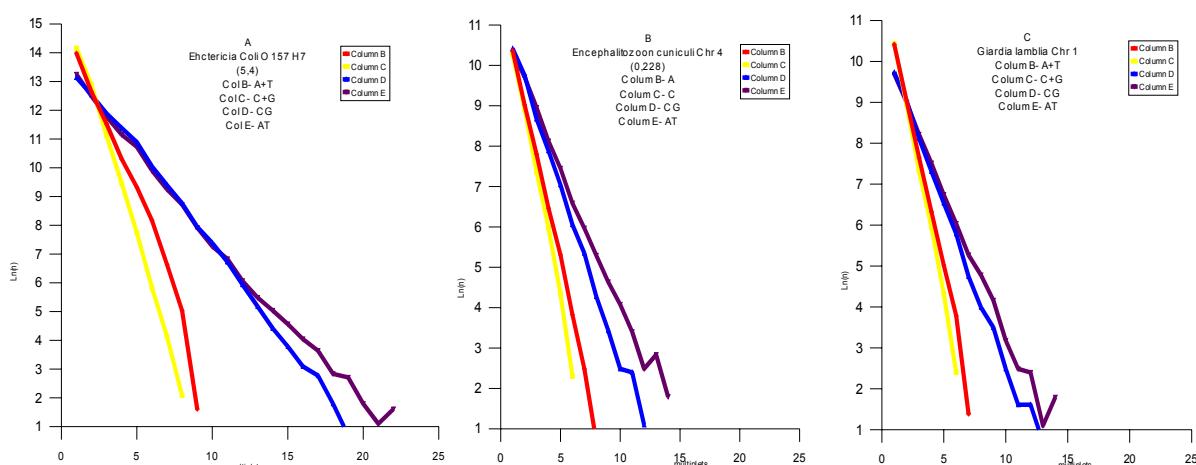
Граф. 6 А – Fugu (fish) cluster (320 мегаHO), Human(хром. 7), Mouse(хром. 4).

Граф. 8 А – *Leishmania major*, В – *Leishmania infant*, С - *Tularemia*

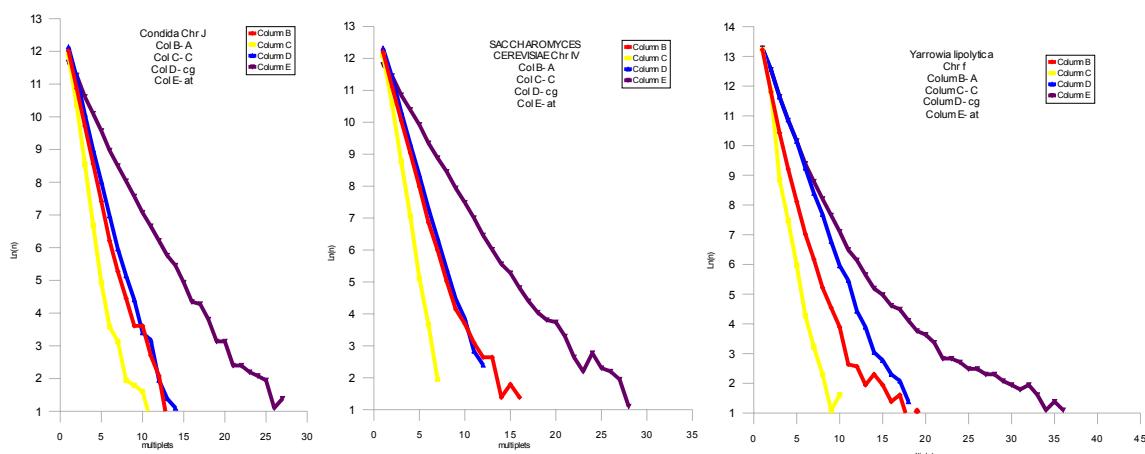
Примеры получения углов наклона на отдельных участках графиков разложений мультиплетов.

Граф. 7 А - *Ehctericia Coli O157H7*, В - *Plasmodium falciparum*

Таблица 1 – В первой колонке величина Q (- информационное совершенство) геномов приведённых в графиках 1-8. Данные по тангенсам углов наклона в вышеприведённых графиках, на различных участках Ni .

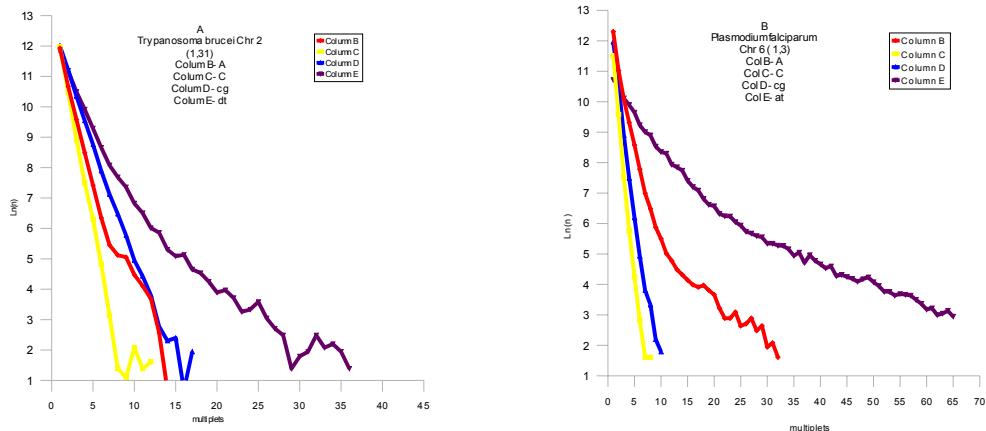


Граф 1

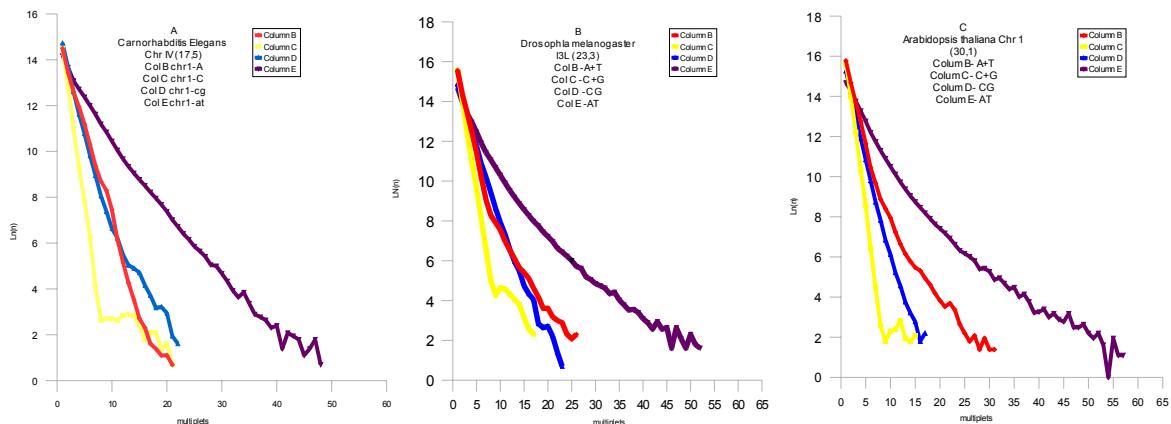


ГРАФ 2

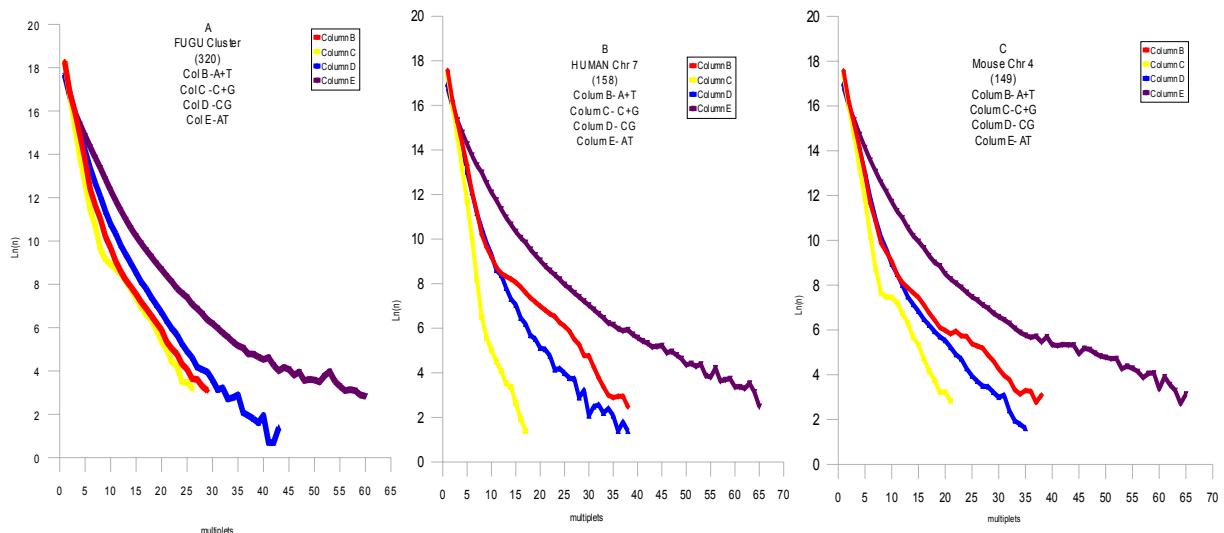
**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**



ГРАФ 3

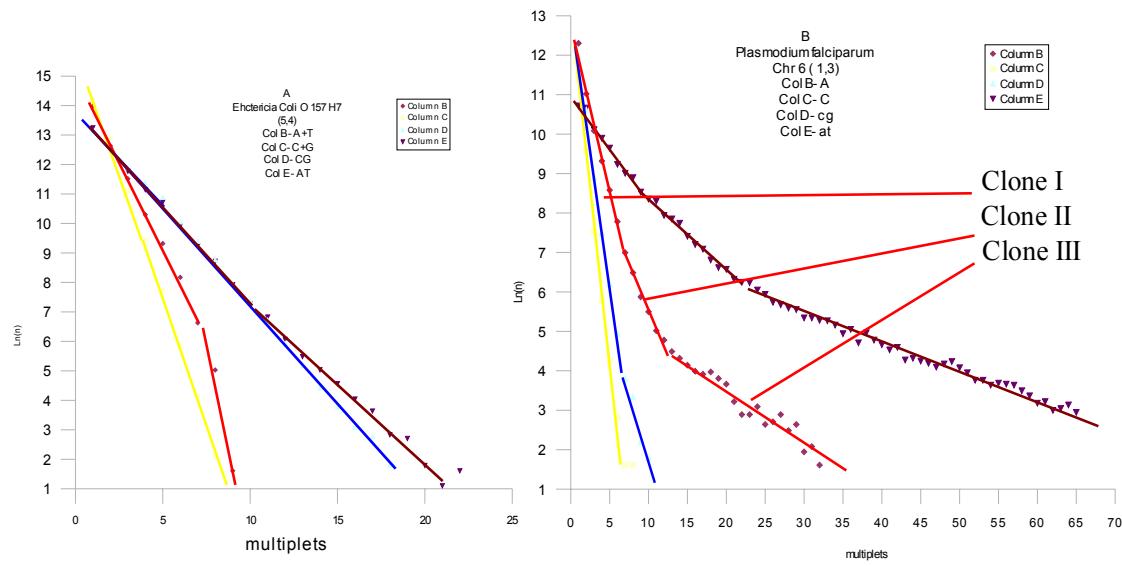


ГРАФ 4



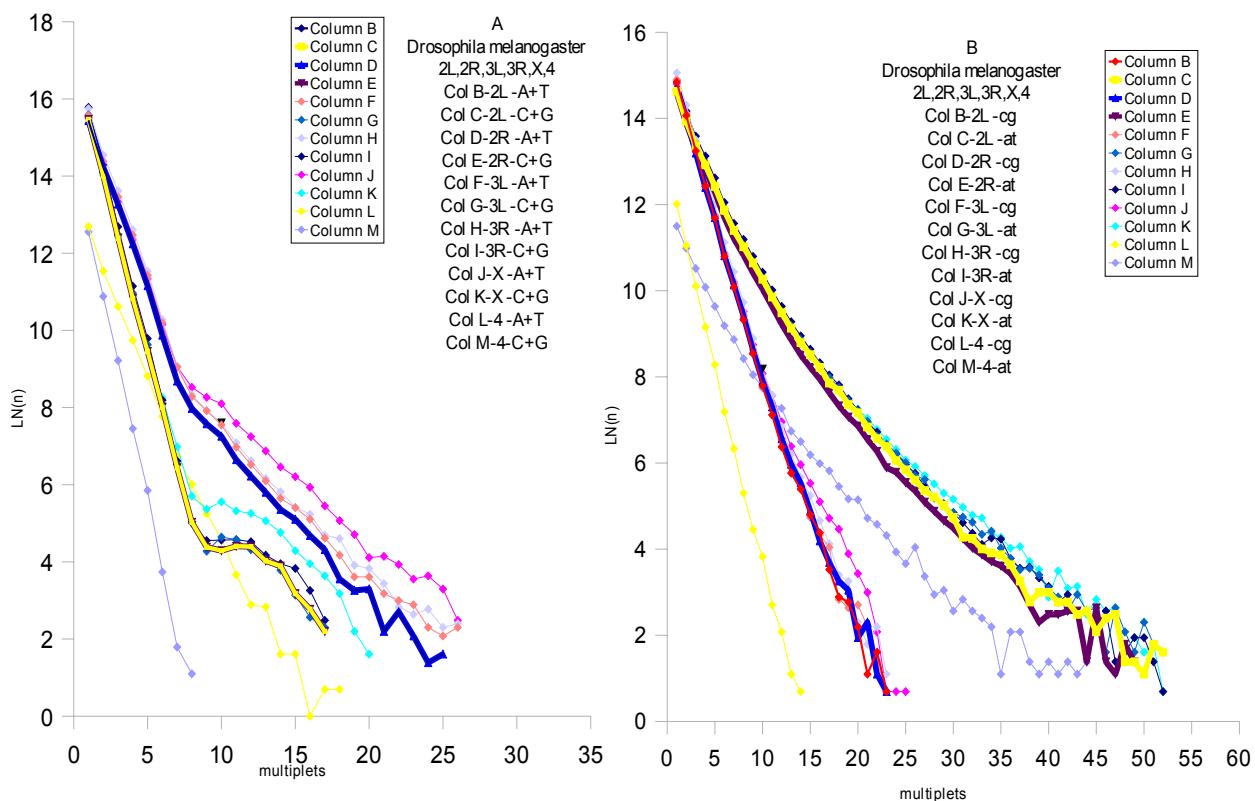
ГРАФ 6

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**



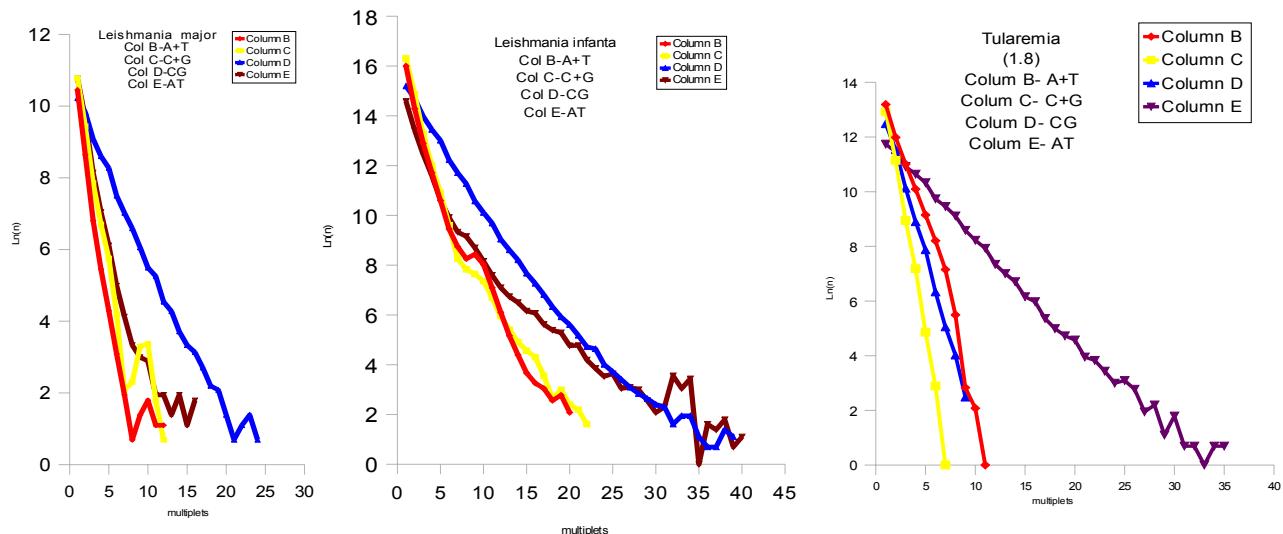
Graph 7

ГРАФ 7



ГРАФ 5

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**



ГРАФ 8

GENOME (A+T)	Q1	N1/N2- K(a+t)	N2/N3- K(a+t)	N3/N4- K(a+t)	N1/N2- K(c+g)	N2/N3- K(c+g)	N3/N4- K(c+g)	N4/N5- K(c+g)
An gambiae ch2	0,50	1/6 - 1,12	6/17 - 0,66	0,37	1/9 - 1,42	9/11 - -0,08	11/17 - 0,02	0,7
Apis mellifera Gn	0,37	1/7 - 0,91	0,37		1/9 - 1,46	9/12 - 0,21	0,59	
Dr melan Ch X	0,45	1/8 - 1,03	0,33		1/8 - 1,41	8/12 - 0,04	0,38	
Candida ch J	0,50	1/9 - 1,1 A	1,1		1/6 - 1,69 C	0,48		
Sacca cer ch IV	0,45	1/9 - 1,01 A	0,43		1,75 C			
Yarrow lip ch f	0,57	1/4 - 1,26 A	4/11 - 0,89	0,24	1/5 - 1,87 C	1,1		
E. Coli genome	0,89	1,22			1,6			
Giar lambla Gen	0,9	1,38 A			1,53 C			
Ence cuniculi G	0,83	1,3 A			1,47 C			
Trip brucei ch2	0,49	1/7 - 1,1 A	7/9 - 0,18	0,42	1,5 C			
Plas falcii ch6	0,13	1/3 - 1,1 A	3/7 - 0,75	7/10 - 0,56	0,16	1/4 - 2,25	1,3	
Carn eleg ch IV	0,48	1/16 - 0,89	0,67		1/8 - 1,7	8/14 - -0,1	0,41	
Arab tha ch1	0,31	1/6 - 1,05	6/12 - 0,62	0,35	1/8 - 1,9	8/11 - -0,1		
FUGU genome	0,63	1/5 - 1,2	5/11 - 0,69	0,32	1/8 - 1,23	8/13 - 0,24	0,38	
Gal Gallus chr1	0,54	1/7 - 1,06	7/13 - 0,39	0,27	1/8 - 1,46	10/17 - 0,23	0,48	
Human ch 1	0,53	1/8 - 1,07	8/11 - 0,5	11/24 - 0,16	0,3	1/8 - 1,56	0,48	
Mouse ch 3	0,46	1/8 - 1,1	8/12 - 0,5	12/20 - 0,27	20/29 - 0,11	0,3	1/8 - 1,1	8/10 - 0,0
Tularemia G-me	0,31	1/7 - 1,0	2,0			2,0		0,51

GENOME (A+T)	N1/N2- K(cg)	N2/N3- K(cg)	N3/N4- K(cg)	N1/N2- K(at)	N2/N3- K(at)	N3/N4- K(at)
An gambiae ch2	1/10 - 0,74	10/16 - 0,51	0,48	1/6 - 0,61	6/14 - 0,44	14/29 - 0,28
Apis mellifera Gn	1/12 - 0,78	0,37		1/7 - 0,43	7/16 - 0,27	18/40 - 0,15
Dr melan Ch X	1/10 - 0,78	0,47		1/7 - 0,5	7/13 - 0,39	13/28 - 0,21
Candida ch J	1/7 - 1,0	0,73		1/8 - 0,53	8/21 - 0,43	0,17
Sacca cer ch IV	1/9 - 0,98	0,73		1/14 - 0,47	14/23 - 0,37	0,36
Yarrow lip ch f	1/14 - 0,81	1,1		1/6 - 0,81	6/13 - 0,53	13/23 - 0,29
E. Coli genome	0,65			1/12 - 0,65	0,5	
Giar lambla Gen	0,82				0,72	
Ence cuniculi G	0,82				0,71	
Trip brucei ch2	0,77				1/7 - 0,64	7/14 - 0,4
Plas falcii ch6	1/7 - 1,5	0,7			1/9 - 0,29	9/22 - 0,19
Carn eleg ch IV	1/7 - 0,97	9/13 - 0,65	13/16 - 0,17	16/18 - 0,52	0,56	1/3 - 0,54
Arab tha ch1	1/8 - 1,1	0,75				3/13 - 0,37
FUGU genome	1/6 - 0,88	6/10 - 0,63	10/14 - 0,45	14/27 - 0,36	0,21	0,27
Gal Gallus chr1	1/8 - 1,06	8/12 - 0,44	0,26			1/9 - 0,45
Human ch 1	1/7 - 0,92	7/17 - 0,49	0,22			9/14 - 0,38
Mouse ch 3	1/7 - 1,02	7/13 - 0,55	0,29			14/24 - 0,26
Tularemia G-me	1,27					0,16

Таблица 1

Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

**REFERENCES:**

Susumu Ohno “Evolution by gene duplication” 1970 Y.

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>

**Contents**

**DEFINITION OF POSSIBLE SCENARIOS OF OCCURENCE, DEVELOPMENT AND  
REALIZATION PROBABILITY OF EMERGENCIES ON DANGEROUS INDUSTRIAL  
OBJECTS AT LOW TEMPERATURES OF EXPLOITATION.**

Aleksander Bolshakov<sup>1</sup>, Marina Zakharova<sup>1</sup>

The Institution of Russian Academy of Sciences, the V.P. Larionov's Institute of Physical-Technical Problems of the North, Siberian Branch of the RAS<sup>1</sup>, Russia, Yakutsk, Octyabrskaya 1

4

**STUDY OF THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF WELD ZONE  
OF TELESCOPIC COPPER-ALUMINUM COMPOUNDS**

Farid I. Murataev, Aleksei V. Gorbunov

Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI, 420111, Kazan,  
Russian Federation,

17

**BASES OF THE BUBBLE METHOD FOR TURBULENT FRICTION REDUCTION**

Aleksey R. Evseev and Leonid I. Maltsev

Federal State Budget Research Institution Kutateladze Institute of Thermophysics  
Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences Lavrentiev's ave. 1,  
Novosibirsk 630090, Russia

25

**RECYCLING OF THE WASTE SYNTHETIC AND NATURAL  
POLYMERS BY MICROMYCETES**

Ilya N. Kalashnikov<sup>1</sup>, Vladimir F. Uryash<sup>2</sup>, Nadezhda Yu. Kokurina<sup>2</sup>, Larisa A. Smirnova<sup>2</sup>,  
Alla E. Mochalova<sup>2</sup>, Vasili F. Smirnov<sup>2</sup>, Konstantin A. Zotov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Nizhniy Novgorod State University, Gagarin Str., Build. 23, Block 1,  
Nizhniy Novgorod 603950, Russia

<sup>2</sup>Research Institute of Chemistry, Nizhny Novgorod State University,  
Gagarin Str., Build. 23, Block 5, Nizhniy Novgorod 603950, Russia

49

**MODELLING OF EXTRUSION-TYPE SQUEEZE OF OIL CROPS WITH HYDRAULIC  
CONDUCTIVITY DEPENDENT ON OIL CONCENTRATION AND PRESSURE LEVEL**

Ilya A. Petrov

Institute of Continuum Media Mechanics, Russian Academy of Sciences,  
Academika Koraleva 1, Perm 614013, Russia

64

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**ГАЗОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ  
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ИЗ БЕНЗОЛА**

Досумов.К\*. [Умбеткалиев А.К.] Ергазиева Г.Е.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби «Центр физико химических методов исследования и анализа»\*; Институт органического катализа и электрохимии, г.Алматы, Казахстан,

72

**NEW SPECIMEN TO INHIBIT THE GROWTH OF THE FUNGI  
ON VARIOUS MATIREALS**

Liubov N. Lenkova

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences, 76A, Khoroshevskoye shosse, Moscow, 123007, Russia

83

**STRUCTURAL-MECHANICAL PROPERTIES OF SYSTEMS BASED  
ON POLYURETHANE BLOCK-COPOLYMERS**

Yuri M. Mikhailov<sup>1</sup>, Yurii M. Lotmentsev<sup>2</sup>, Liudmila V. Ganina<sup>1</sup>, Yurii B. Kalmykov<sup>1</sup>,  
Nataly N. Il'icheva<sup>2</sup>, Mikhail S. Kiselev<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institute of Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka,  
pr. Ac. Semenova, 1, Moscow region, 142432 Russia,

<sup>2</sup>Mendeleyev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Miusskaya sq., 9, 125047 Russia  
95

**SURFACTANTS SOLUBILIZING EFFECT ON OIL AND PRODUCED WATER TREATMENT**

Galia S. Khuzina, Lubov A. Magadova, Marina S. Podzorova

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, 65, Leninsky prospect,  
Moscow 119991, Russian Federation

104

**NEW MEANS AND METHODS FOR PROVIDING MATERIALS ANTIMICROBIAL  
RESISTANCE FOR SPACE APPLICATIONS**

Natalia D. Novikova

State Scientific Center of Russian Federation – Institute for Biomedical Problems of the Russian Academy of Sciences, 76A, Khoroshevskoye shosse, Moscow, 123007, Russia.

112

**NEW APPROACHES TO CERAMIC COMPOSITES CREATION**

Natalya N. Kluchnikova

Belgorod State Technological University named after V.G. Shoukhov,  
Belgorod, Russia (308012, Belgorod, Kostyukov street, 46)

124

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**ABOUT THE QUANTUM NATURE OF LOCALIZED PLASTIC DEFORMATION AUTOWAVES**

Nikita A. Ploskov, Lev B. Zuev, Vladimir I. Danilov

Institute of Strength Physics and Materials Science SB RAS, 2/4, pr. Akademicheskii, Tomsk, 634021, Russia

133

**DEVELOPMENT OF A NEW CONSTRUCTION OF INTERNAL CAPTURE PAPER ROLLS**

Nurgali T. Surashov, Zhanar E. Ibrayeva, Orynbasar G. Gazizov

Kazakh National Technical University named after K.I. Satpayev, 050013 Satpaev 22, Almaty, Republic of Kazakhstan

142

**RECYCLING OF TECHNOGENIC WASTES FROM THE PRODUCTION  
OF HIGH-CARBON FERROCHROME FOR REFRACTORY MATERIALS**

Ivan D. Kascheev<sup>1</sup>, Murat S. Dosekenov<sup>2</sup>, Kiril G. Zemlyanoy<sup>1</sup>,  
Dzhubadhan D. Izembetov<sup>2</sup>, Vladimir I. Zhuchkov<sup>3</sup>, Oleg V. Zaiakin<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Ural Federal University (620002, Russia, Ekaterinburg),

<sup>2</sup> Transnational Company "Kazchrome" (030015, Kazakhstan, Aktobe),

<sup>3</sup> Institute of Metallurgy, Ural division of Russian Academy of Sciences, (620016, Russia, Ekaterinburg)

154

**СИСТЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ НАНОПОРОШКИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК  
КАТАЛИЗаторы ПОЛУЧЕНИЯ ОЛЕФИНОВ**

Шешко Татьяна Федоровна, Серов Юрий Михайлович

Российский университет дружбы народов, Ул. Миклухо-Маклая, 6. г. Москва, 117198. Россия

165

**СИНТЕЗ РЕГУЛЯТОРОВ ИМПУЛЬСНЫХ СИСТЕМ АВТОМАТИЧЕСКОГО  
УПРАВЛЕНИЯ ЧИСЛЕННЫМ МЕТОДОМ**

В. И. Гончаров<sup>1</sup>, Т. Б. Ле<sup>1</sup>, В. А. Онуфриев<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Национальный Исследовательский Томский Политехнический Университет, Российская Федерация, г. Томск

<sup>2</sup> Томский Государственный Университет Систем Управления и Радиоэлектроники Российской Федерации, г. Томск,

176

**FEATURES OF DESIGNING A SINGLE TOOL TO RESTORE PROCESS  
OF WORN-OUT ELEMENTS OF BROACHING DETAILS**

Vladimir Shibakov, Ayrat Zagidullin, Dmitri Pankratov, Aynur Valiev, Rostislav Shibakov

Kama State Academy of Engineering and Economics, 423810, Naberezhnyi Chelny

187

**РАЗРАБОТКА СИСТЕМЫ АВТОМАТИЗИРОВАННОГО ПРОЕКТИРОВАНИЯ  
КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕМЕНТОВ  
ИСКУССТВЕННОГО ИНТЕЛЛЕКТА**

Denis Zharin, Ayrat Zagidullin, Azat Gumerov, Lenar Shafiqullin

Камская государственная инженерно-экономическая академия, 423810, Naberezhnyi Chelny

192

**Journal of International Scientific Publications:**  
**Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**WORKING OUT OF MATHEMATICAL MODELS OF APPOINTMENT**

**OF MODES OF CUTTING OF THERMOJET COMPOSITE MATERIALS**

Azat Gumerov, Ayrat Zagidullin, Denis Zharin, Lenar Shafiqullin

Камская государственная инженерно-экономическая академия, 423810, Naberezhnyi Chelny

200

**DEVELOPMENT OF POLYMER POWDER COATINGS SPECIAL-PURPOSE**

Engel R. Galimov<sup>1</sup>, Aleksandr. M. Muhi<sup>2</sup>, Vladimir G. Shibakov<sup>2</sup>,

Sergei V. Kuryntsev<sup>1</sup>, Nazira Ya. Galimova<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI,

420111, Kazan, Russian Federation,

<sup>2</sup>Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation.

215

**TECHNOLOGICAL AND OPERATIONAL PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS**

**BASED ON MODIFIED POLYVINYL CHLORIDE**

Engel R. Galimov<sup>1</sup>, Aleksandr. M. Muhi<sup>2</sup>, Nazira Ya.Galimova<sup>1</sup>,

Sergei V. Kuryntsev<sup>1</sup>, Vladimir G. Shibakov<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Kazan national research university named after A.N.Tupolev – KAI,

420111, Kazan, Russian Federation,

<sup>2</sup>Kama State Academy of Engineering-Economic, 423810, N. Chelny, Russian Federation

223

**VERTICAL-AXIAL COMPONENT WIND TURBINE WITH**

**A HIGH COEFFICIENT USING FOR WIND ENERGY**

Yersin Ch. Sh., \*Yersina A. K., Manatbev R.K., Tulepbergenov A.K. °

\*Al-Farabi, Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,

Kazakh State Women's Pedagogical University, Almaty, Kazakhstan,

231

**ABOUT THE DESIGN OF NEW HEURISTIC METHODS TO RESOLVE CREATIVE PROBLEMS**

Michail N. Leparov

Technical University- Sofia, 8, Kliment Ohridski Blvd., 1000 Sofia

237

**SOME WAYS TO DESIGN HEURISTIC METHODS**

Michail N. Leparov

Technical University- Sofia, 8, Kliment Ohridski Blvd., 1000 Sofia

247

**WORKING OUT OF THE HI-TECH SPLIT UP-SORTING EQUIPMENT**

Nurgali T. Surashov

Kazakh National Technical University named after K.I. Satpaev, 050013 Satpaev st. 22, Almaty, Republic of Kazakhstan

255

**Journal of International Scientific Publications:  
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3**  
**ISSN 1313-2539, Published at: <http://www.science-journals.eu>**

**DRANK COOLING AT THE USE OF THE AEROSTATICS DIRECTING**

Mikhail V. Derbin

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, 163002, Arkhangelsk, Russia

264

**SPRING-TONGUE AEROSTATICS DIRECTING BAND SAW WITH CHANGEABLE  
CURVATURE OF WORKING SURFACE**

Mikhail V. Derbin

Northern (Arctic) Federal University named after M.V. Lomonosov, 163002, Arkhangelsk, Russia

271

**EVOLUTION ORIGIN OF MODERN GENOME**

Sergey Nikolayevich Astashkin, Russia

279