

Вывод

Метод геометрического программирования, описанный на примерах решений двух технико-экономических задач, показывает относительную простоту и наглядность метода. В расчетную часть метода геометрического программирования введено понятие о т.н. квалиметрических образах исходных объектов. Квалиметрические образы обладают наглядностью, легко поддаются геометрическим преобразованиям, дают возможность осуществлять оптимизацию технических решений по минимуму исходных данных. Следующей стадией развития метода геометрического программирования можно принять необходимость разработки компьютерной программы для расчетов по этому методу на основе принципов, описанных в данной работе.

Литература

1. Зенер К. Геометрическое программирование и техническое проектирование. Пер. с англ., 1973 г. 112 с.
2. Дубицкая Г.В. Геометрические методы квалиметрии: теория и применение. Изд. АСМС, 2006 г., 160 стр.
3. Мартишкин В.В., Прилепина Н.Н., Фазлулина М.Э. Контроль качества на основе использования квалиметрических образов технических изделий. Известия МГТУ МАМИ. Научный рецензируемый журнал. М., МГТУ МАМИ, №1(11), 2011 г., с.169-174.

Выбор методики определения платиноидов при утилизации автомобильных катализаторов

д.т.н. проф. Бобович Б.Б., Савко

Университет машиностроения

8 (495) 223-05-23, доб.1313 boris0808@yandex.ru

Аннотация. Проведён анализ существующих физических и химических методов количественного определения химических элементов. Рассмотрено использование аналитических методов контроля содержания металлов платиновой группы в продуктах утилизации автомобильных катализаторов. Показано, что для определения содержания металлов платиновой группы на различных стадиях обогащения лома отработанных автомобильных катализаторов целесообразно использовать атомный спектральный анализ (при низком содержании МПГ) и рентгенофлуоресцентный анализ (по мере обогащения лома).

Ключевые слова: отработанные автомобильные катализаторы; атомный анализ; спектральный анализ; рентгенофлуоресцентный анализ.

Введение

Загрязнение воздуха вредными выбросами автомобилей в конце XX века стало одной из глобальных экологических проблем.

Более половины территории в крупных городах уверенно относится к неблагоприятной зоне, и средняя концентрация вредных веществ в воздухе таких городов превышает ПДК в 5 и более раз. Виной этих неутешительных показателей является автотранспорт.

Как показано в анализе состояния окружающей среды в Российской Федерации [1], автомобильный транспорт и в 2011 году оставался крупнейшим загрязнителем атмосферного воздуха. Вместе с тем, по данным Росгидромета, в последние годы в России наметилась устойчивая тенденция снижения в воздухе городов средних концентраций вредных примесей: оксида углерода, оксидов азота, бенз(а)пирена, содержащихся в выхлопных газах автомобилей. Это является следствием обновления парка автомобилей с заменой автомобилей старых модификаций на автомобили, в конструкции которых установлен катализатор дожигания выхлопных газов. Эта тенденция, по-видимому, сохранится и в дальнейшем до полного выведения из эксплуатации автомобилей старой конструкции без катализаторов.

Конструкция автомобильного катализатора

Автомобильные катализаторы представляют собой металлический или керамический носитель с пористой структурой, на которую нанесены каталитически активные металлы платиновой группы (МПГ) - платина, палладий, родий. Эти металлы не участвуют в химических реакциях, но инициируют химические процессы окисления и восстановления токсичных продуктов, содержащихся в выхлопных газах.

Площадь поверхности катализаторов достигает нескольких сот квадратных метров при толщине слоя каталитически активных металлов несколько микрон. Общая их масса не превышает 2 грамм, а концентрация по отношению к массе носителя составляет 0,09-0,13 % массовых.

По мере эксплуатации происходит растрескивание каталитического слоя и зашлаковывание ячеек катализатора продуктами сгорания автомобильного топлива (рисунок 1).

Отработанные катализаторы являются ценным вторичным ресурсом, т.к. содержание драгоценных металлов в них в десятки раз больше содержания МПГ в минеральном сырье. В настоящее время автокатализаторы, выходящие из эксплуатации, у нас в стране не утилизируются из-за отсутствия доступной технологии видовой сепарации МПГ от металлического или керамического носителя.

Утилизация автокатализаторов может проводиться гидрометаллургическим [2,3] и пирометаллургическим [4] способами. Но при любой технологии, первой и важнейшей стадией должно быть обогащение лома катализаторов по МПГ, что является трудоёмким и малоизученным процессом.

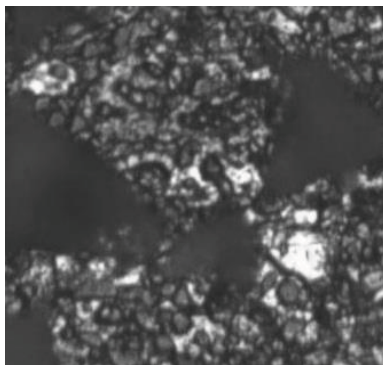


Рисунок 1. Рабочая поверхность зашлакованного катализатора x200

Обогащение отходов, содержащих МПГ, следует вести до требований аффинажных заводов, которые применяют для переработки сырьё с содержанием платины не менее 10 %. При обогащении необходим контроль содержания драгоценных металлов в промежуточных продуктах с целью установления оптимальных технологических режимов.

Поскольку при обогащении лома на разных стадиях процесса содержание МПГ в продуктах переработки изменяется в сотни раз, то для оценки результатов целесообразно использование аналитических методов контроля с разными пределами измерения содержания металлов [5].

Химические методы определения состава вещества

Методы количественного определения элементов подразделяются на химические и физические. Химические методы основаны на химических реакциях, а в основе физических методов лежат различные физические явления и зависимость какого-либо физического свойства от состава исследуемого образца, которая описывается известным уравнением [6].

Среди различных методов необходимо выбрать такие, которые наряду с высокой чувствительностью обладали бы экспрессностью и минимальными требованиями к подготовке пробы [7].

Основной проблемой химических методов определения платины является сложность состава большинства исследуемых образцов, а также низкое содержание платины во многих из них. Поэтому известные методы анализа предусматривают сложные процедуры отделения платины от сопутствующих компонентов. Для этой цели наиболее часто приме-

няются сорбция, соосаждение, экстракция, хлорирование. В подготовленных такими методами образцах содержание платины определяют нейтронно-активационным методом, хроматографией, различными фотометрическими и другими методами.

Определение содержания металлов платиновой группы многими химическими методами предполагает взвешивание их после выделения из растворов при действии различных восстановителей. Гравиметрический анализ заключается в прокаливании с последующим восстановлением в атмосфере водорода различных малорастворимых соединений платины, таких как гидраты окислов, сульфиды, соединения с органическими азот-, кислород- и серо-содержащими реагентами и других. Существуют различные органические и неорганические восстановители, осаждающие платину из растворов ее соединений в виде металла. Такие реагенты, как муравьиная и щавелевая кислота, соли ванадия (II), меди, ртути (I) применяют для выделения платины при её содержании в количествах от нескольких десятков миллиграммов до десятых долей грамма [8].

В современной аналитической химии металлов платиновой группы широко используется метод спектрофотометрии, относящийся к абсорбционным методам и основанный на измерении поглощения «узкого» (монокроматического) пучка света окрашенным раствором. Данный метод характеризуется быстротой определения содержания химических элементов в широком интервале концентраций – от 0,07 до 1170 мкг/мл. Для определения содержания химических элементов спектрофотометрическим методом предварительно получают устойчивые комплексные соединения.

Но ввиду случайных погрешностей, появляющихся при подготовке растворов, метод спектрофотометрии большинством аналитиков считается недостаточно чувствительным.

В конечном итоге, использование токсичных продуктов и сложность подготовки пробы путём выделения МПГ из сложных химических соединений ограничивает применение химических методов анализа.

Физические методы определения состава веществ

В основе физических методов количественного анализа лежат ядерно-физические процессы. Такие методы обладают малой трудоёмкостью, экономичны, позволяют быстро провести анализ, результат которого автоматически обрабатывается компьютером.

Ядерно-физические методы анализа основаны на облучении исследуемого образца потоками возбуждающего излучения, регистрации вторичного излучения от атомов облученного образца и сравнении его с излучением эталонных образцов [9].

Спектральные методы анализа используют электромагнитные излучения с различной длиной волны, от рентгеновского до микроволнового, и включают эмиссионный, абсорбционный, рентгеновский, радиоспектральный и другие виды анализа. Они являются бесконтактными и неразрушающими.

Вторичные излучения проявляются в виде спектров линий и полос, характерных для химических элементов. Поэтому такие методы исследования называются спектральными.

В основе спектрального анализа лежит спектроскопия атомов химических элементов. Положение линий на спектре позволяет судить о химическом составе вещества, а их интенсивность даёт возможность определить процентное содержание химических элементов. Для этого необходимо сравнить интенсивность линий полученного спектра с интенсивностью линий спектра эталонного образца с известным содержанием элементов. Для проведения сравнения существуют эталонные таблицы и атласы спектров. В настоящее время такое сравнение проводится компьютером автоматически с помощью установленного программного обеспечения.

Существующие физические методы анализа различаются не только видом возбуждающего излучения, но также реакцией исследуемого вещества на облучение и способами регистрации вторичного излучения.

В зависимости от вида источника первичного излучения, вторичное излучение может проявляться в виде спектра испускания и спектров поглощения. Эти спектры определяются свойствами электронных оболочек атомов облучаемого вещества, колебаниями его атомных

ядер и другими характеристиками химических элементов.

Спектральный анализ проводят с помощью приборов, которые позволяют получать и изучать спектры, образующиеся при взаимодействии с исследуемым веществом потока энергии, в результате которого происходит отражение, поглощение, рассеяние или люминесценция первичного излучения [10].

Ядерно-физические методы анализа весьма разнообразны как по типу первичного излучения, воздействующего на образец, так и по способу регистрации возникающего вследствие облучения эффекта. Они обладают различной чувствительностью, точностью и пределами обнаружения (диапазонами концентраций) исследуемого образца. Поэтому у каждого образца имеются свои границы применимости для определения содержания химических элементов. Как правило, в исследовательских целях целесообразно использовать несколько физических методов определения количественного содержания химических элементов.

Среди различных спектральных методов наибольший интерес представляют рентгено-спектральные и атомно-спектральные методы. Они могут быть использованы для быстрого определения содержания широкого спектра химических элементов в материалах сложного состава, не требуют специальной подготовки проб, универсальны (пригодны для исследования образцов в жидком, твёрдом, порошкообразном состоянии), обладают высокой точностью определения содержания элементов и высокой чувствительностью и селективностью по отношению к определяемым элементам.

Их применяют в металлургии, геологии, исследовании руд, шлаков и других веществ и материалов.

Рентгеноспектральный анализ основан на излучении химическим элементом при облучении ионизирующими частицами характеристического рентгеновского излучения. Такое излучение может быть следствием первичного рентгеновского излучения или γ -излучения, облучения α и β -частицами, испускаемыми радиоактивными изотопами (^{55}Fe , ^{241}Am , ^{109}Cd и др.) и другими частицами с высокой энергией [11].

Электронная бомбардировка исследуемого образца вызывает появление характеристического спектра элемента, по поглощению линий которого судят о составе образца.

Рентгеноспектральный анализ с использованием первичного рентгеновского излучения называется рентгено-флуоресцентным, он широко используется в промышленном производстве и лабораторных исследованиях, благодаря чрезвычайно простому для применения приборному оформлению и лёгкой расшифровке полученных спектров. Однако точность определения рентгено-флуоресцентными аппаратами снижается с уменьшением атомного номера химического элемента. Они позволяют определять широкий спектр химических элементов при содержании от 10^{-1} – 10^{-3} %. Более высокими пределами обнаружения химических элементов обладают рентгеноспектральные методы с использованием радиоактивных изотопов.

Атомно-спектральные методы включают атомный абсорбционный и атомный эмиссионный анализы. Первый основан на излучении спектров поглощения вещества, полученных при пропускании через него яркого пучка света. При этом часть энергии светового пучка поглощается свободными электронами, атомами и ионами, что позволяет получать спектры с линиями поглощения, по положению которых судят о составе образца.

Атомный абсорбционный анализ отличается простотой и высокой точностью определения как больших, так и малых концентраций химических элементов в пробах и не уступает по точности химическим методам анализа, превосходя их по простоте и длительности испытания.

Атомно-абсорбционные спектрометры обеспечивают пределы измерений при атомизации в пламени 10^{-6} – 10^{-3} %, а в графитовых атомизаторах 10^{-8} – 10^{-5} %. Процесс определения содержания элементов автоматизирован.

Атомный эмиссионный анализ основан на изучении спектров излучения, полученных при высокой температуре (более 3000 °C), создаваемой плазмой, электрической дугой или искрой. При этом происходит возбуждение атомов и послойное распыление образца с поверхности. Такой анализ удобен для изучения послойного состава образцов материала.

Атомный эмиссионный анализ обладает высокой экспрессностью, хорошей (0,5-3 %) точностью, позволяет определять широкий спектр химических элементов в интервале концентраций от 10^{-5} до 10^{-4} % (а с использованием плазмы - от 10^{-7} до 10^{-4} %), простым аппаратным оформлением. Его используют как при контроле технологических процессов, так и при проведении научных исследований.

Несколько особняком стоит микрорентгеноспектральный (микрозондовый) анализ. Он используется для определения элементного состава с поверхности образца, обладает высоким разрешением порядка 10 нм и увеличением 300 000. Для его проведения необходимо специальное оборудование (растровый электронный микроскоп) и довольно сложные образцы исследуемых материалов. Принцип работы заключается в облучении микроскопического участка поверхности тонким высокоскоростным электронным зондом и исследовании характеристического рентгеновского излучения атомов этой поверхности. Этот метод не пригоден для исследования объёмных образцов, в т.ч. порошкообразных. Микрозондовый спектральный анализ позволяет изучать поверхностный состав образца.

Сравнительная характеристика спектральных методов анализа химического состава вещества приведена в таблице.

Таблица

Характеристика спектральных методов анализа

Метод	Нижние пределы обнаружения, %	Чувствительность метода	Экспрессность метода
Атомный эмиссионный	$10^{-5} - 10^{-4}$ (с использованием дуги, искры) $10^{-7} - 10^{-4}$ (с использованием плазмы)	Высокая	Средняя
Атомный абсорбционный	$10^{-6} - 10^{-3}$ (в пламени) $10^{-8} - 10^{-5}$ (в графитовом анализаторе)	Высокая	Высокая
Рентгено-спектральный	$10^{-3} - 10^0$	Низкая	Высокая
Рентгено-флуоресцентный	$10^{-3} - 10^{-1}$	Средняя	Очень высокая

Заключение

Из сравнительного анализа методов определения химического состава веществ можно сделать следующие выводы.

Методы химического анализа обладают высокой точностью и пределами обнаружения химических элементов, трудоёмки и длительны.

Ядерно-физические методы спектрального анализа обладают большой экспрессностью, доступны, не требуют специальной подготовки проб.

Для проведения ядерно-физического спектрального анализа разработано значительное количество портативных и стационарных лабораторных приборов, позволяющих проводить оперативное определение содержания химических элементов.

Приборы для спектральных методов анализа обладают различной чувствительностью, и определение состава исследуемых образцов целесообразно проводить различными методами.

Для определения содержания металлов платиновой группы на различных стадиях обогащения лома отработанных автомобильных катализаторов целесообразно использовать атомный анализ (при низком содержании МПГ) и рентгенофлуоресцентный анализ (по мере обогащения лома).

Литература

10. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2011 году».
2. Щипачёв В.А. Технология и аппаратная схема извлечения металлов из автокатализато-

ров. Химическая технология, – 2011, №2.

3. Пат. 2209843. Способ извлечения платиновых металлов из автомобильных катализаторов / В.А. Шипачев; опубл. 14.01.2008.

4. Пат. 2121007. Способ первичной обработки лома и отходов, содержащих драгметаллы / О.Б. Ранский, А.М. Евгенов, А.И. Вольхин; опубл. 27.06.2004.

5. Барышников И.Ф. Пробоотбирание и анализ благородных металлов. –М.: Metallurgia, 1968. – 400 с.

6. Ситтиг М. Извлечение металлов и неорганических соединений из отходов. – М.: Metallurgia, 1985. – 408 с.

7. Золотов Ю.А. , Дорохова Е.Н. , Фадеева В.И. и др. Методы химического анализа. Учеб. для вузов /. Изд. 2-е, переработ. и доп. М.: Высш. шк., 1999. – 494 с.

8. Алесковский В.Б. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: Учеб. пособие Л.: Химия, 1988. – 376 с.

9. Якубович А.Л., Зайцев Е.И. Ядерно-физические методы анализа минерального сырья. – М.: Атомиздат, 1973. – 198 с.

10. Якубович А.Л., Варварица В.И., Залетин В.М. Аппаратура для аналитического контроля техногенного металлосодержащего сырья. Экология и промышленность России, – 1999, №11.

11. Калинин Б.Д., Карамышев Л.Н., Плотников Р.И. и др. Применение портативного рентгеновского спектрометра СПАРК 1М для определения тяжёлых металлов в объектах окружающей среды // Заводская лаборатория. 1998. Т.64, вып. 8. С.15-19.

Гипотеза о точности расчёта силы резания. Параметры резания. Разработка математической модели

к.т.н. доц. Волков А.В., Матвеев С.В.
Калужский филиал МГТУ им. Н.Э. Баумана
89065088371, 89206113144

Аннотация. Проведена оценка возможностей априорного определения точности расчёта силы резания в случае значительного роста учитываемого количества параметров резания. Разработана гипотетическая математическая модель предварительной оценки точности расчётов сил резания при точении конструкционных сталей. В качестве гипотетической модели предложена гиперболическая зависимость погрешностей усилия резания от количества параметров, определяющих процесс резания. Даны рекомендации по оценке точности определения усилия резания в зависимости от количества учитываемых параметров процесса, а также - по проведению с помощью разработанной модели априорных оценок погрешностей расчёта усилия резания в подмодулях CAD/CAM/CAE/PDM – систем.

Ключевые слова: математическая модель, точение, усилие резания, система резания, параметры, факторы, гипотеза о точности, погрешности, взаимосвязи и взаимовлияние, гиперболическая зависимость.

Известно, что в практике проектирования процессов резания традиционно используются эмпирические формулы для расчёта составляющих силы резания. Однако для современных методов оптимизации автоматизированного производства они не обеспечивают требуемой точности, что может приводить к серьёзным ошибкам, которые через справочную литературу попадают непосредственно в расчётные модули различных САПР, снижая их эффективность [1,2]. Это имеет принципиальное значение, т.к. в отечественных и зарубежных справочниках по режимам резания, зачастую используемых разработчиками CAD/CAM/CAE/PDM – систем, сведения о точности представленных формул практически отсутствуют, на что обращали внимание, например, Г.И. Грановский и А.Л. Воронцов [3,4].

Необходимо учесть, что чисто аналитическое определение сил резания - это одна из сложнейших задач теории резания металлов, над которой трудятся коллективы многих науч-