

ВЕСТНИК

НАЦИОНАЛЬНОГО ТЕХНИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА «ХПИ»

Сборник научных трудов

Тематический выпуск

«Химия, химическая технология и экология»

10'2008

Издание основано Национальным техническим университетом «ХПИ»
в 2001 году

Госиздание

Свидетельство Госкомитета

По информационной политике Украины

КВ № 5256 от 2 июля 2001 года

КООРДИНАЦИОННЫЙ СОВЕТ

Председатель

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

Секретарь координационного совета

К.А. ГОРБУНОВ, канд. техн. наук

А.П. Марченко, д-р техн. наук, проф.

Е.И. Сокол, д-р техн. наук, проф.

Е.Е. Александров, д-р техн. наук, проф.

А.В. Бойко, д-р техн. наук, проф.

Т.С. Воропай, д-р фил. наук, проф.

М.Д. Годлевский, д-р техн. наук, проф.

А.И. Грабченко, д-р техн. наук, проф.

В.Г. Данько, д-р техн. наук, проф.

В.Д. Дмитриенко, д-р техн. наук, проф.

В.В. Епифанов, д-р техн. наук, проф.

П.А. Качанов, д-р техн. наук, проф.

А.Ф. Кириченко, д-р техн. наук, проф.

В.Б. Клепиков, д-р техн. наук, проф.

В.И. Кравченко, д-р техн. наук, проф.

О.К. Морачковский, д-р техн. наук, проф.

В.И. Николаенко, д-р ист. наук, проф.

П.Г. Перерва, д-р техн. наук, проф.

Н.И. Погорелов, д-р техн. наук, проф.

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

В.Б. Самородов, д-р техн. наук, проф.

В.П. Себко, д-р техн. наук, проф.

В.И. Таран, д-р техн. наук, проф.

Ю.В. Тимофеев, д-р техн. наук, проф.

Н.А. Ткачук, д-р техн. наук, проф.

М.П. Требин, д-р фил. наук, проф.

А.Ф. Шеховцов, д-р техн. наук, проф.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Ответственный редактор

М.И. Рыщенко, д-р техн. наук, проф.

Ответственный секретарь

Г.Н. Шабанова, д-р техн. наук, проф.

В.Л. Авраменко, канд. техн. наук, проф.

Б.И. Байрачный, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. Брагина, д-р техн. наук, проф.

Ф.Ф. Гладкий, д-р техн. наук, проф.

Г.И. Гринь, д-р техн. наук, проф.

И.Н. Демидов, д-р техн. наук, проф.

А.М. Каратеев, д-р хим. наук, проф.

Н.Ф. Клещев, д-р техн. наук, проф.

А.Я. Лобойко, д-р техн. наук, проф.

А.П. Мельник, д-р техн. наук, проф.

А.С. Савенков, д-р техн. наук, проф.

Г.Д. Семченко, д-р техн. наук, проф.

С.А. Слободской, д-р техн. наук, проф.

Р.Д. Сытник, д-р техн. наук, проф.

Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ, д-р техн. наук, проф.

В.И. Тошинский, д-р техн. наук, проф.

В.П. Шапорев, д-р техн. наук, проф.

АДРЕС РЕДКОЛЛЕГИИ

61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, НТУ «ХПИ»

Кафедра керамики

Тел. (057) 707-60-51

Харьков 2008

УДК 621.833

Вісник Національного технічного університету “Харківський політехнічний інститут”. Збірник наукових праць. Тематичний випуск “Хімія, хімічна технологія та екологія”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2008. – № 10. – 176 с.

У збірнику представлено теоретичні та практичні результати наукових досліджень та розробок, що виконані викладачами вищої школи, аспірантами, науковими співробітниками, спеціалістами різних організацій та підприємств.

Для наукових співробітників, викладачів, аспірантів, спеціалістів.

В сборнике представлены теоретические и практические результаты научных исследований и разработок, которые выполнены преподавателями высшей школы, аспирантами, научными сотрудниками, специалистами различных организаций и предприятий.

Для научных работников, преподавателей, аспирантов, специалистов.

**Друкується за рішенням Вченої ради НТУ “ХПІ”,
протокол № 5 від 18.04.2008 р.**

В.О. КУЛІК, канд. техн. наук, **А.А. САЛЄЙ**, канд. техн. наук,
Л.В. ЗАХАРОВА, канд. техн. наук, **О.О. СІГУНОВ**, канд. техн. наук,
Н.П. ПЄСКОВА, ДВНЗ «УДХТУ», м. Дніпропетровськ

ВИВЧЕННЯ ВПЛИВУ ДИСПЕРСНОСТІ СИРОВИННОЇ СУМІШІ, ЩО МІСТИТЬ ДОМЕННИЙ ГРАНУЛЬОВАНИЙ ШЛАК, НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА БУДІВЕЛЬНО-ТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ

Встановлено вплив дисперсності сировинної суміші, що містить у своєму складі доменний гранульований шлак, на мікроструктуру портландцементного клінкеру. Практично доведено, що будівельно-технічні властивості цементу випаленого із сировинної суміші з тониною помелу 16 – 18 мас.% клінкеру не поступається таким продукту виготовленому згідно існуючого технологічного регламенту виробництва.

The influence of a subtlety of crushing of a raw mix is established which contains in the structure slag, on microstructure Portland cement of clinker. Practically is proved, that bilding-technical properties of cement burnt from a raw mix with a subtlety of crushing of 16-18 weights. % of clinker do not concede to those for a product of the manufacture, made according to the existing technological rules.

Можливість випалу портландцементного клінкеру без ускладнень технологічного процесу із грубодисперсної сировинної суміші ($\Sigma R^{008} = 16 - 18$ мас. %), яка містить в своєму складі доменний гранульований шлак підтверджено дослідженнями [1, 2]. Проведені хімічний, рентгенофазовий аналізи, а також інфрачервона спектроскопія отриманого клінкеру підтвердили практичну його ідентичність за мінералогічним складом із клінкером, виготовленим згідно технологічного регламенту виробництва. Проте відомо, що окрім необхідного складу мінералів, важливими характеристиками клінкеру є їх розміри, характер кристалізації та розподіл по об'єму речовини. Саме ці фактори можуть суттєво впливати на фізико-механічні властивості цементу, особливо на його гідравлічну активність. Тому важливим етапом встановлення можливості отримання якісного портландцементного клінкеру із сировинної суміші з дисперсністю 16 – 18 мас. % залишку на ситі № 008 є встановлення взаємозв'язку його мікроструктури з гідравлічною активністю та основними будівельно-технічними властивостями цементів.

Петрографічний аналіз клінкерів, отриманих в лабораторних умовах із сировинних сумішей з тониною помелу 8, 10, 12, 14, 16, 18 та 20 мас. % залишку на контрольному ситі (СС-8, СС-10, СС-12, СС-14, СС-16, СС-18 та СС-20, відповідно) проводився в полірованих шліфах з використанням мікроскопів NU-2 та МИН-9 ($\times 400$).

Структура клінкера, отриманого із сировинної суміші СС-8, характеризується чітко ограненими кристалами аліта (рисунок (а)), які кристалізуються у вигляді багатокутних (частіше шестикутних) кристалів. На поверхні шліфа їх розподіл досить рівномірний. Розміри кристалів аліта змінюються від 5 до 40 мкм із перевагою кристалів 25 – 30 мкм, що дозволяє віднести клінкер до мілкокристалічного. Зерна беліта мають неправильну форму, переважно округлу й овальну. Вони розміщуються переважно навколо кристалів аліта, у вигляді одиночних моновітних зерен, з розмірами в кілька разів меншими зерен аліта. Також спостерігаються незначні включення беліта в алітову фазу. Подібне явище характерне для клінкерів, отриманих на запісоченій сировині. Проміжна речовина має різну відбивну здатність, що говорить про її двофазність.

Клінкери, отримані на базі сировинних сумішей СС-10 і СС-12 характеризуються чіткою кристалізацією алітової складової (рисунок (б, в)), хоча в достатній мірі спостерігається й неправильна форма шестикутників в аліту. Розміри таких кристалів від 15 до 50 мкм із перевагою кристалів з розмірами 25 – 30 мкм. Беліт має ту ж структуру і розміщення, що і клінкер із СС-8. Характер розміщення кристалів двоякий. Спостерігаються як великі поля з рівномірним розміщенням мінералів, так і ділянки з нерівномірно-зернистим розміщенням.

Проміжна речовина – двофазна – світла фаза, характерна для алюмоферитів кальцію, і речовина з меншою відбивною здатністю у вигляді невеликих призм, розміри яких складають у середньому $1/20$ – $1/50$ від розміру зерна аліту. Зазначені ознаки характерні трикальцієвому алюмінату.

Зі зменшенням дисперсності сировинної суміші до 14 – 16 мас. % структура клінкеру (рисунок (г, д)) має більш нерівномірний розподіл мінералів по поверхні шліфа. Поля аліту займають значні площі. Його кристали мають чітке огранювання, однак це переважно неправильні зерна з чітко вираженими темними вкрапленнями белітової фази. Величина кристалів аліту змінюється від 10 до 80 мкм із переважними розмірами 30 – 50 мкм. Навколо зерен аліту спостерігаються дрібні зерна беліту.

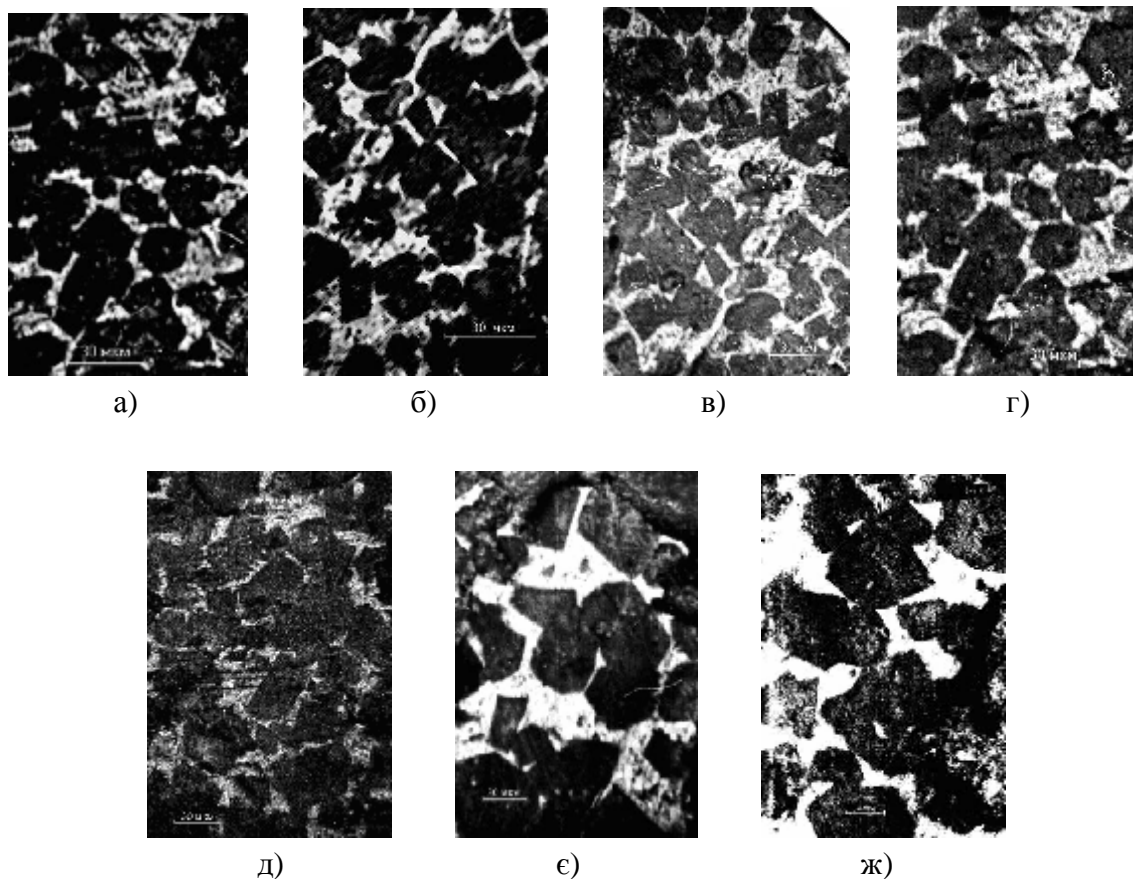


Рисунок – Структура портландцементного синтезованого клінкеру:

- а) клінкер з СС-8 (мілнокристалічна структура);
- б) те ж з СС-10 (мілнокристалічна структура);
- в) те ж з СС-12 (мілнокристалічна структура);
- г) те ж з СС-14 (середньокристалічна структура);
- д) те ж з СС-16(середньокристалічна структура);
- е) те ж з СС-18 (крупнокристалічна структура);
- ж) те ж з СС-20 (крупнокристалічна структура)

Необхідно відзначити, що вся поверхня описаних вище клінкерів пронизана досить великими порами, розмір яких знаходиться в межах від 30 до 100 мкм.

Клінкер, випалений із сировинних сумішей з дисперсністю 18 і 20 мас. % (рисунок (е, ж)) має нерівномірно-зернисту структуру. Аліт переважно крупнокристалічний (з розмірами до 90 – 100 мкм) неправильної форми, однак чіткість граней його кристалів зберігається. Більшість кристалів зрослі зі скошеними кінцевими гранями. Беліт представлений різноманітними кристалами як у вигляді округлих зерен з розмірами 15 – 30 мкм, так і у вигляді зерен, у яких немає плавних контурів. Поверхня деяких кристалів на

площині шліфа має зазубрені краї, що представляє не що інше, як кінцеві грані складносдвійникованих пластинок. Проміжна речовина двофазна, її відбивна здатність мало відрізняється від такої для вищерозглянутих клінкерів. Наявність у полірованому шліфі каплеподібних темних зерен незв'язаного вапна, а також кристалів периклазу петрографічно не виявлено.

З метою вивчення впливу дисперсності сировинної муки при випалі клінкеру на ступінь гідратації отриманих цементів продукти їх гідратації після 7 діб твердіння були піддані рентгенофазовому аналізу. Аналізуючи дифрактограми гідратованих зразків необхідно відмітити незначну різницю в інтенсивності піків в ряду цементів, отриманих із сировинних сумішей із дисперсністю від 8 до 20 мас. %. При порівнянні дифрактограм зразків синтезованих клінкерів із сировинних сумішей з різним залишком на контрольному ситі встановлено, що в гідратованих зразках в 7-ми добовому віці відсутні дифракційні максимуми характерні алітовій фазі, а практична рівна кількість Ca(OH)_2 , що утворився під час гідратації свідчить про незалежність гідратаційної активності клінкерів від дисперсності сировинної суміші.

Дослідження впливу дисперсності сировинної муки на гідравлічну активність синтезованих клінкерів проводилось шляхом розмелу їх разом з гіпсовим камінням до повного проходу одержуваного цементу через сито № 008. Фізико-механічні дослідження проводили в малих зразках с розмірами $(1,41 \times 1,41 \times 1,41) \cdot 10^{-2}$ м, виготовлених з тіста нормальної густини. В якості об'єкту порівняння був використаний промисловий клінкер обертових печей ВАТ "Кривий Ріг Цемент", (м. Дніпродзержинськ), підготовлений до випробувань вищевказаним способом. Слід зазначити, що відповідно до технологічного регламенту виробництва цементу на зазначеному підприємстві, тонина помелу сировинної муки не повинна перевищувати 12 мас. % залишку на ситі № 008.

Основні фізико-механічні властивості досліджуваних цементів наведені в таблиці.

Аналіз отриманих результатів показує, що загрублення сировинної муки до 20 мас. % практично не впливає на нормальну густоту і терміни тужавіння цементного тіста. Гідравлічна активність цементів в усі терміни твердіння (2, 7, 14 і 28 діб) була близька. Необхідно, звичайно, відзначити зменшення міцності зразків на 11 – 18 % із сировинної муки з дисперсністю 18 мас. % у порівнянні зі зразками, приготовленими із сировинної муки з дисперсністю 8 мас. % у марочному віці.

Виняток склав лише цемент, отриманий із сировинної муки з дисперсністю 20 мас. %, що має досить низькі показники міцності при твердінні (зменшення міцності на 38 – 50 %).

Таблиця

Фізико-механічні властивості цементів

№ проби	Дисперсність вихідної суміші, мас. %	Нормальна густина, %	Строки тужавіння, хв		Міцність при стиску, МПа, у віці, діб			
			початок	кінець	2	7	14	28
1	8,2	27,0	70	300	45	75	94	108
2	10,3	27,0	70	320	42	84	86	108
3	11,9	28,0	70	360	37	87	81	109
4	14,1	28,0	60	290	38	77	80	96
5	15,8	27,0	70	310	32	78	78	97
6	18,3	28,0	60	270	32	75	70	77
7	20,4	26,0	60	350	28	62	59	75
8	Промисловий клінкер ($R_{c/c}^{008} = 10,6 - 11,7$ мас. %)	28,0	60	300	42	89	94	110

Таким чином, проведені дослідження довели, що характер кристалізації клінкерних мінералів, їх розміри та взаємне розміщення, а також гідравлічна активність синтезованих клінкерів практично не залежать від дисперсності муки у вибраному діапазоні її зміни. За основними будівельно-технічними властивостями отриманий клінкер не поступається такому отриманому шляхом випалу сировинних сумішей, дисперсність яких відповідає вимогам діючого технологічного регламенту виробництва.

Список літератури: 1. Кулік В.О., Салей А.А., Шевченко О.Ф., Сігунов О.О. Фізико-хімічні аспекти отримання клінкеру із грубодисперсної сировинної суміші, яка містить домений гранульований шлак // Вісник НТУ “ХПІ”. – Харків: НТУ “ХПІ”, 2007. – № 27. – С. 7 – 14. 2. В.О. Кулік, А.А. Салей, О.Ф. Шевченко, Т.В. Кравченко, О.О. Сігунов Дослідження кінетики мінералоутворення при випалі сировинних сумішей з різною дисперсністю // Вопр. химии и хим. технологии. – Днепропетровск: Новая ідеологія, 2007. – № 6. – С. 63 – 68.

Надійшла до редколегії 9.04.08

Е.В. КОНДРАЩЕНКО, докт. техн. наук, Харьковская национальная академия городского хозяйства,

Т.А. КОСТЮК, канд. техн. наук, Харьковский государственный технический университет строительства и архитектуры

ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ПРОНИКАЮЩЕЙ ГИДРОИЗОЛЯЦИЕЙ

Розглянуто принцип перетворення структури цементного каменя в бетоні продуктами синтезу хімічно активної частини гідроізоляції проникної дії і порового електроліту цементного каменя

There is considered the cement stone structure transformation on the concrete via products of synthesis of the chemically active part of penetrative damp course and steam electrolyte of the cement stone

В современном строительстве бетон и железобетон являются основными конструкционными материалами, решающие разнообразные задачи строительного комплекса. Однако проницаемость структуры бетонного камня в строительных конструкциях является причиной его разрушения, особенно при воздействии воды и агрессивных сред, чему также способствует ухудшающаяся экологическая обстановка и изношенность зданий и сооружений. По мере проникновения агрессивной среды в тело конструкции, практически всегда снижаются защитные функции бетона по отношению к арматуре, что приводит к снижению несущей способности и железобетонных конструкций. По данным исследований развитых промышленных стран, размер потерь, связанных с коррозией строительных конструкций, составляет около 4 % национального дохода. В связи с этим возникает необходимость решения проблемы повышения стойкости и долговечности бетонных и железобетонных конструкций путем снижения их проницаемости. Анализ результатов литературных данных показал, что для управления процессами структурообразования и твердения вяжущих веществ и бетонов, обеспечение их заданной прочности без использования тепловой обработки необходимо проведение исследований влияния коллоидно-химических явлений на процессы взаимодействия цемента и воды [1, 2].

Для обоснования выбора нового вида добавок для составов проникающей гидроизоляции были изучены данные о виде и концентрации всех частиц (ионов и молекул), которые принимают участие в реакции гидратации и сопут-

ствующих им процессах структурообразования, твердения и коррозии в этой системе. Поскольку расчеты ионных равновесий в системах клинкерные минералы – вода были частично решены [3], то в данной работе было уделено внимание установлению неравновесности данных систем и определению полей устойчивости безводных и гидратных фаз, в зависимости от активной концентрации ионов порового электролита и величины pH [3, 4]. Выходные данные для расчетов и сами расчеты проводились по методике [4], которая включала расчеты значений ΔG_{298} и K_p по данным значениям pH. На этой основе составлялись уравнения баланса и методом последовательных приближений определялось равновесное значение pH. При достижении равновесного состояния заданное значение pH должно было точно соответствовать равновесному [5].

На основе проведенных расчетов была разработана ионный баланс различных форм кальция, кремния, алюминия и железа, позволивший подобрать составляющие компоненты химически активной части (ХАЧ) комплексной минеральной добавки и синтезировать дополнительные кристаллогидраты. Синтезированные кристаллогидраты создают плотный защитный слой в структуре бетона, перекрывающий поступление воды как извне, так и со стороны бетона сквозь поры, капилляры, трещины и другие структурные дефекты (рис. 1).

Как видно из рис. 1 нарушение защитного слоя не приводит к потере гидроизоляционных свойств бетона, при этом глубина проникновения растворенных солей ХАЧ зависит как от толщины наносимой гидроизоляции, так и от структуры самого бетона и может составлять от 50 до 150 мм.

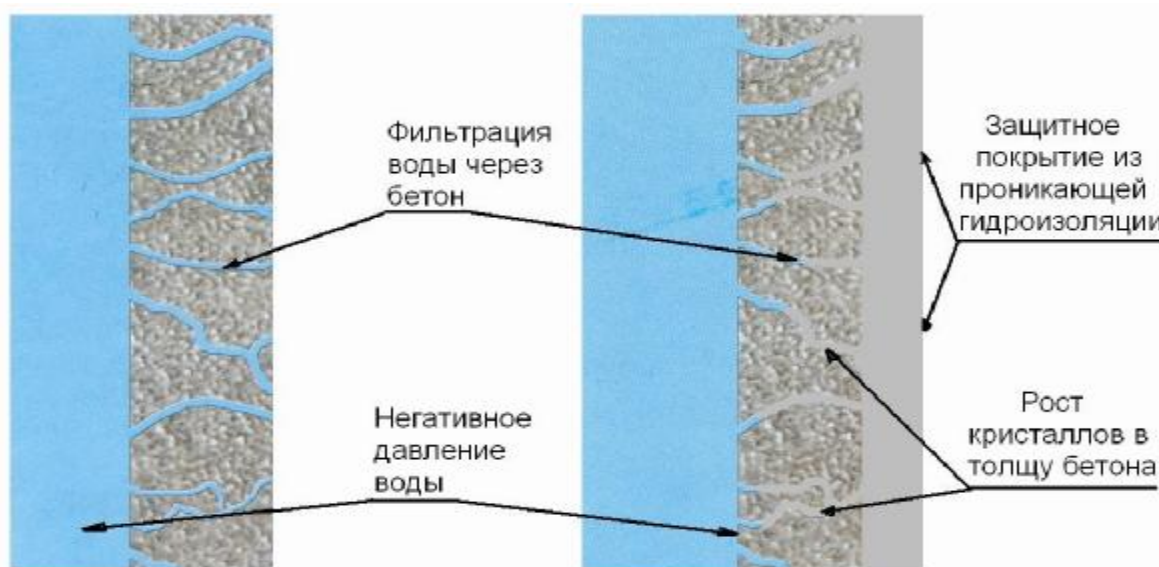


Рис. 1. Принцип работы проникающей гидроизоляции

При затворении водой таких сухих смесей и нанесении их на увлажненную поверхность, на границе слоя старого бетона и наносимого состава образуется прослойка преобразованного бетона или раствора, который обладает новыми высокими прочностными свойствами и высокой водонепроницаемостью. Причем наличие обратного капиллярного подсоса воды сквозь конструкцию не является препятствием к производству ремонтных работ.

Принцип действия состава заключается в проникновении под воздействием осмотического давления химически активных веществ (ХАЧ) сухой смеси в капиллярно-пористую структуру бетона. Эти вещества, взаимодействуя с составляющими цементного камня, образуют малорастворимые гидрооксокомплексы, такие как кальцит и его аналоги (ватерит и арагонит), а также гидрогранаты и другие гидрокристаллические структуры, способствующие повышению долговечности цементного камня и стойкие к коррозии, т.е. устойчивые во времени и «безопасные» для цементного камня. Эти данные подтверждены результатами рентгенофазового анализа [7]. Кристаллогидраты, образованные в порах цементного камня приведены на рис 2.

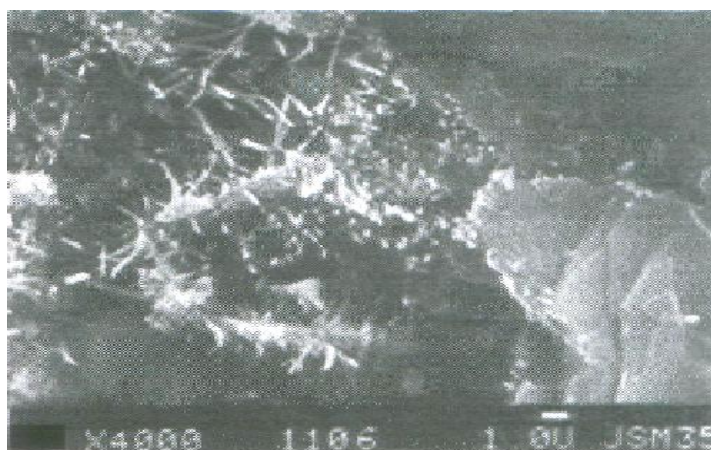


Рис. 2. Электронная фотография зарастивания пор цементного камня кристаллами проникающей гидроизоляции

Разработанные нами гидроизоляционные составы проникающего действия в виде сухих строительных смесей обладают всеми положительными свойствами, как традиционных защитных материалов, так и составов проникающего действия. Следует отметить, что поскольку данный гидроизоляционный материал относится к материалам проникающего действия, то для него характерна не только адгезионная, но и когезионная прочность.

Основные физико-механические свойства проникающей гидроизоляции приведены в таблице.

Физико-механические свойства проникающей гидроизоляции

Свойство	Величина
Предел прочности при сжатии, МПа	60
Предел прочности при изгибе, МПа	8,0
Марка по водонепроницаемости, ати	12-16
Марка по морозостойкости, циклы	300-400
Водоудерживающая способность, %	97,5
Глубина проникания в поры бетона, мм	> 50
Адгезия к бетонной поверхности, МПа, не менее	1,8

Разработанные гидроизоляционные материалы проникающего действия можно использовать для ремонта и железобетонных конструкций, т.к. они содержат ингибиторы и преобразователи коррозии для защиты и приведения арматуры в пассивное состояние. В ассортимент разработанных нами составов проникающего действия входят расширяющиеся сухие смеси быстрого твердения, способные не только устранить течь в считанные минуты, но и залечить бетон вокруг каверны и предотвратить появление новых протечек. Механизм действия такого состава-пробки показан на рис. 3.

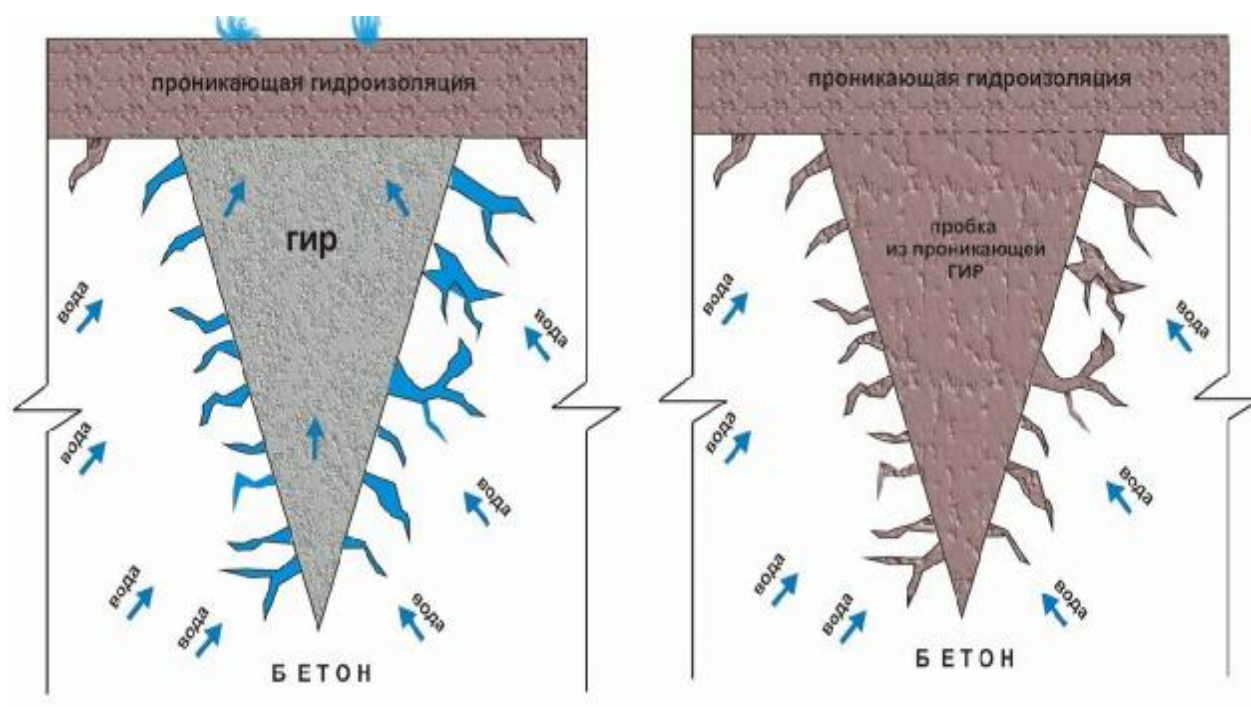


Рис. 3. Механизм восстановления поверхности бетона быстротвердеющей проникающей гидроизоляцией:
слева – пробка из обычной гидроизоляции (ГИР); справа – пробка из проникающей гидроизоляции

Кроме того, разработаны составы, предназначенные для ремонтных работ в помещениях с повышенной влажностью (бани, бассейны, градирни и т.п.), где создаются благоприятные условия для развития биокоррозии. При нанесении такого состава на пораженные плесенью или микрогрибами участки, разрушенный бетон восстанавливает свои свойства, а микроорганизмы на «залеченной» поверхности не прорастают.

Разработанные составы проникающей гидроизоляции защищены патентами Украины и сертифицированы. Они прошли в течение 7 лет испытания на более 50 объектах Украины наряду с другими аналогичными материалами. Заявленные нами характеристики разработанных составов подтвердились и соответствуют лучшим мировым стандартам для материалов подобной группы, но при этом они в несколько раз дешевле. Кроме того, все составы экологически безопасны и могут применяться в питьевом водоснабжении.

Список литературы: 1. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. О влиянии коллоидно-химических и осмотических явлений на процессы гидратации вяжущих веществ и бетонов // Вестник НТУ «ХПИ». – Харьков: НТУ «ХПИ», 2000. – Вып. 105. – С. 104 – 112. 2. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В., Костюк Т.А. и др. Коллоидно-химические аспекты повышения активности цемента для получения ячеистых и плотных бетонов и растворов без тепловой обработки // Цемент Украины. – К.: – 1997, № 2. – С. 16 – 18. 3. Бабушкин В.И., Кондращенко Е.В. Новые аспекты термодинамики вяжущих систем. // Труды международной научно-технической конференции по химии и технологии цемента. – М., 2000. – С. 36 – 38. 4. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. – М.: Стройиздат, 1986. – 407 с. 5. Бабушкин В.И. О некоторых новых подходах к использованию методов термодинамики в решении проблем технологии вяжущих и бетона // Цемент и его применение. – СПб.: – 1998, – № 5 – 6. – С. 50 – 56. 6. Костюк Т.А., Кондращенко Е.В. О формировании структуры проникающей гидроизоляции // Науковий вісник будівництва. – Харків: ХДТУБА, ХОТБ АБУ, 2007. – Вип. 43. – С. 138 – 141.

Поступила в редакцию 8.04.08.

С.И. АВИНА, И.И. ГОНЧАРОВ, канд. техн. наук,
Л.Н. БОНДАРЕНКО, О.И. ПЛУГАНОВА, магистр, НТУ "ХПИ"

АНАЛИЗ ПОТЕРЬ ПЛАТИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ

В статті розглянуто процес отримання неконцентрованої азотної кислоти методом окиснення аміаку киснем повітря. Приведено дані (пробіг платиноїдного каталізатора, його втрати, ступінь конверсії аміаку, навантаження по аміаку), щодо роботи платиноїдного каталізатора в цеху азотної кислоти. Наведено розподілення втрат металів платинової групи по апаратах агрегату УКЛ -7.

In the article the process of nonconcentrated nitric acid obtaining by dint of ammonia oxidation with oxygen of air is studied. Data (on-stream time of platinum catalyst its losses degree of ammonia conversion) for platinum catalyst exploitation in nitric acid plant are shown. The distribution of platinum metals group losses on UKL -7 aggregates is shown.

Получение неконцентрированной азотной кислоты является многотоннажным производством, а также исходным сырьем для производства азотных минеральных удобрений, в которых нуждается сельское хозяйство всех стран мира [1].

Процесс получения азотной кислоты осуществляется путем окисления аммиака кислородом воздуха с последующим поглощением образовавшихся оксидов азота водой. Процесс окисления аммиака может происходить с образованием целого ряда продуктов [2]:



Одновременно (параллельно и/или последовательно) с основными реакциями могут протекать следующие побочные реакции:



Реакции (1) – (3) протекают только на поверхности катализатора обладающего высокой избирательной способностью (селективностью). К такого рода катализаторам относятся сплавы металлов платиновой группы, которые изготавливаются в виде сеток. В Украине на азотных производствах чаще всего применяют комплект сеток, состоящий из платиноидного катализатора, следующего состава (масс. %): платина – 95,0 и родий – 5,0, а также комплект из сеток на основе палладия для улавливания теряемых платиноидов.

Нами были обработаны промышленные данные по потерям платины в агрегатах УКЛ – 7. По регламенту на агрегатах производства азотной кислоты под давлением 0,716 МПа пакет собирается из 12 платиновых и 5 палладиевых сеток. Среднегодовая конверсия на различных агрегатах и в разное время колебалась от 91 % до 94 %. Температура сеток по проекту 890 – 910 °С. Фактическая температура большую часть времени составляла 905 °С.

В таблице приведены данные о работе платиноидных катализаторных сеток в агрегате УКЛ -7.

Таблица

Производственные данные агрегата УКЛ -7

Нагрузка по NH_3 , м ³ /ч	Степень конверсии, %	Время пробега платиноидной сетки, ч	Потери платиноидной сетки, %	Прямые потери платины, г/т HNO_3
4750	93,06	3725	39,25	0,189
4750	93,37	3482	42,44	0,171
4759	94,30	3702	40,42	0,178
4760	93,59	3495	39,94	0,184
5000	93,85	3920	41,00	0,174
5000	93,90	3494	39,65	0,180
5050	94,18	3499	38,89	0,183
5000	93,10	3889	34,76	0,167
5050	91,36	3615	38,42	0,154
5100	91,68	3716	35,21	0,162
5090	90,74	3493	33,08	0,141
5100	93,80	3717	32,86	0,143
5090	93,95	3515	35,93	0,153
6070	93,57	3423	48,92	0,200
6090	93,1	2465	43,02	0,214
6090	93,5	3501	55,00	0,181

Из анализа табличных данных, видно, что степень конверсии аммиака влияет на потери платиноидного катализатора, так с увеличением степени конверсии увеличиваются потери платиноидного катализатора и, наоборот, при уменьшении степени конверсии потери снижаются.

Если сравнить время пробега платиноидных сеток, то нужно отметить, что при времени пробега 3500 ч потери составляют (масс. %) – 40,23, а при 3700 ч – 41,68. Таким образом, при увеличении времени пробега платиноидных сеток увеличиваются и их потери.

Одной из важных проблем при окислении аммиака в производстве азотной кислоты является значительные потери дорогостоящего платиноидного катализатора [3, 4]. На сегодняшний день в Украине работает 32 установки по производству азотной кислоты, и их потребность в платиноидном катализаторе составляет 2,4 т в год, при этом безвозвратные потери достигают 640 кг.

Потери платиноидов имеют двойственный характер и состоят из механических потерь в форме металлической платиновой пыли и потерь в виде летучих оксидных соединений платины. Они зависят от таких факторов как: чистота смеси аммиака с воздухом (АВС), от местоположения каждой сетки в комплекте, от норм технологического режима [5, 6]: температуры, давления и др.

Так, в процессе работы под воздействием высокой температуры, реакционной среды, в результате присутствия различных примесей в воздухе (особенно железа, кремния) и других факторов, катализаторные сетки видоизменяются, наблюдается утоньшения и разрыхления нитей, постепенное их разрушение с образованием потерь.

В процессе эксплуатации установок по производству азотной кислоты под давлением 0,716 МПа было установлено, что внутренняя поверхность котла-утилизатора, окислителя, абсорбционной колонны покрыта очень мелким налетом, который содержит в себе металлы платиновой группы.

На рисунке приведены данные по распределению потерь металлов платиновой группы по технологической схеме производства неконцентрированной азотной кислоты в агрегатах УКЛ.

Видно, что наибольшее количество платиноидов осаждается (масс. %): в котле-утилизаторе до 29,5; окислителе 19,8; абсорбционной колонне 20,3, а также небольшое количество металлов платиновой группы до 5% осаждается на складе продукционной кислоты.

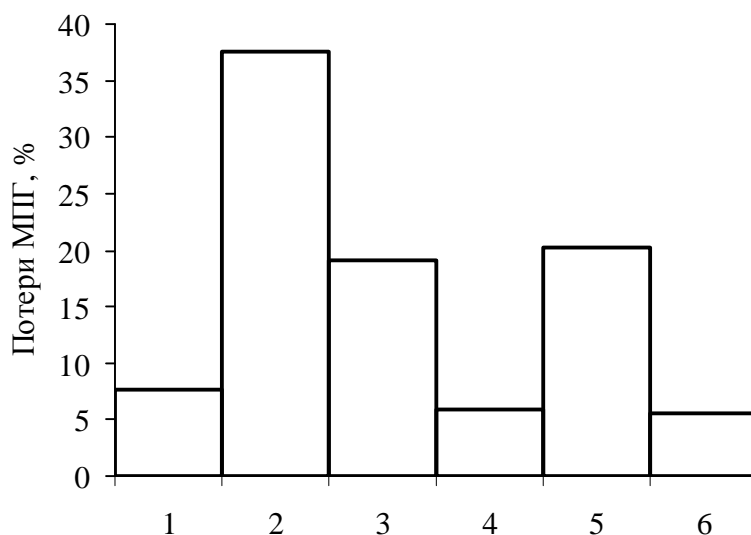


Рисунок – Распределение потерь металлов платиновой группы по технологической схеме:

1 – контактный аппарат, 2 – котел-утилизатор, 3 – окислитель,
4 – подогреватель хвостовых газов, 5 – абсорбционная колонна,
6 – склад продукционной кислоты

Таким образом, приведенные данные по распределению металлов платиновой группы дают практически полную картину их осаждения по аппаратам агрегата УКЛ -7.

Поскольку цена платины на сегодняшний день уже достигла 35 долларов США за один грамм и наблюдается тенденция к ее росту, поэтому дальнейшие исследования, которые направлены на экономию платиноидов, снижение их потерь и утилизацию шламов содержащих металлы платиновой группы, являются актуальными и своевременными.

Список литературы: 1. *Атрощенко В.И. и др.* Технология связанного азота. – К.: Вища школа, 1985. – 327 с. 2. *Атрощенко В.И., Алексеев А.М., Засорин А.П.* Технология азотной кислоты. – К.: Вища школа, 1985. – 435 с. 3. *Караваев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф.* Каталитическое окисление аммиака. – М.: Химия, 1983. – 286 с. 4. *Атрощенко В.И., Лобойко А.Я., Седашева Е.Г. и др.* Улавливание платиноидного катализатора, теряемого при окислении аммиака – Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1974. – №17. – Вып. 10. – С. 1587 – 1589. 5. *Савенков А.С., Иванов В.В., Шаповал Л.Г.* Влияние реакционной среды на потери платиноидов в процессе окисления аммиака // Труды Международной конференции «БРМ - 94». – Донецк, 1994. – С. 37. 6. *Бруштейн Е.А., Яценко А.В., Головяня Е.В.* Влияние технологических параметров на эффективность работы систем для улавливания платиноидов в агрегатах азотной кислоты УКЛ-7 // Труды Международной научно – технической конференции по катализу «Укркатализ-V». – К, 2006. – С. 215.

Поступила в редколлегию 3.04.08

А.А. ПЕСТИНА, ХГУПТ

Е.П. ПИВОВАРОВ, канд. техн. наук, ХГУПТ

КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO_3 – D-ГЛЮКОНО- δ -ЛАКТОН»

Досліджено кінетику гелеутворення в системі «альгінат натрію – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон». Показано, що швидкість гелеутворення залежить від швидкості гідролізу D-глюконо- δ -лактону, а також від концентрації іонів Ca^{2+} та швидкості реакції іонного обміну між Ca^{2+} та альгінатом натрію. Встановлено порядок введення реагентів в реакційну суміш, а також час структуроутворення.

Gelation kinetic in the system «sodium alginate – CaCO_3 – D-glucono- δ -lactone» is investigated. Demonstrated that gelation rate depends on hydrolysis of D-glucono- δ -lactone, concentration of Ca^{2+} ions and reaction rate of ion exchange between Ca^{2+} and sodium alginate. Order of reagents leading into reaction mixture and gelation time are established.

Постановка проблемы в общем виде. При изучении системы «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» нами установлено, что гелеобразование есть результатом ряда последовательных реакций, протекающих при определенных условиях [1].

Роль D-глюконо- δ -лактона в гелеобразовании является принципиальной. В отсутствие D-глюконо- δ -лактона гелеобразование не происходит. В конечном счете, гидролиз D-глюконо- δ -лактона определяет кинетику всего процесса, так как непосредственно влияет на скорость растворения CaCO_3 , высвобождение ионов Ca^{2+} и соответственно сшивку гулуриновых блоков альгината натрия.

В общем случае кинетика гелеобразования определяется с одной стороны изменением pH среды во времени за счет гидролиза D-глюконо- δ -лактона, а с другой стороны изменением структурно-механических свойств системы.

Анализ последних исследований и публикаций. На основании анализа литературных данных [2 – 5] нами установлено, что исследуемая система «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» практически не изучалась с точки зрения кинетики протекающих в ней реакций. Существующие публикации [2 – 5] имеют в основном описательный, качественный характер.

Цель и задачи исследования. Цель данной работы состояла в том, чтобы изучить кинетику реакций, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон», на основании чего обосновать порядок введения реагентов в реакционную смесь, а также установить время гелеобразования.

Изложение основного материала исследования. На основании экспериментальных исследований нами показано, что при растворении D-глюконо- δ -лактона в воде изменение значений pH, т.е. подкисление происходит в первые 900 с, pH уменьшается с 5,5 до 5,0 (рис. 1). В дальнейшем подкисление раствора практически завершается, что, видимо связано с разложением большей части D-глюконо- δ -лактона в системе и остается равным $\text{pH} \approx 5,0$ в течение длительного времени хранения раствора. Кроме того, установлено, что pH исследуемых растворов D-глюконо- δ -лактона мало меняется с изменением его концентрации в исследуемых пределах концентраций от 0,03 моль/л до 0,12 моль/л и падает от 5,5 до 4,9.

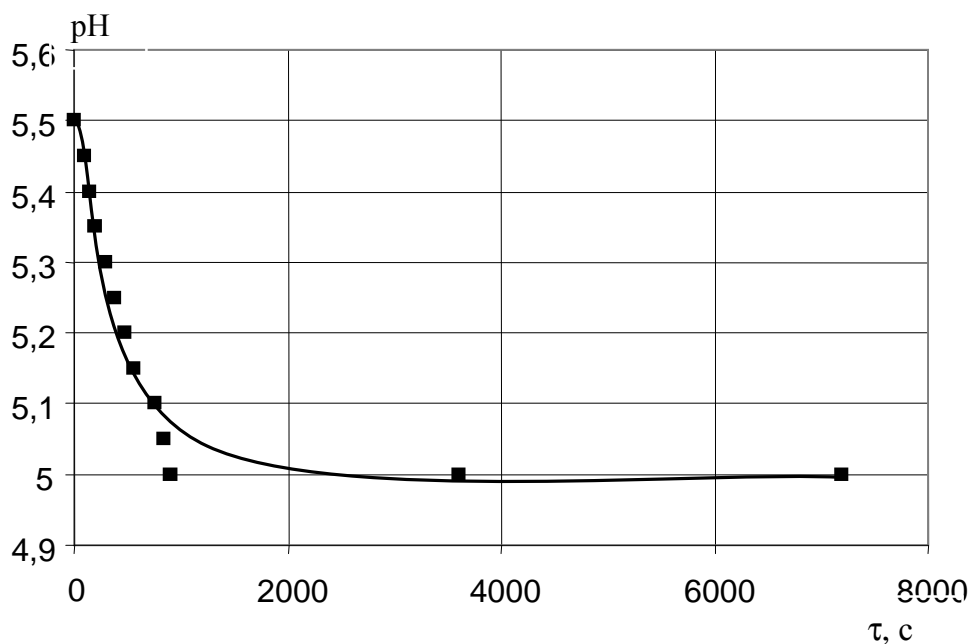


Рис. 1. Динамика изменения pH при растворении 0,1 моль/л D-глюконо- δ -лактона в воде с образованием D-глюконовой кислоты

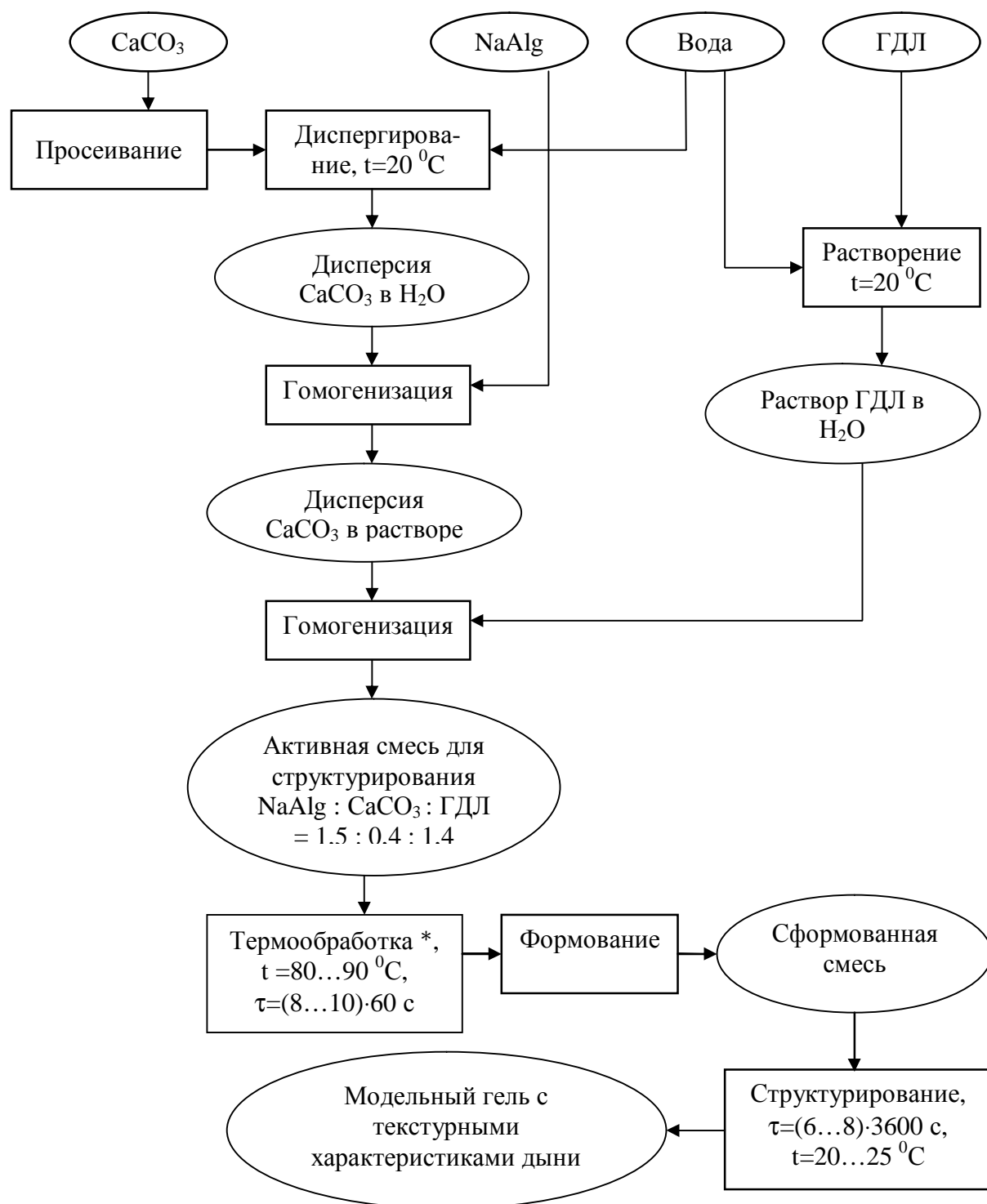
Таким образом, кривая изменения pH характеризует кинетику начальной стадии гелеобразования. Поскольку по условиям растворимости при $\text{pH} < 5,5$ CaCO_3 начинает переходить в растворенное состояние, а растворимость альгината натрия ухудшается [6], значение $\text{pH} = 5,0$ не будет благоприятным для

проведения гелеобразования. Поэтому, чтобы обеспечить медленное растворение CaCO_3 и постепенное связывание высвобождающихся ионов Ca^{2+} альгинатом, D-глюконо- δ -лактон необходимо вводить в систему в последнюю очередь после диспергирования в растворе CaCO_3 и альгината натрия. Тогда при правильном выборе соотношения компонентов система не будет закисляться и обеспечит медленное гелеобразование и однородную структуру геля. Этот порядок должен быть зафиксирован как обязательный параметр технологической схемы получения реструктурированных продуктов с использованием данной системы гелеобразования. Одновременно следует не прямой вывод – такая система приемлема для продуктов и технологических систем со значениями pH близкими к нейтральному.

На основании этого обоснован порядок введения компонентов, обеспечивающий прохождение реакции, протекающих в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо- δ -лактон» [1]. На первом этапе готовится суспензия CaCO_3 в воде, затем в суспензию вводится альгинат натрия, смесь гомогенизируют до полного растворения альгината и равномерного распределения частиц CaCO_3 между его молекулами. Реакция между компонентами в нейтральной среде не происходит. Показано, что введение CaCO_3 в готовый раствор альгината натрия или совместное введение альгината и CaCO_3 не оказывает существенного влияния на свойства полученного геля. Затем, для того чтобы инициировать реакцию между CaCO_3 и альгинатом натрия, в систему вводят свежеприготовленный раствор D-глюконо- δ -лактона и смесь снова гомогенизируют. Для получения однородного прочного геля, вводить D-глюконо- δ -лактон нужно только в последнюю очередь, чтобы гидролиз его протекал постепенно (рис. 2).

С пониманием того, что интенсивное закисление будет выводить из раствора альгинат натрия, для повторного растворения которого необходимо значительное время, нами изучена кинетика гелеобразования по изменению модуля мгновенной упругости гелей при одноразовом стехиометрическом и дробном введении D-глюконо- δ -лактона как фактора снижения интенсивности закисления. Показано, что при одноразовом введении всего D-глюконо- δ -лактона формирование геля идет в первые $(6 \dots 8) \cdot 3600$ с, что подтверждается резким возрастанием значений $G_{\text{упр.}}^0$ (рис. 3). По истечении этого времени, вероятно происходит завершение реакции гелеобразования, что подтверждается установлением постоянного значения $G_{\text{упр.}}^0$, равного по абсолютной вели-

чине $(15,41 \pm 0,03) \cdot 10^4$ Па, т.е. значению, полученному для такого геля в предыдущих экспериментах [7].



* – операция вводится при дополнительном обосновании

Рис. 2. Схема получения модельных гелей в системе «альгинат натрия – CaCO_3 – D-глюконо-δ-лактон»

При дробном введении вначале вводили 0,02 моль/л D-глюконо-δ-лактона, что соответствует молярному соотношению $\text{CaCO}_3/\text{D-глюконо-}\delta\text{-лактон} = 2/1$, после чего наблюдалось увеличение вязкости системы, однако в течение (4·3600) с гель не образовывался. Этот факт можно объяснить тем, что данная концентрация D-глюконо-δ-лактона еще не обеспечивает концентрацию ионов Ca^{2+} , необходимую для гелеобразования, т.е. не достигается концентрационная гель-точка по кальцию.

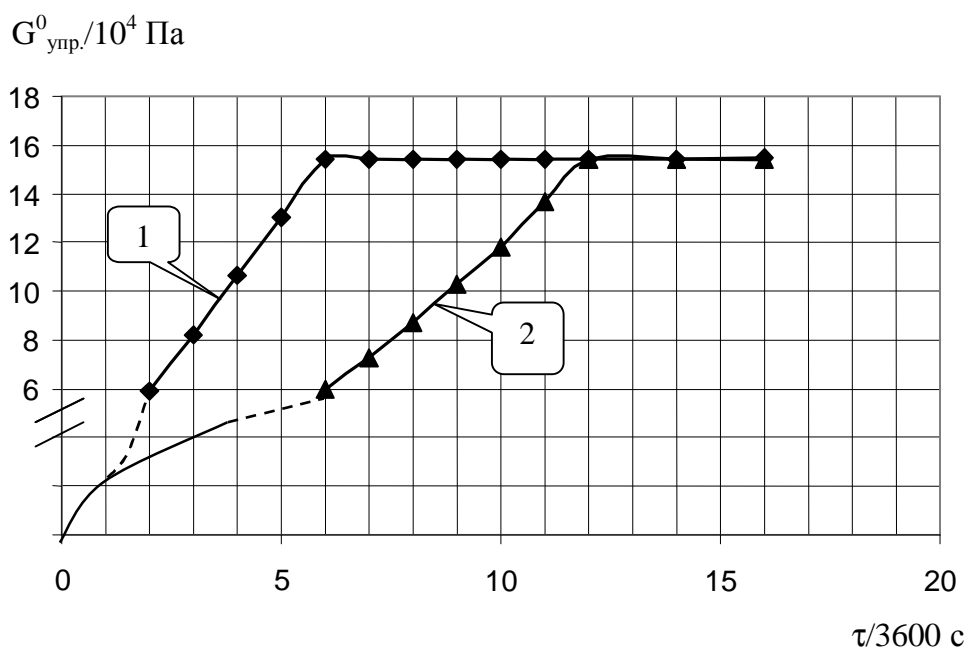


Рис. 3. Динамика изменения модуля мгновенной упругости гелей, полученных в системе, содержащей 1,5% альгината натрия и 0,04 моль/л карбоната кальция во времени при введении 0,08 моль/л D-глюконо-δ-лактона:
1- однократное введение; 2 – дробное введение

Параллельные исследования показывают, что происходит загущение системы, система с товароведно-технологической точки зрения характеризуется «пестроватостью». Свойства системы не изменяются при бесконечно долгом хранении. При последующем введении оставшегося D-глюконо-δ-лактона до суммарного соотношения наблюдалось образование геля, формирование которого завершалось через (12·3600) с после начала эксперимента. Таким образом подтверждено, что скорость гелеобразования зависит от скорости гидролиза D-глюконо-δ-лактона только на начальной стадии процесса, в дальнейшем гелеобразование определяется необходимой концентрацией

ионов Ca^{2+} и скоростью реакции ионного обмена между Ca^{2+} и альгинатом натрия. Концентрация D-глюконо- δ -лактона является важным параметром технологии получения реструктурированной продукции, и при использовании способа дробного введения, создает возможность регулирования не только скорости реакции, но и позволяет корректировать промежуточные структурно-механические свойства технологической системы, существенно повышая её вязкость. При этом кинетика реакции, а значит и скорость гелеобразования, меняются за счет изменения скорости растворения CaCO_3 .

Выводы. На основании проведенных исследований изучена кинетика гелеобразования в системе «альгинат натрия – CaCO_3 - D-глюконо- δ -лактон». Показано, что скорость гелеобразования зависит от скорости гидролиза D-глюконо- δ -лактона только на начальной стадии процесса, в дальнейшем гелеобразование определяется необходимой концентрацией ионов Ca^{2+} и скоростью реакции ионного обмена между Ca^{2+} и альгинатом натрия. Установлен порядок введения реагентов в реакционную смесь, показано, что для получения однородного прочного геля, вводить D-глюконо- δ -лактон нужно только в последнюю очередь, чтобы гидролиз его протекал постепенно. Установлено время структурообразования, которое составляет $(6 \dots 8) \cdot 3600$ с.

Список литературы: 1. Пестіна Г.О. Гелеутворення в системах на основі альгінату натрію // Обладнання та технології харчових виробництв. – Донецьк: Дон ДУЕТ, 2005. – № 12 (1). – С. 173 – 178. 2. Нечаев А.П., Кочеткова А.А., Зайцев А.И. Пищевые добавки. – М.: Колос, 2001. – 255 с. 3. ISP Alginate Products // www.ispcorp.com – 27.01.2004. 4. FMC BioPolymer // www.Novamatrix.biz – 27.01.2004. 5. Kuo C. K., Ma P. X. Ionically crosslinked alginate hydrogels as scaffolds for tissue engineering // Biomaterials. – 2001. – № 22. – Р. 511 – 521. 6. Пестина А.А., Пивоваров П.П. Теоретический расчет растворимости альгината натрия в зависимости от pH // Стратегічні напрямки розвитку підприємств харчових виробництв, ресторанного господарства і торгівлі: Матеріали міжнародної науково-практичної конференції, присвяченої 40-річчю ХДУХТ (17 жовтня 2007 р.) – Харків, 2007. – Ч. 1. – С. 266 – 267. 7. Пестіна Г.О., Пивоваров Є.П. Структурно-механічні властивості гелів альгінату натрію, одержаних у присутності CaCO_3 та D-глюконо- δ -лактону // Вестник НТУ «ХПИ». – 2005. – № 26. – С. 125 – 132.

Поступила в редколлегию 2.04.08

Т.С. ТИХОМИРОВА, О.М. РАССОХА, канд. техн. наук, НТУ “ХП”

ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АДГЕЗИВУ НА ОСНОВІ СЕВІЛЕНУ

У статті наведено результати дослідження впливу модифікаторів на показник плинності розплаву, а також визначені параметри реологічного рівняння стану модифікованого та немодифікованого севілену. Також визначено оптимальний вміст модифікатору спираючись на результати дослідження реологічних характеристик адгезиву.

The results of research the master-butches influence's on the index of fluid of melt are given in the article. Also parameters of flow equation for the composition of adhesive with master – butches and without them are estimated. The optimum parities of components of adhesive layer based on the flow characteristics are resulted in the work

Композиції сополімеру етилену з вінілацетатом (СЕВА, севілен) широко використовуються як клеючий прошарок у комбінації з іншими полімерними матеріалами для захисту сталевих поверхонь різного призначення, в тому числі зовнішньої поверхні трубопроводів [1]. До того ж, композиції севілену можуть використовуватись й без комбінації з іншими матеріалами. Найчастіше композиції СЕВА використовуються у вигляді плівки або стрічки різної товщини.

Переробка плівки термопластичних полімерних матеріалів, до яких відноситься севілен, вимагає проведення процесу при оптимальній в'язкості розплаву. Це в свою чергу, за умови найкращого поєднання параметрів переробки, дозволить за найменший відрізок часу отримати якісну продукцію при мінімальних енерговитратах [2].

Для визначення оптимального режиму переробки композиції термопластів (температури, швидкості обертання шнеку та інші) необхідно знати показник плинності розплаву (ППР). Для прогнозування поведінки полімерних матеріалів чи композицій на їх основі при зміні параметрів переробки – швидкості деформації, тиску, температури – використовують криві плинності полімеру, які дозволяють визначити залежність реологічних властивостей матеріалу від різноманітних параметрів [3].

Метою даної роботи є дослідження впливу модифікатора на реологічні (технологічні) властивості композиції на основі севілену, а також визначення

оптимального вмісту модифікатора.

Об'єктами дослідження були СЕВА марки 12306-020 (ТУ 6-05-1636-97) з вмістом вінілацетату 20 мас. % та модифікатор на сонові кополімеру бутилметакрилату та метакрилової кислоти БМК-5 (марки Б, ТУ 6-02-115-91). Композиційний матеріал отримували з суміші севілену та модифікатора в екструдері з наступною грануляцією.

Показник плинності розплаву визначали згідно ГОСТ 11645-73 на капілярному віскозиметрі при різних навантаженнях ($P_1 = 21,18$ та $P_2 = 49,02$ Н) та різних температурах ($T_1 = 443$ та $T_2 = 463$ К).

Для побудови кривої плинності полімерного матеріалу необхідно визначити параметри реологічного рівняння його стану. Як відомо, термопластичні матеріали переробляють у в'язкоплинному стані, коли спостерігається аномалія в'язкості, що призводить до того, що швидкість деформації в такій області збільшується швидше, ніж напруга зсуву [3].

Для такої області реологічним рівнянням стану термопластів є наступний закон :

$$\tau = K \cdot j^n \quad (1)$$

$$K = k \cdot \exp(-b \cdot T) \quad (2)$$

де τ – напруга зсуву, Па; K – коефіцієнт консистенції, Па·с; j – швидкість деформації, s^{-1} ; n – індекс плинності; k – передекспоненціальний множник, Па·с; b – температурний фактор, K^{-1} ; T – температура, К.

У таблиці 1 наведені результати визначення ППР для немодифікованої та модифікованої композиції адгезиву в залежності від навантаження та температури випробування.

Таблиця 1

Показник плинності розплаву композицій адгезиву

Номер композиції	Вміст БМК-5, мас.%	ППР, г/10 хв при температурі, К та навантаженні Р, Н			
		$T_1 = 443K,$ $P_1 = 21,18$ Н	$T_1 = 443K,$ $P_2 = 49,02$ Н	$T_2 = 463K,$ $P_1 = 21,18$ Н	$T_2 = 463K,$ $P_2 = 49,02$ Н
1	0	1,13	4,10	1,85	6,50
2	10	0,98	3,33	1,57	6,42
3	30	0,38	1,86	0,92	4,38

При значенні ППР більше ніж 3 г/10 хв матеріал не бажано переробляти методом екструзії [2]. Таке та більш високе значення ППР негативно впливають на пластикаційну продуктивність, бо розплав створює достатньо великий зворотній потік у матеріальному циліндрі екструдера [2].

Як видно з табл. 1 для температури 463 К та навантаження 49,02 Н значення ППР перевищує рекомендовані у 2,5 рази для не модифікованого СЕВА та у 1,7 – 2 рази для модифікованої композиції.

В той же час, при вмісті модифікатора 30 мас. % для температури переробки 443 К спостерігається зниження ППР у 2,2 рази порівняно з немодифікованим севіленом та у 1,8 рази порівняно з композицією з вмістом БМК-5 10 мас. %. Для такої композиції 3 ППР знаходиться в межах, що рекомендовані для переробки матеріалу методом екструзії без додаткових витрат на електроенергію [2].

Параметри реологічного рівняння стану n , k та b можна визначити за наступними рівняннями [4]:

$$n = \frac{\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right)}{\ln\left(\frac{I_{12}}{I_{11}}\right)} \quad (3)$$

де P_1 та P_2 – навантаження, Н; I_{12} та I_{11} – показник плинності розплаву при постійній температурі T_1 та змінному навантаженні P_1 та P_2 , г/ 10 хв.

Температурний фактор b знаходять при ППР, визначених при постійному навантаженні та змінній температурі :

$$b = \frac{n \cdot \ln\left(\frac{I_{21}}{I_{11}}\right)}{T_2 - T_1} \quad (4)$$

Коефіцієнт консистенції K , напруга зсуву на стінці капіляру τ_w , передекспоненціальний множник k знаходять за допомогою алгоритму, наведеного у [4], використовуючи формули 1 – 3.

У таблиці 2 наведені параметри реологічного рівняння для немодифікованої та модифікованої композиції адгезиву, які були знайдені за допомогою рівнянь 1 – 4 після визначення ППР при різних навантаженнях та температурах.

Таблиця 2

Параметри реологічного рівняння композиції адгезиву

Композиція	n	b, K ⁻¹	K·10 ⁻⁵ , Па·с при температурі, K		k·10 ⁻⁹ , Па·с при температурі, K	
			443	463	443	463
1	0,649	0,0161	1,230	1,228	0,154	0,212
2	0,688	0,0160	1,269	1,267	0,152	0,210
3	0,531	0,0231	2,192	2,189	5,832	9,233

На рис. 1 наведені криві плинності, які були побудовані для композицій модифікованого та вихідного адгезиву з урахуванням даних табл. 2. Мінімальні та максимальні значення швидкості зсуву j (с⁻¹), які характерні для екструзії термопластів взяти згідно даних, наведених у [5].

Як видно з рисунку, криві плинності для немодифікованого севілену при різниці температур у 20 K майже співпадають (композиція 3). Це свідчить про те, що в'язкість севілену суттєво не змінюється від коливань температури у 20 K й матеріал не є чутливим до перепаду температур.

При введенні до композиції 10 мас.% модифікатору БМК-5 (композиція 2) спостерігається відмінність у кривих плинності для температур 443 та 463 K, тобто змінюється в'язкість системи й матеріал стає чутливим до коливань температур при переробці. Таке явище, на наш погляд, пов'язано з порушенням структури матеріалу, яке викликане неоднорідністю матеріалу, бо неможливо якісно ввести 10 мас. % БМК-5 у севілен.

При введенні до композиції адгезиву 30 мас. % модифікатору (композиція 3) також спостерігається майже 100 % співпадання кривих плинності для температур 443 та 463 K. Тобто при введенні до севілену 30 мас. % БМК-5 структура композиційного матеріалу, що утворюється, є однорідною, в якій до того ж, можливо, посилюється міжмолекулярна взаємодія, оскільки також спостерігається ріст в'язкості системи у порівнянні з немодифікованим севіленом [6].

Отже композиція адгезиву 3 з вмістом БМК-5 30 мас. % є також не чутливою в інтервалі 20 K в діапазоні температур від 373 до 463 K.

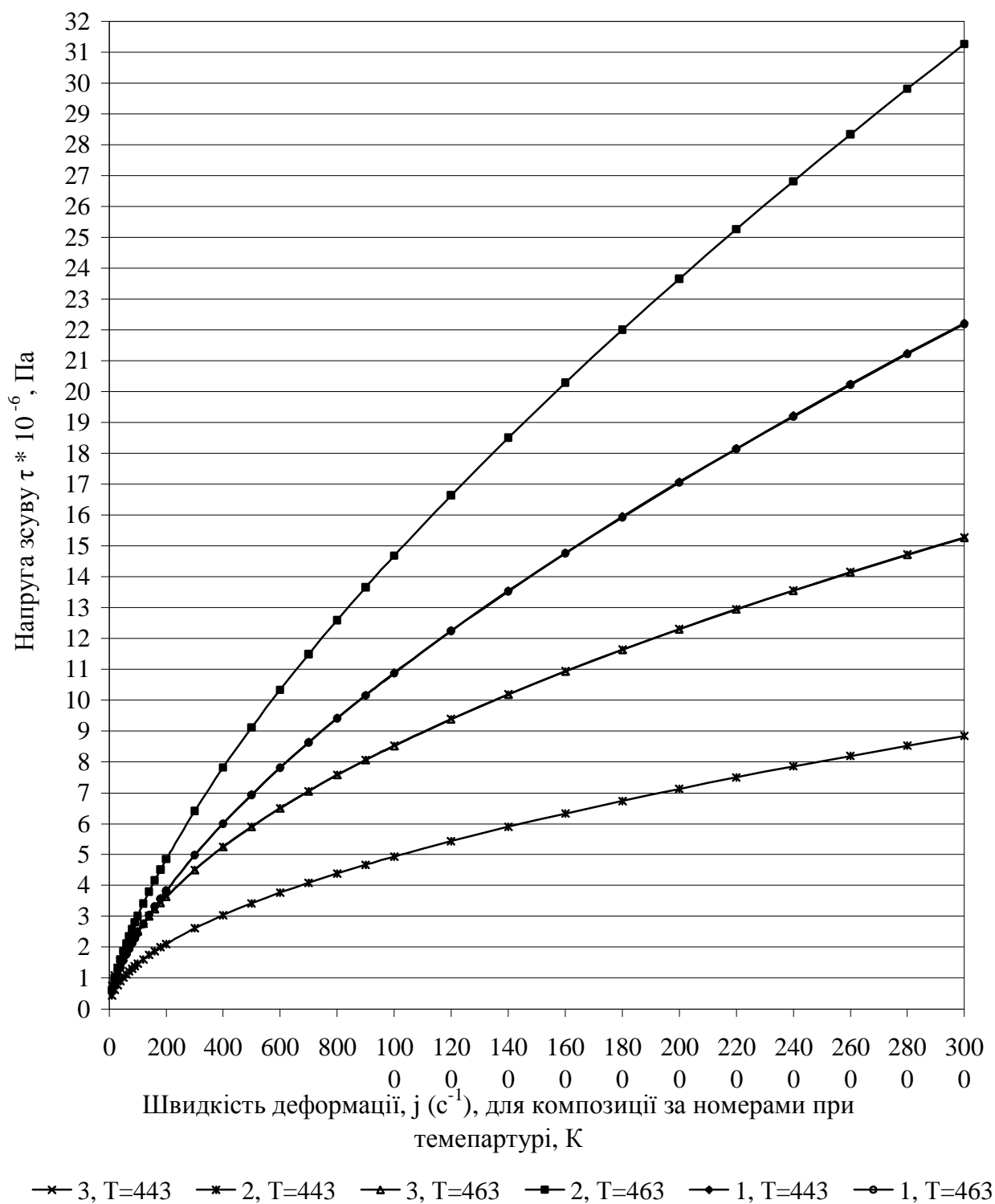


Рисунок – Криві плинності для вихідної та модифікованої композиції адгезиву при різних температурах

Вид кривих плинності для всіх композиції адгезиву є характерним для термопластичних полімерних матеріалів. При швидкості деформації до 1200 s^{-1} напруга зсуву росте за нелінійним законом, а при швидкості дефор-

мації більше 1200 с^{-1} напруга зсуву та швидкість деформації знаходяться у лінійній залежності.

Висновки. В результаті дослідження реологічних властивостей, побудови кривих плинності модифікованої композиції адгезиву вдалося встановити, що оптимальним вмістом модифікатора БМК-5 при його введенні до севілену є 30 мас. %. При такому вмісті БМК-5 вдається отримати композицію не чутливу до перепадів температури 20 К в діапазоні температур від 373 до 463 К, а отже якість отриманої з неї плівки не буде залежати від місцевих перегрівів, які неодмінно виникають під час проведення процесу екструзії.

Список літератури: 1. *Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В.* Современные тенденции развития технологий антикоррозионной изоляции трубопроводов // Газ & Нефть. Энергетический бюллетень. – 2004. – №10. – С. 2 – 5. 2. *Крыжановский В.К.* Технические свойства полимерных материалов: [Уч.-справоч. пос.] / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.: ил., табл... 3. *Калинцев Э.Л. Саковцев М.Б.* Свойства и переработка термопластов. – М.: Химия, 1983. – 288 с. 4. *Московский С.Л.* Экспресс-метод определения параметров реологического уравнения состояния термопластов // Пластические массы. – 1986. – № 12. – С. 38. 5. *Гуль В.Е., Акутин М.С.* Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 271 с.: ил., табл.. 6. *Тагер А.А.* Физико-химия полимеров, 2-е изд., – М.: Химия, 1978. – 536 с.: ил., табл..

Поступила в редколлегию 4.04.08

УДК 546.48:543

С.Н. КОЗУБ, аспирант, **А.А. ЛАВРЕНКО**, канд. техн. наук,
Г.И. ГРИНЬ, докт. техн. наук, **П.А. КОЗУБ**, канд. тех. наук,
Д.Н. ДЕЙНЕКА, канд. тех. наук, **Л.Н. БОНДАРЕНКО**, НТУ «ХПИ»

СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАДМИЯ

В роботі проаналізовано існуючі методи по кількісному визначенню сполук кадмію. Встановлено, що для аналізів розчинів з відносно високими концентраціями задовільними є ваговий або титрометричний методи, для малих концентрацій додатково потрібно використання сорбційних методів. Для повного визначення складу твердої фази необхідним є рентгенофазовий аналіз.

Existing methods of quantitative analysis of cadmium substances has been analyzed. It is shown that for analysis of solutions with relatively high concentration of cadmium can be used gravimetric or titrometric analysis but for small concentration sorption technique is needed. Determination of full composition of solid state samples requires of X-ray structure analysis.

В группе переходных металлов кадмий и его соединения обладают одними из наиболее интересных свойств, в результате чего металлический кадмий и его соли широко применяют в металлургии, атомной, ювелирной, военной, медицинской, стекольной, полупроводниковой, электронно-оптической и других отраслях промышленности. Широко известно применение кадмия при нанесении антикоррозионных покрытий, создании антифрикционных сплавов, фотоэлектрических и электронно-оптических приборов, фотоэлементов и аккумуляторов [1]. При этом ввиду ценности соединений кадмия, незаменимости некоторых его свойств [1], уровень мирового промышленного использования этих соединений имеет тенденцию к увеличению.

Особенностью химии кадмия является то, что его количество в рудах обычно не превышает 0.2 %, а в большинстве готовых изделий его количество также невелико, либо он находится в форме, тяжело поддающейся извлечению. Это привело к ситуации, когда существует дефицит чистых соединений кадмия при одновременном существовании больших количеств кадмий-содержащих отходов: полупроводниковых приборов, вторичных источников питания, пигментов. Поэтому разработка технологий возврата соединений кадмия в технологический цикл является одной из важнейших задач химической промышленности на ближайшие годы.

Актуальность этой темы еще более усиливается, учитывая тот факт, что обладая уникальными технологическими свойствами, соединения кадмия отличаются высокой токсичностью. При этом, поскольку не все соединения кадмия являются токсичными (так, например, металлический кадмий и плохо растворимые соединения кадмия не обладают токсическими свойствами или их токсичность невелика), особенно важно при разработке и совершенствовании технологий, в которых используются соединения кадмия, уделить внимание методам анализа соединений кадмия, как в растворимом, так и в нерастворимом виде.

Именно поэтому целью настоящей работы является выбор методики для определения форм существования кадмия в твердой фазе и его количественного определения как в жидкой, так и в твердой фазах.

Основной из проблем анализа определения кадмия является отсутствие цвета у кадмийсодержащих растворов, что затрудняет визуальный контроль за процессами с одновременным участием соединений никеля, железа, цинка, олова, которые образуют окрашенные соединения и мешают определению кадмия.

В результате изучения литературных источников, начиная с 1967 года, было рассмотрено много методов определения кадмия, которые показали, что среди них можно выделить методы, в которых требуют использования специального оборудования и методы, в которых такое оборудование не используют.

Одним из первых методов, который был применен для количественного определения кадмия в жидкой фазе, был титрометрический. Использование этого метода основано на предварительном выделении труднорастворимых солей кадмия и на образовании им прочных, хорошо растворимых в воде или органических растворителях комплексных соединений. Недостатком титриметрического метода является маленькая точность определяемого компонента и разрушение структуры образца.

В гравиметрическом методе весовыми формами для определения кадмия служат его неорганические соединения, внутрикомплексные соединения с органическими реагентами, тройные комплексы с неорганическими и органическими соединениями и выделенный электролитический металл.

Для массовой работы наиболее пригодны методы, основанные на выделении соединений кадмия различными неорганическими и органическими осадителями, которых известно не менее 30. В качестве наиболее распространенных реагентов используются такие вещества, как п-анизидин, п-(меркаптоацетамидо) фенетол, антранилат натрия, дифенилдитиофосфорная кислота, молибдат аммония, фосфат аммония, тиокапролактан, тиосульфат натрия, фосфат алюминия, хинальдиновая кислота, нитрат серебра, перманганат калия, крахмал и др.. При этом при использовании простых реагентов получается высокая ошибка определения, а достижение большей точности требует менее доступных реагентов.

Поэтому, в настоящее время стали получать распространение методы электрохимического анализа, которые применяются, в основном, для растворов и подразделяются, зачастую, на: использование ионов селективных электродов, либо химически модифицированных методов [2, 3], полярографические методы [4 – 6], дифференциальной импульсной полярографии [7], со-

вместное применение адсорбционных и полярографических методов [8], вольтамперометрическое титрование [9, 10].

В некоторых случаях рекомендуется применение метода инверсионной вольтамперометрии, позволяющего с достаточной степенью точности обнаружить, идентифицировать и количественно определить примесный состав кадмия, свинца, меди и цинка в воде [11 – 13]. Некоторые из этих методов пригодны для определения сразу нескольких металлов [14].

Однако, все эти методы обладают существенными недостатками: требуют специального оборудования, построения калибровочных графиков, настройки на определенный тип ионов; часто Cd^{2+} мешают ионы Ni, Zn.

Для определения количества кадмия в твердой фазе используют спектральные методы анализа [15], которые имеют наибольшую популярность за рубежом, где приборы для определения более доступны, чем у нас. Они позволяют быстро определить и разделить кадмий и цинк в присутствии других металлов и дают удовлетворительные результаты по точности определения. Среди таких методов следует отметить: масс-спектрометрический высшего разрешения [16 – 18] и атомно-эмиссионной спектрометрии [19 – 22], атомно-абсорбционной спектрометрии [23 – 25], масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой [26, 27].

Кроме этих упоминаются такие редко используемые методы, как рентгеновской микрофлуоресценции и микроспектроскопии поглощения рентгеновского излучения [28], термоионной масс-спектрометрии [29], спектрофотометрии с использованием различных органических и неорганических веществ [30], как в видимой инфракрасной и ультрафиолетовой областях [15], флуоресцентное микроопределения следовых количеств ионов кадмия [31], спектрофотометрическое определение следовых количеств кадмия [32], спектрофотометрическое определение металлов [33].

Поскольку в твердых средах и жидкостях кадмия содержится очень мало, то перед проведением количественного анализа очень часто требуется обогащение раствора либо извлечение кадмия из твердых сред жидкими средами. Для отделения от элементов, мешающих определению, используют методы осаждения, методы экстракции и хроматографии [34].

Для анализа жидкостей чаще всего используют сорбционно-каталитические методы [35], в основу которых положены реакции на носителях и катализаторах с ингибируемыми ионами металлов, требующими тщательного подбора индикаторных реакций и носителей для анализа. К этим методам

можно отнести сорбционные методы [36], основанные на предварительном извлечении кадмия определенными сорбентами или органическими веществами с последующим определением более концентрированных веществ в твердой фазе и экстракционные методы, отличаются высокой избирательностью. В качестве сорбентов могут быть использованы органические и неорганические вещества [37]. Используемые полимерные хелатные сорбенты позволяют решать задачу установления оптимальных условий концентрирования и выделения кобальта, никеля и кадмия [38] для их раздельного выделения.

Экстракционное выделение кадмия используются при анализе различных объектов как эффективный способ разделения и концентрирования. Кадмий экстрагируется органическими растворителями в виде простых галогенидных комплексов, внутрикомплексных соединений или тройных комплексов. Химико-эмиссионное определение кадмия в воде позволяет обнаруживать его концентрацию до 0,01 мг/л, при хемосорбции таких элементов, как цинк, медь, кадмий различными сорбентами и хемосорбционными волокнами, содержащими катионообменные и анионообменные функциональные группы [39]. Отдельно следует отметить жидкостную хроматографию, достаточно удобную при массовых анализах сточных вод.

Рассмотренные выше методы позволяют количественно определить элементный кадмий, и поскольку все они требуют перевода соединений кадмия из твердого состояния в жидкое, они не позволяют сохранять структуру вещества и не дают о нем информации. Поэтому для анализа твердой фазы наиболее часто прибегают к рентгеноструктурному анализу.

Для извлечения из твердых фаз применяют метод выщелачивания [40]. В зависимости от формы соединения, в которой кадмий находится в обрабатываемом материале, в качестве технического растворителя могут являться вода, серная кислота, растворы сернокислых солей цинка и меди. Существует избирательное и коллективное выщелачивание. Для осуществления избирательного выщелачивания используются определенные свойства кадмия и его соединений. При коллективном переводе металлов в раствор в виде сернокислых соединений кадмийсодержащие продукты обрабатываются серной кислотой, концентрация и количество которой обеспечивают возможно полное протекание реакций растворения всех компонентов. Так, например, для отделения кадмия от цинка применяют два метода: гидролитическое осаждение цинка с оставлением кадмия в растворе и цементацию кадмия металли-

ческим цинком с оставлением цинка в растворе. Для удаления твердофазного кадмия существуют различные аппараты, типа адсорберов, где извлечение для анализа основано на принципе диффузии твердыми адсорбентами [41].

Таким образом, анализ существующих источников показал, что анализ кадмийсодержащего сырья из сточных вод и кадмийсодержащего продукта должен включать в себя не один, а целый набор методов физико-химического анализа.

Для анализа технологических растворов, содержащих соединения кадмия с высокими концентрациями возможно применение гравиметрических и титриметрических методов анализа, позволяющих определить соединения кадмия с точностью $\pm 1\%$ даже при наличии сопутствующих ионов железа, цинка, олова.

Для анализа сточных вод, с содержанием кадмия 0,2 мг/л, использование этих методов затруднительно и требуют применения дополнительных сорбционных методов, которые обеспечивают определение концентрации до 10 – 5мг кадмия.

Количественное определение кадмия в твердой фазе химическим методом обязательно должно включать в себя стадии извлечения кислыми или щелочными растворами и рационально только при концентрации кадмия в твердой фазе больше 1 %. В противном случае необходимо применение спектральных методов анализа, которые позволяют определить количество вещества до 10 – 6 %. Этот же метод желательно использовать и при определении чистоты конечного продукта.

Для определения фазового состава твердой фазы необходимой для подбора реагентов для селективного извлечения соединений кадмия из твердой фазы наиболее надежным, доступным и простым является рентгенофазовый анализ, который имеет предел чувствительности на уровне 2 %.

Суммарное применение этих методов позволит обеспечить как технологический контроль, так и проведение научных исследований в технологии утилизации кадмиевых отходов.

Список литературы : 1. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия.- М.: Изд-во «Наука», 1973. – 256 с. 2. Zhang Shenghui, Huang Wenshend. Simultaneous determination of Cd^{2+} and Pb^{2+} using a chemically modified electrode // Anal. Sci. -2001. – 17. № 8. – P. 983 – 985. 3. Иванова А.В., Захарчук Н.Ф., Сараева С.Ю. и др. Толсто пленочные модифицированные графитсодержащие сенсоры для определения токсичных элементов в крови // Шестая международная конференция «Биоантиоксидант». Москва, 16 – 19 апр. 2002; М. 2002, С. 217 – 219. 4. Zhang Wei-Hua, Jin Zhao Dan-Qing, Ma Guo-Chun, Guangru Shiyanshi // Chin. J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19.

№ 3. – Р. 335 – 337. **5.** Бабич Г.А., Бланк А.Б., Кисиль Е.П. Использование полярографии как метода фазового анализа шихты и монокристаллов вольфрамата кадмия. Определение несвязанного оксида кадмия // Вісн. Харків. нац. ун-ту. – 2001. – № 532. – С. 96 – 102. **6.** Николаева Ю., Шишкина М., Зеленкина М., Батуева Д.М., Кузнецова О.С. Определение ионов меди, цинка и кадмия в сточных водах полярографическим методом // Проблемы экологии и рационального природопользования Дальнего Востока: Материалы четвертой Региональной конференции. – Владивосток: Изд-во ВГУЭиС, 2000. – С. 112 – 113. **7.** Somer Guler, Guliyeva Gulbeniz, Sendil Olcay. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc and selenium in cow liver by differential pulse polarography // Can. J. Chem. – 2003. – Vol. 81, № 1. – P. 31 – 36. **8.** Zhang Ming-Hao, Liang Yi-Zeng. Rapid and simultaneous determination of copper, cadmium, nickel, and cobalt to zinc electrolyte solutions by complex adsorption wave polarography // College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University. Trace and Microprobe Techn. – 2002. – Vol. 20. № 1. – P. 1 – 14. **9.** Gandhe Sandhya, Pradhan Alka, Gautam Mangla Dave. Trace determination of nickel-, cadmium-, copper- and zinc (II) using rhodanire – an amperometric reagent // J. Indian Chem. Soc. – 2003. Vol. 80. № 2. – P. 143 – 144. **10.** Sawant L.R., Kalsi P.K., Venugopal V. Determination of Cd in U_3O_8 by DRASV // BARC.- 2000. № P/003. – P. 153 – 154. **11.** Ковалева А.Ю., Утенкова С.Б., Хаханин С.Ю., Сухарев С.А. Разработка отраслевого стандарта контроля качества высокочистой воды // Микроэлектроника и информатика – 2002: Девятая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. – Зеленоград, 17 – 18 апр., 2003: М.: Изд-во МИЭТ, 2002. – С. 41. **12.** Huang Wenshend, Yang Chunhai, Zhang Shenghui. Fenxi huaxue // Anal. chem. -2002, Vol. 30, № 11, – P. 1367-1370. **13.** Honeychurch K.C., Hart J.P., Cawell D.S., Arridan D.W.M. Voltammetric behavior and trace determination of cadmium at a calixarene modified screen – printed carbon electrode // Electroanalysis. – 2002. – Vol. 14. № 3. – P. 177 – 185. **14.** Zhang Minghao, Zhou Jikai, Cui Hui, Li Xiaoning. Rapid and simultaneous determination of trace amounts of Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cd(II) in complex sample solutions // Anal. chim. – 2003. – Vol. 93, № 7 – 8. – P. 713 – 718. **15.** Kooistra L., Wehrens R., Leuven R.S.E.W., Buydens L.M.C. Possibilities of visible – near – infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains // Anal. chim. acta. – 2001. – Vol. 446, № 1 – 2. – P. 97 – 105. **16.** Zhou Fang-gin, Long Shihua, Yang Xue-gun, Liu Wen-yin, Yan Chang-ting. Xianglan daxue ziran kexue xuebao // Natur. Sci. J. Xiangtan Univ. -2001. – Vol. 23, № 4, – P. 81 – 83. **17.** Alvarez – Lamas G., Fernandez de la Campa M.R., Sanz – Medel A. Metallothionein isoforms separation and cadmium speciation by capillary electrophoresis with ultraviolet and quadrupole – inductively coupled plasma mass spectrometric detection // Anal. chim. Acta. – 2001. – Vol. 1 – 2, – P. 105 – 119. **18.** Buckley Brian, Agnanat Joann, Johnson Willie, Farkas Andy, Gallo Michael. Sampling, microwave digestion and ICP MS measurement of metals in human prostate tissue : finding the needles in the haystacks // ICP Inf. Newslett. – 2002. – Vol. 28, № 5. – P. 318. **19.** Пат. 34006 G 01 України, МПК⁶ G 01 N 30/00 № 99052661; Спосіб атомно-абсорбційного визначення масової концентрації кадмію у природних і стічних водах / Воробйова І.П., Скоп Л.В., Скляр В.І., Харіков А.М. Заявл. 13.05.1999; Опубл.15.02.2001. **20.** Chen J.B., You Z.B., Xu B. Guangpu shiyanshi // Chim.J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19, № 3. – P. 367 – 370. **21.** Wong Yan, Zhou Chun – shan, Duax Quing – being, Chen Ping. Simultaneous determination of seven impurities in high – purity cobalt oxide by ICP – AES after matrix separation using 1-nitroso-2 naphthol as a precipitant // J. Cent. S. Univ. Technol. – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 100 – 103. **22.** Zhang P. Guanpu shiyanshi //Chin. J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19, № 3. – P. 338 – 340. **23.** Hirano Yoshihiro, Nakajima Junichi, Oduma Koichi, Terui Tasuchi // Anal. Sci. -2001. – Vol. 17, № 2. – P. 1073 – 1077. **24.** Chen Jianrong, Teo Khay Chuan. Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Anal. chim. acta.- 2001. – Vol. 450, № 1 – 2. – P. 215 – 222. **25.** Басаргин Н.Н., Кутырев И.М., Гайдучко-

ва Ю.А., Розовский Ю.Г. Групповое концентрирование и атомно-абсорбционное определение марганца, кобальта, кадмия и цинка в питьевых и природных водах // Изв. Вузов. Химия и хим. Технол. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 120 – 122. **26.** *Skrzydlewaka Elzbieta, Balcerzak Maria, Vanhaecke Frank.* Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry // *Anal. chim. acta.* – 2003. – Vol. 479, № 2. – P.191 – 202. **27.** *Chaney Rufus L., Broun Sally L., Daniels W. Lee, Henry Charles L.* Risk assessment and remediation of soils contaminated by mining and smelting of lead, zinc and cadmium // *Rev. int. contamin. ambient.* – 2000. – Vol. 15, № 4. – P. 175 – 192. **28.** *Pinzani Maria Caterina Camerani, Somogui Andrea, Ansel Stuart.* Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced m-X-ray fluorescence and m-X ray absorption spectroscopy // *Sci. and Technol.* – 2002. – Vol. 26, № 14. – P. 3165 – 3169. **29.** *Reibe G., Vogl J., Klingbeil P., Pritzkow W., Wermann G.* Hochprazise Bestimmung von Cadmium and Blei in Sedimentproben im rahmen von CCQM-Ringversuchen // *ICP Inf. Newslett.* – 2001. – Vol. 27, № 4. – P. 274. **30.** *Дрозд А.В., Баскир И.М.* Одновременное определение цинка и кадмия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения // *Ж. анал. Химии.* – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 16 – 19. **31.** *Fan Mei Kun, Huang Cheng Zhi, Li Yuan Fang.* Fluorescent microscopic determination of cadmium in water samples with the self-ordered ring of tetraporphine formed on the solid support of glass slides // *Anal. chim. acta.* – 2002. – Vol. 453, № 1. – P. 97 – 104. **32.** *Zhu Li-Zhi.* Gongyeshui chuli // *Ind. Water Treat.* – 2002. – Vol. 22, № 4. – P. 47 – 48. **33.** *Li Yuanqian, Zheng Bo.* Multi-component analysis by flow injection-diode array derrection - spectrophotometry using partial least squares calibration model for simultaneous determination of zinc, cadmium and lead // *Anal. chim. acta.* – 2002. – Vol. 461, № 2. – P. 181 – 188. **34.** *Liu Wei, Yang Guangyu, Li Zhong.* Fenxi huaxue // *Chin. J. Anal. Chem.* – 2003. – Vol. 31, № 4. – P. 463 – 466. **35.** *Стоян Т.А.* Сорбционно-каталитический метод определения марганца(II) и кадмия(II): Автореф. дис. ... канд. хим. Наук / МГУ. – М., 2001. – 25 с. **36.** *Гельфман М. И., Шевченко Т.В.* Извлечение ионов меди, кадмия и свинца из водных растворов с использованием модифицированного сорбента // *Изд-во Кемеров. технол. ин-та пищ. пром-ти.* – 2000, – 150 с. **37.** *Say Ridvan, Yilmaz Nalan, Denizli Adil.* Biosorption of cadmium, lead, mercury, and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum* // *Sci. and Technol.* – 2003. – Vol. 38, № 9. – P. 2039 – 2053. **38.** *Салихов В.Д., Басаргин Н.Н., Ковалев Е.А.* Контроль за содержанием кобальта, никеля, кадмия в природных и сточных водах с использованием полимерных хелатных сорбентов // *Экологическая безопасность и здоровье людей в 21 веке : Материалы: статьи, краткие сообщения и тезисы докладов 6 Всероссийской научно-практической конференции.* Белгород, 10 – 12 окт. 2000. – Белгород, 2000. – С. 124 – 125. **39.** *Киселева Е.С., Амар А., Дорофеева Г.И.* Методы определения тяжелых металлов в сточных водах // *38 Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии. Тезисы докладов.* Москва, 14 – 17 мая 2002. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 25 с. **40.** *Чижигов Д.М.* Кадмий. – М.: Изд-во «Наука», 1967. – 243 С. **41.** *Porter John F., McKay Gordon.* Determination of solid phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers // *Sci. and Technol.* – 2001. – Vol. 35, № 13. – P. 2797 – 2803.

Поступила в редколлегию 1.04.08

І.Л. СОЛНЦЕВА, канд. техн. наук; **Є.І. ЧЕРНОВ**, канд. техн. наук;

Є.К. ГРИШКО, Л.О. БЄЛЄВЦОВА, УкрНДІпротезування;

О.В. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук; НТУ «ХПІ»

МОДИФІКАТОРИ ДЛЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИЗОЛЯ, ЯКИЙ ВИКОРИСТОВУЮТЬ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ КОСМЕТИЧНИХ КИСТЕЙ РУК

У роботі наведені результати дослідження модифікаторів полівінілхлоридного пластизоля – силоксанових матеріалів різної молекулярної маси, які найбільш широко застосовуються у протезобудуванні. Встановлено, що введення до пластизолу цих модифікаторів збільшує його деформативність. Найбільш ефективним модифікатором виявився термостійкий низькомолекулярний силіконовий каучук СКТН марки А. Введення його в пластизолну систему у кількості 10 м.ч. підвищувало деформаційні та експлуатаційні властивості косметичних кистей, що виготовлялись з цього пластизоля.

In the article the results of research of modifiers of polyvinylchloride plastisol - silicone materials of different molecular weight - have been presented. It was found, that the introduction silicone modifiers into plastisol enlarged its stress-strain behavior. The most efficient modifier appeared to be thermostable low molecular weight silicone rubber CKTN of the A brand. Introduction of this modifier in the system in the amount of 10 mass parts improved straining and working properties of cosmetic hands which were made of this plastisol.

Відомо, що у протезобудуванні при виготовленні косметичних кистей, або оболонки, найбільш часто використовується полівінілхлоридний пластизол через його дешевину, доступність й технологічність [1]. Однак проблема створення полівінілхлоридної косметичної кисті рук з високими експлуатаційними характеристиками залишається актуальною дотепер.

Як видно з таблиці полівінілхлоридні кисті, які випускаються вітчизняними підприємствами, значно уступають по деформаційно-міцностним властивостям кистям іноземного виробництва.

Таблиця

Деформаційно-міцностні властивості косметичних кистей вітчизняного й іноземного виробництва

Показники	Країна виробник		
	Україна	Росія	Германія
Міцність під час розтягування, МПа	1,7	5,0	5,7
Відносне видовження під час розриву, %	150,0	800,0	800,0

Для вітчизняних кистей характерні низькі декоративні властивості, а саме: зміна цвіту в процесі експлуатації, підвищена здатність поверхні утримувати забруднення, що пояснюється підвищеною схильністю пластизоля до утворення мікротріщин через його низьку деформативність.

Декоративні та міцності властивості кистей значною мірою залежать від підбора компонентів, що входять до матеріалу. У зв'язку із цим нами були проведені дослідження з метою розробки рецептури пластизоля на основі вітчизняної сировини та технології його виготовлення. Основними труднощами при підборі компонентів пластизоля й, зокрема його модифікаторів, є необхідність забезпечення біологічної інертності готового матеріалу, що скорочувало вибір добавок. У рецептуру, розроблену нами пластизоля, входили наступні компоненти: емульсійний полівінілхлорид (ПВХ), пластифікатори – диоктилфталат (ДОФ) і диоктилсебацнат (ДОС); стабілізатори-синергенти – епоксидна смола і цинко-кальцієвий стабілізатор; модифікатори – поліефірна смола ПН 609-21М, а також дисперсія барвників 617Z2 та 617Z3. Усі компоненти дозволені до застосування у протезобудуванні. Як модифікатори, які здатні збільшити деформативність матеріалу, нами досліджувалися силосанові матеріали різної молекулярної маси: поліметилсилосанова рідина ПМС-400 (молекулярна маса 400) і термостійкі низькомолекулярні силосанові каучуки СКТН марки А (молекулярна маса 1000) та Г (молекулярна маса 2000). Ці матеріали найбільш широко застосовуються у протезобудівництві, що пояснюється їх унікальною біологічною інертністю [2]. Пластизоль готували шляхом змішання всіх компонентів за допомогою швидкохідної мішалки із числом оборотів 1000 на хвилину на протязі 30 хвилин при кімнатній температурі.

Робочу в'язкість пластизоля визначали за допомогою віскозиметра ВЗ-246.

Косметичні кисті одержували в гальваноформі методом ополіскування з отвердінням у рідкому середовищі [3].

Згідно з цим методом запікання шарів здійснювали у двох ваннах з термостатованим теплоносієм (ПМС-400) при температурі 130 °С (перший шар) і 180 °С (другий шар), а прохолоджували в проточній воді.

Деформаційно-міцнісні властивості запеченого пластизоля визначали згідно зі стандартними методиками при швидкості деформування 250 мм/хв.

Для визначення зносостійкості косметичних кистей вивчали зміну деформаційно-міцнісних і декоративно-косметичних властивостей запеченого пластизоля в процесі старіння під впливом ультрафіолетових (УФ) променів

за стандартною методикою протягом 24 годин.

Декоративно-косметичні властивості матеріалу (якість поверхні, здатність її адсорбувати забруднення) і їхня зміна в процесі старіння (пожовтіння, липкість у результаті випотівання пластифікаторів) оцінювали візуально.

Результати досліджень деформаційно-міцностних властивостей запечених пластизолей з різними модифікаторами, наведені на рисунку 1, де простежуються ефекти, пов'язані зі зміною кількості цих добавок у системі.

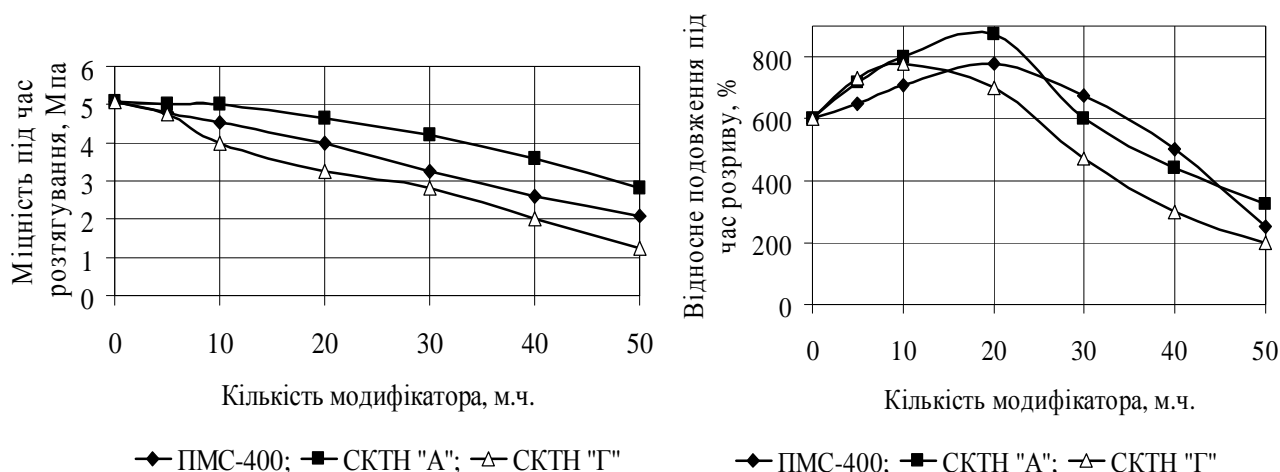


Рис. 1. Деформаційно-міцнісні властивості запечених пластизолей

Як видно з рисунка 1 введення в пластизолі силіконових модифікаторів трохи знижує міцність запеченого пластизоля, однак значно збільшує його деформативність, причому залежність відносного подовження (ϵ) від кількості модифікатора у пластизолі для всіх силіконів носить екстремальний характер. Найбільше значення відносного подовження при розриві (880 %) було характерно для пластизоля, що містить 20 м. ч. СКТН «А». У випадку використання СКТН «Г» і ПМС-400 максимум відносного подовження на деформаційній кривій був менше (790 %). Для композиції, що містить СКТН «Г», спостерігався також зсув максимуму в область меншої кількості модифікатора в системі (10 м.ч.) що, можливо, пояснюється погіршенням сумісності полімерної й каучукової фаз, викликаного збільшенням молекулярної маси силіконового каучуку до 2000.

Кращими міцностними характеристиками, також володів матеріал, що містить як модифікатор СКТН «А». Введення СКТН «А» у систему в кількості 10 м.ч. зовсім не знижувало значення міцності під час розтягування (σ). При подальшому збільшенні модифікатора до 20 м.ч. спостерігалось незнач-

не зниження міцності матеріалу. Такі стабільні міцнісні властивості з одночасним ростом деформаційних властивостей матеріалу можуть пояснюватися тим, що концентрація 10 м.ч. СКТН «А» у системі є оптимальною для взаємодії двох фазових доменів полімеру й модифікатора. Оптимум концентрації модифікатора в системі значною мірою залежить від його природи [4], зокрема від його молекулярної маси, що й підтверджують наші дослідження.

Слід зазначити, що одним з найважливіших експлуатаційних властивостей пластизольних систем є стабільність в'язкості при зберіганні, тому що збільшення останньої значно ускладнює технологічний процес виготовлення виробів. [5].

Вивчення реологічних властивостей пластизоля, модифікованого СКТН «А» показало, що наявність у системі цього модифікатора сприяє зниженню росту в'язкості пластизоля в процесі тривалого зберігання (рис. 2).

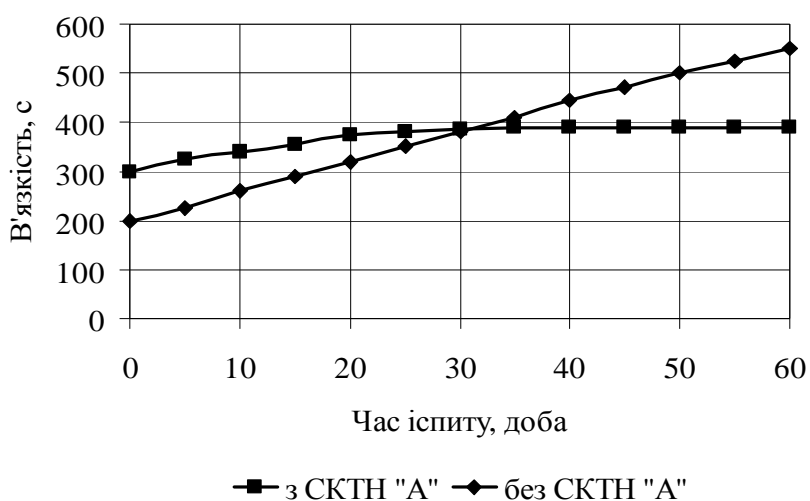


Рис. 2. Реологічні властивості полівінілхлоридних пластизоль

Крім високих деформаційно-прочностних властивостей, що не уступають закордонним аналогам ($\sigma = 5,0$ МПа, $\epsilon = 880$ %), косметичні кисті, виготовлені із пластизоля, модифікованого СКТН «А», мали гарні декоративно-косметичні властивості, а саме: рівномірну поверхню без кратерів і міхурів з незначною здатністю поверхні втримувати забруднення. Не спостерігалось також, підвищеної липкості поверхні, характерної при випотіванні пластифікаторів.

Для визначення зміни деформаційно-міцностних властивостей у процесі експлуатації кистей проводили їхнє старіння при впливі УФ-проміння. Для

порівняння проводили старіння косметичних кистей, виготовлених із пласти-
золя без силіконового модифікатора.

Результати досліджень наведені на рис. 3

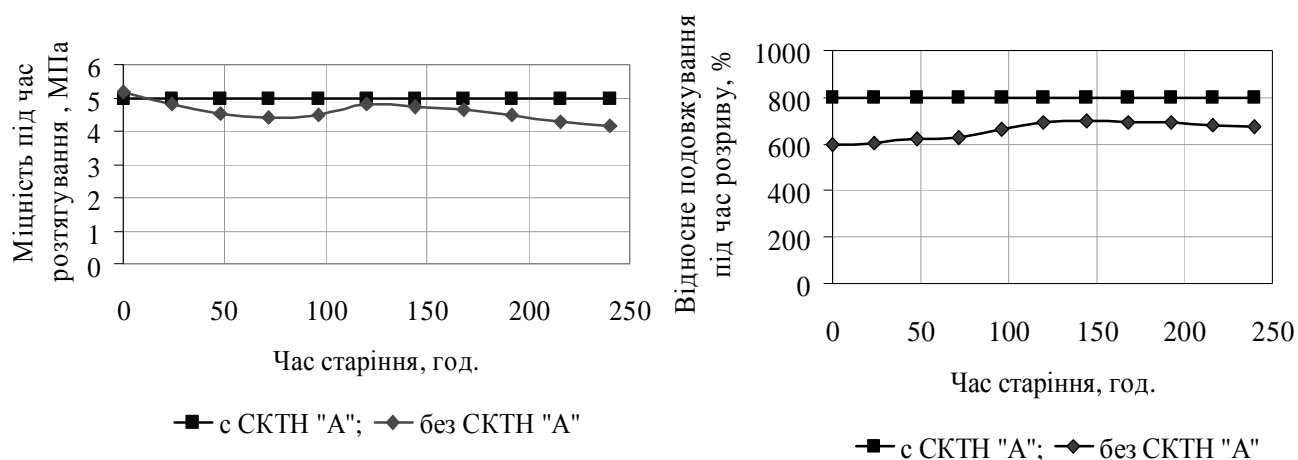


Рис. 3. Старіння під впливом УФ косметичних кистей, виготовлених з модифікованого та не модифікованого полівінілхлоридного пластизоля

Як свідчать експериментальні дані, міцність і деформативність косметичних кистей, виготовлених з запеченого пластизоля, модифікованого СКТН «А» зберігалися незмінними протягом 240 годин старіння. Для кистей, виготовлених з запеченого немодифікованого пластизоля спостерігалось зниження міцності й невелике збільшення деформативності, що, імовірно, пояснюється деструкційними процесами.

Декоративно-косметичні властивості кистей із пластизоля, що містить СКТН «А» після старіння також збереглися без зміни, а саме: не спостерігалось збільшення липкості поверхні, викликані випотіванням пластифікатора й зміна кольору кистей у бік пожовтіння.

Висновки. Таким чином у результаті проведених досліджень встановлено, що введення в пластизоль силіконових модифікаторів ПМС-400, СКТН-«А», СКТН-«Г» підвищує деформативність матеріалу. Найбільш ефективним модифікатором є СКТН «А». Оптимальний зміст його в системі становить 10 м.ч. на 100 м.ч. ПВХ.

Крім того, введення СКТН «А» у пластизоль не порушує стабільність системи, а навіть сприяє зниженню росту в'язкості пластизоля в процесі тривалого зберігання.

Деформаційно-міцнісні й декоративно-косметичні властивості кистей,

виготовлених із пластизоля, що містить описаний вище модифікатор, були на рівні кращих закордонних аналогів.

Крім того, СКТН «А» забезпечує збереження експлуатаційних властивостей косметичних кистей у процесі старіння.

Присутність СКТН «А» у пластизольній композиції сприяє зниженню випотівання низькомолекулярних пластифікаторів, що характеризується відсутністю липкості поверхні після старіння косметичних кистей.

Список літератури: 1. *Шестернев Г.П.* Полимеры в медицинской технике. М.: Медицина, 1980. – 365 с. 2. *Піднебесний А.Б. та ін.* Силоксанові гуми та їх властивості. Київ: Наукова думка, 2006. – 319 с. 3. *Петушкова С.М., Кулакова Н.Г.* Косметическая оболочка с улучшенными эксплуатационными характеристиками на активную штучную кисть. // Протезирование и протезостроение. Сб. трудов ЦНИИП, 1981. – Вып. 57. – С. 89 – 93.. 4. *Штаркман Б.П.* Пластификация поливинилхлорида. М: Химия, 1975. – 247 с. 5. *Дринберг С.А., Верхованцев В.В.* Органодисперсные лакокрасочные материалы и покрытия. М.: Химия, 1976. – 140 с.

Поступила в редколлегию 2.04.08

УДК 504.53.054; 504.53.064.3; 504.53.06 (083.74)

В.И. УБЕРМАН, канд. техн. наук, УкрНИИЭП, г. Харьков,
Л.А. ВАСЬКОВЕЦ, канд. биол. наук, НТУ "ХПИ"

НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ ЛОКАЛЬНО ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ

Нормування вмісту алюмінію коагулянтів в очищених виробничих стічних водах, що скидаються у міську каналізацію, та хімічний контроль дотримання цього нормативу здійснюються без урахування форм (твердих або розчинених) існування алюмінію. Ця неврегульованість викликає протиріччя між технічними умовами очистки стічних вод та місцевими правилами приймання стічних вод у каналізацію, призводить до спорів між власниками каналізацій та підприємствами–користувачами. На прикладі міського нафтопереробного заводу доведено необхідність розділення фазово-дисперсних компонентів стічних вод шляхом пробопідготовки для подальших хімічних визначень розчиненого алюмінію. Розроблено концепцію, структуру та основні компоненти арбітражної методики експертиз зазначених спорів. Наводяться рекомендації щодо удосконалення нормативних документів водовідведення, способів пробопідготовки та методик виконання вимірювань.

Limits of aluminium from coagulant aids in treated industrial wastewater discharged to municipal sewerage and methods of chemical checking these limits do not takes into the account different forms (solid or diluted) in which the aluminium is exist. Such unregulated state causes contradictions between technological conditions for wastewater treatment and municipal standards for taking sewage in municipal sewerage, and causes arguments between sewerage owners and industrial users. The possibility to separate phase-dispersion components of sewage by preparation of samples to further chemical examinations of diluted aluminium is proved for the example of urban oil refinery plant. The concept, the structure and basic parts of arbitration method to investigate and to decide arguments are developed. The recommendations to improve consent conditions for aluminium in wastewater discharges are given. The methods for samples preparation and aluminium chemical measurements are proposed.

1. Общая задача исследования и ее актуальность. В спектре технологий реагентной очистки алюминийсодержащие коагулянты (АК) наиболее часто используются для локальной очистки (доочистки) сточных вод, отводимых предприятиями-абонентами местных Водоканалов в системы централизованной канализации (ЦК) населенных пунктов. В фазово-дисперсных компонентах локальноочищенных сточных вод алюминий, вовлеченный в процесс коагуляции, присутствует в седиментах и взвешях (нерастворенные формы), а невовлеченный, остаточный – в коллоидах и истинных растворах (растворенные формы). Концентрации растворенных и нерастворенных форм алюминия существенно отличаются и варьируют. Достижение максимального эффекта очистки и минимизации остаточного алюминия в условиях изменяющегося состава и свойств очищаемой воды (мутности, взвешенных веществ, pH и др.) с достаточно полным вовлечением алюминия в процесс коагуляции, образованием крупных, легко осаждаемых и механически отделяемых хлопьев осадка в современных производственных условиях представляется сложной технологической проблемой. При очистке регламентируется лишь доза коагулянта (СНиП 2.04.03-85, п. 6.261), зависящая от концентрации загрязняющих веществ.

Содержание алюминия в сточных водах, сбрасываемых в системы канализации городов, нормируется допустимой концентрацией ($ДК_{Al}$), устанавливаемой в местных Правилах приема сточных вод предприятий в систему канализации населенного пункта, которые разрабатываются на основании [1]. В указанных документах не конкретизируется, какая именно форма алюминия сточных вод подлежит ограничению нормативом $ДК_{Al}$. Обнаруженное при контроле превышение $ДК_{Al}$ влечет за собою экономические санкции [2]. Неправильно установленный, заниженный, норматив приводит к неоправданным затратам пользователей ЦК.

Результат химического определения алюминия существенно зависит от процессов пробоотбора и пробоподготовки [3]. Согласно [4], в воде исследуют содержание алюминия растворенного, который пропускает фильтр с размерами пор 0.45 мкм, и общее содержание, без фильтрации пробы. Именно на этих предварительных этапах общей процедуры проведения химических измерений происходит разделение фазово-дисперсных компонентов для последующих определений. В первом случае алгоритм пробоподготовки предполагает фильтрацию на месте отбора и последующее подкисление фильтрата до $\text{pH} < 2$. При этом алюминий растворенный и содержащийся во взвешенных веществах можно определить из одной пробы. Во втором случае выполняется только подкисление пробы натуральной воды. Технологическим аналогом возможных ошибок неадекватной пробоподготовки может служить теоретически описанный [5] известный эффект вторичного загрязнения алюминием в результате его извлечения из гидрооксида в осветленную воду при уменьшении pH .

Поэтому важной и актуальной является задача гармонизации требований к нормированию и контролю содержания различных форм алюминия в сточных водах абонентов ЦК с методами их определения.

Нормативная неурегулированность этих вопросов, конфликт интересов и отсутствие объективного однозначного подхода к контролю ДК_{Al} порождают продолжительные и трудноразрешимые споры между владельцами и пользователями (абонентами) ЦК. Нередко эти споры рассматриваются в судах, которые вынуждены прибегать к специальной экспертизе. Единая арбитражная методика проведения подобных экспертиз отсутствует, поэтому разработка ее концепции, структуры и основных компонентов представляется своевременной.

2. Анализ последних результатов и публикаций, в которых начато решение проблемы. Исследуемая проблема относится к экологической безопасности водопользования и является междисциплинарной: аналитическая химия сточных вод, очистка производственных сточных вод, нормативное регулирование водопользования.

Влияние подготовительных работ на результаты химико-аналитических исследований давно известно, хорошо исследовано и отражено в методических документах. В частности, в [6] указывается на непоправимость ошибок, вследствие неправильного отбора проб. В [7] указываются источники суще-

ственных расхождений результатов измерений, среди которых алгоритму подготовки пробы к выполнению измерений принадлежит ведущее место. В [3] описывается влияние консервирующего вещества на сточную воду и необходимость проведения фильтрации на месте отбора для отделения нерастворенных веществ. Там же в общих требованиях к методикам определения алюминия четко указывается, что растворенные формы определяются в фильтрате. В [8] содержатся непосредственно относящиеся к рассмотренному в данной работе случаю указания о значимости вредных веществ именно в жидкой фазе очищенных сточных вод и необходимости их фильтрации перед аналитическим контролем. В [9] указывается последовательность операций фильтрации и консервации пробы при определении металлов, присутствующих в жидкой фазе, и их суммарного содержания. Такая же информация содержится в [6, 10]. Аналогичные указания присутствуют в специальных нормативно-технических и нормативно-методических документах [6, 11, 12]. В [13] прямо указывается, что при анализах для определения влияния токсичности на водную фауну необходимо предотвращать растворение тяжелых металлов, которые токсичны в растворенной форме. Из анализа литературы следует, что при отведении сточных вод предприятий в систему городской канализации определение алюминия в нефiltroванной подкисленной пробе не имеет обоснования. В современных нормативных документах [14, 15] отсутствуют указания о необходимости нормирования и определения конкретных форм алюминия в сточных водах предприятий.

3. Нерешенные части общей проблемы. Используемые при контроле ДК_{А1} методики выполнения измерений (МВИ) разработаны в нескольких вариантах и позволяют определять содержание как растворенного алюминия, так и общее (валовое). Выбор варианта в нормативных документах не регламентируется и, тем самым, оставляется на усмотрение контролирующего норматив органа – Водоканала, обычно действующего на основании сложившейся практики. В современных экономических условиях собственники ЦК (и местные Водоканалы) заинтересованы и стремятся контролировать валовое (общее) содержание алюминия во всех фазово-дисперсных компонентах, находящихся в отобранной пробе сточной воды. Такой контроль наиболее просто реализуем методически, обеспечивает "страховку риска владельца" относительно возможного (гипотетического) влияния на технические средства и гарантирует получение максимальной платы от абонентов через

коэффициент кратности, учитывающий «уровень опасности сброшенных загрязнений для технологических процессов очистки сточных вод и экологического состояния водоемов» [2]. Предприятия–абоненты Водоканалов, стремясь к уменьшению затрат на водоотведение, заинтересованы в определении лишь растворенных форм алюминия. Методы контроля $ДК_{Al}$ Водоканалами фактически наказывают предприятия за выполненную ими локальную очистку своих вод. Таким образом, для этапа контроля $ДК_{Al}$ определение необходимости разделения фазово-дисперсных компонентов сточных вод посредством пробоотбора и пробоподготовки для дальнейших химических определений алюминия является важной задачей. Её решение должно основываться на нормативных требованиях экологически безопасного водоотведения.

4. Цель и задачи исследования. Основная цель данного исследования заключалась в обосновании структуры и основных компонентов методики арбитражной экспертизы процедуры контроля норматива $ДК_{Al}$ в условиях конкретного предприятия–пользователя ЦК. Для этого решались следующие задачи. Выбирался представительный по отраслевой принадлежности объект, обладающий типовой системой очистки с применением АК и отведением сточных вод в ЦК. Изучался спор предприятия с местным Водоканалом по поводу соблюдения норматива $ДК_{Al}$. Исследовались спорные случаи экстремальных концентраций алюминия. Определялись фазово-дисперсные компоненты сточных вод, в которых должна контролироваться концентрация алюминия. Анализировалось фактическое состояние общей процедуры химических измерений содержания алюминия. Оценивалась адекватность применявшейся процедуры измерений нормативным требованиям к контролируемой форме вещества и условиям МВИ. Аргументировалось решение о наличии доказательной причинно-следственной связи между деятельностью предприятия и нарушением $ДК_{Al}$.

5. Объект и предмет исследования. Сточные воды городских нефтеперерабатывающих заводов – один из наиболее подходящих объектов для исследования описанной проблемы как по соотношению заводских и городских сточных вод, так и по нормативно рекомендуемой водоохранной системе: доочистка с применением АК и флотационных установок (СниП 2.04.03-85, п. 6.261, 6.98). В связи с этим в качестве объекта исследования были выбраны сточные воды ОАО "Херсоннефтепереработка", отводящиеся с территории

предприятия на городские канализационные сооружения биологической очистки (КОС/БОС). Производственные сточные воды этого предприятия после нефтеловушек и прудов дополнительного отстаивания в смеси с атмосферными водами с территории предприятия в общем количестве 3090 м³/сут, 1128 тыс. м³/год, подвергаются коагуляционной доочистке с использованием алюмоаммонийных квасцов – (NH₄)Al(SO₄)₂·12H₂O, содержащих 11 % оксида алюминия Al₂O₃ [16], и последующей флотации на установке производительностью 18000 м³/сут. Очищенные сточные воды подаются в буферные пруды, после которых в смеси с частью хозяйственно-бытовых сточных вод предприятия перекачиваются на КОС г. Херсона. На приготовление раствора коагулянта расходуется от 100 до 200 кг алюмоаммонийных квасцов на растворный бак 7 м³ при содержании в сточной воде нефтепродуктов от 8 до 25 мг/дм³. Уровень 2.73 мг/дм³ растворенных форм алюминия в сточной воде на входе флотационной установки является наибольшим технологически возможным. За некоторое время до начала проведения натурных исследований предприятие было остановлено на реконструкцию, однако в системе водоотведения накопился полный объем сточных вод. Предметом исследования являлось содержание алюминия в сточных водах, отводимых на КОС. В местных Правилах приема установлена ДК_{Al} = 1.0 мг/дм³. Результаты химических измерений, выполненные (по поручению Водоканала) лабораторией аналитического контроля Херсонского государственного университета, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Концентрации алюминия (мг/дм³) в очищенных производственно-бытовых сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"

Дата измерений	Выпуск № 1 из КНС	Дата измерений	Выпуск № 1 из КНС
11.04.2001	0.4	11.11.2003	18.0-19.0 = max
26.06.2001	0.9	17.03.2004	0.14-0.15
02.10.2001	2.5 >ДК _{Al}	23.06.2004	0.33
25.09.2001	0.6	07.09.2004	0.2
13.02.2002	0.2	09.03.2005	0.3
09.04.2002	1.40 >ДК _{Al}	Среднее	1.86
17.09.2002	0.8	Стандартное отклонение	4.78
12.11.2002	0.6	Среднее (без max)	0.64
25.03.2003	0.4	Среднее (без >ДК)	0.42
23.09.2003	0.2		

Измерения проводились с помощью колориметрической методики определения алюминия с алюминоном [17]. Пробы отбирались в напорной части насоса, из турбулизованного потока, в наполняемую емкость, где наблюдалось наличие осадка и отмечалась низкая прозрачность воды. Пробоподготовка выполнялась без отстаивания и фильтрации отобранной сточной воды на месте с подкислением до $\text{pH} < 2$. В [18] указывается, что для очистки алюминиевыми квасцами при $\text{pH} < 4.5$ имеет место повышенное содержание остаточного алюминия вследствие образования растворенных основных сульфатов алюминия. Из этого и [4] следует, что в результате описанной пробоподготовки и применения указанной методики при контроле определялась общая (валовая) концентрация всех форм алюминия. Экстремальные результаты, полученные в 2-х пробах 11.11.2003 г., стали поводом затяжного судебного спора между Херсонским водоканалом (истец) и предприятием со значительной суммой исковых претензий. Изучение возможных вариантов поступления алюминия в сточные воды из различных звеньев системы доочистки и потенциальных аварийных случаев в системе водоотведения показало технологическую невозможность возникновения концентраций растворенных форм алюминия $18.0 - 19.0 \text{ мг/дм}^3$ на выпуске КНС. Спор завершился в 2007 г. после проведения судебной химико-аналитической экспертизы, результаты которой изложены в данной работе.

6. Нормирование содержания алюминия в сточных водах. Определение требований к контролю содержания различных форм алюминия в фазо-во-дисперсных компонентах сточных вод должно основываться на анализе расчетных (информационных) связей между отдельными нормативами водопользования в общей системе нормативов водоотведения ПДК→ПДС→ДК, установленной водным законодательством. При этом контролироваться и измеряться должна именно та форма, которая фактически регламентируется установленным нормативом ДК_{Al} .

Согласно [19] для алюмосодержащих веществ установлены такие нормативы ПДК: – алюминий сернокислый $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, ПДК = 0.5 мг/дм^3 , контролируемый показатель $0.04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}^{3+}$; – алюмокалиевые квасцы $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, ПДК = 0.63 мг/дм^3 , контролируемый показатель $0.04 \text{ мг/дм}^3 \text{ Al}^{3+}$. Следовательно, рыбохозяйственная ПДК_{рыб} в речной воде для растворенной формы алюминия (ионы Al^{3+}) равна 0.04 мг/дм^3 . Для возвратных вод Херсонского водоканала норматив ПДС по алюминию не уста-

новлен [20]. В этом случае применяется требование п. 5.6 документа [1]. Следовательно, концентрация ПДС = ПДК_{рыб} = 0.04 мг/дм³ для растворенной формы. В табл. 2 приведена расчетная схема, выполненная на основании требований п. 5 документа [1].

Таблица 2

Расчетная связь нормативов водопользования,
Регламентирующих содержание алюминия в сточных водах г. Херсона

Исход- ный норма- тив ПДК _{рыб} мг/дм ³	Расчет- ная за- виси- мость, источ- ник	Концен- трация ПДС (выход КОС), мг/дм ³	Расчет- ная за- виси- мость, величи- на, ис- точник	Концен- трация ПДС _{вх} , приве- денная ко входу КОС, мг/дм ³	Расчет- ная за- виси- мость, источ- ник	Частные норма- тивы ДК _{Ал} , мг/дм ³	Расчет- ная за- виси- мость, источ- ник	Норма- тив ДК _{Ал} , мг/дм ³
0.04 Al ³⁺ [19]	=	0.04 Al ³⁺	K _p =0.9	0.4 Al ³⁺	Расчет разбав- ления	ДК3= =1.0 по лими-ту сброса	<i>min</i> {ДК1, ДК2, ДК3, ДК4} [1], п. 5.1	1.0 Al ³⁺
	[1], п. 5.6		[1], прил. 2		Мест- ные Прави- ла [20]			
					ДК2= 5.0 требо- вания БОС	ДК1 требо- вание сети – <i>отсут- ствует</i>	ДК4 требо- вание к осад- кам – <i>отсут- ствует</i>	
					[1], прил. 2	[1], п. 4.2, прил. 1	[1], прил. 3	

Из неё видно, что норматив ДК_{Ал} является производным от нормативов ПДС и ПДК. Следовательно, данный производный норматив должен характеризовать тот же самый объект нормирования, что и исходный норматив, из

которого производный норматив рассчитывается: растворенную (ионную) форму алюминия. Таким образом, контроль сточных вод должен выполняться путем сравнения результатов определения растворенных форм алюминия в отобранных пробах с нормативом $ДК_{Al}$, установленным для его растворенной формы.

7. Пробоподготовка и методики химических измерений. Для определения фактического распределения форм алюминия в сточных водах предприятия проводились межлабораторные измерения тремя химико-аналитическими лабораториями: Херсонского государственного университета (Л1), ОАО "Херсоннефтепереработка" (Л2), аналитического центра Украинского НИИ экологических проблем (УкрНИИЭП) Минприроды Украины (Л3). Л1 аттестована на право определения алюминия с помощью МВИ1 [17], Л2 – на МВИ2 [21]. В соответствии с требованиями [22] при контроле состава сточных вод, отводимых в сеть городской канализации, следует пользоваться аттестованными МВИ. В настоящее время таковой является МВИ3 [23], которая использовалась Л3. В связи с наличием в фактическом пользовании сторон трех различных МВИ возникает необходимость в сравнении (сопоставлении) их метрологических характеристик при определении алюминия в сточной воде предприятия. Для этого отбирались пробы сточной воды на выходе флотационной установки (при работающем, Р, и неработающем, НР, режимах флотатора) и после КНС (откачка из буферных прудов и смешивание с хозяйственно-бытовыми сточными водами). Часть проб после отбора была отфильтрована и подкислена до $pH < 2$. Результаты определения алюминия в отобранных пробах приведены в табл. 3.

Полученные данные свидетельствуют о следующем. Наибольшие концентрации алюминия, как и следовало ожидать, обнаружены в нефiltroванных и подкисленных пробах. Согласно [6] такая пробоподготовка обеспечивает определение общего содержания алюминия в исследованной пробе, растворенного и содержащегося во взвешенных веществах. Если пробы перед подкисливанием фильтровать, то концентрация алюминия уменьшается на 20 – 50 %, что свидетельствует о наличии в сточной воде предприятия алюминия в составе взвешенных веществ, которые отделяются при фильтрации. Т.о. фильтрование и подкисливание проб, как отдельные этапы пробоподготовки, существенно влияют на результаты определения алюминия в сточных водах предприятия.

Таблица 3

**Результаты определений массовой концентрации алюминия
в сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"**

Пункт отбора пробы	Пробоподготовка	Подкисливание	Найдено (мг/дм ³) различными МВИ		
			МВИ1	МВИ2	МВИ3
Флотатор (НР)	Без фильтрования	отсутствие	0.13	<0.1	<0.1
- "-	- "-	pH<2	0.29	0.4	0.47±0.12
- "-	Фильтрование *	отсутствие	0.16	<0.1	<0.1
- "-	- "-	pH<2	0.18	0.3	0.38±0.09
КНС	Без фильтрования	отсутствие	0.10	<0.1	<0.1
- "-	- "-	pH<2	0.13	0.3	0.29±0.07
- "-	Фильтрование *	отсутствие	0.07	<0.1	<0.1
- "-	- "-	pH<2	0.10	0.2	0.13±0.03
Флотатор (Р)	Без фильтрования	отсутствие	<0.05	<0.1	<0.1
Обозначения: * – фильтрование через бумажный фильтр "белая лента"; МВИ1 – с алюминоном; МВИ2 – атомно-абсорбционная спектроскопия; МВИ3 – с 8–оксихино- лином; полужирным – валовое (общее) содержание, курсивом – концентрации раст- воренных форм.					

8. Лабораторные исследования высоких концентраций. Из результа-
тов в табл. 3 следует, что в неподкисленных пробах с помощью МВИ2 и
МВИ3 найдены концентрации алюминия близкие либо не превышающие
0.1 мг/дм³, что подтверждает литературные данные [5] о содержании раство-
ренных форм алюминия в воде при pH 7 – 8, которое не должно превышать
1 мг/дм³.

В условиях ЛЗ моделировалась подача на флотационную установку
сточной воды с раствором коагулянта до наибольшей технологической кон-
центрации 2.8 мг/дм³ (табл. 4). Для приготовления раствора коагулянта ис-
пользовались квасцы, отобранные на предприятии.

**9. Определение правильности результатов химических измерений,
получаемых при эксплуатации ЦК.** Экспериментальная проверка и
подтверждение правильности результатов химических измерений алюминия,
получаемых при эксплуатации ЦК, проводилась путем межлабораторных
испытаний, в которых участвовали лаборатории Л1, Л2, Л3.

Таблица 4

Результаты определений массовой концентрации алюминия
в модельных растворах

Вода для приготовления модельного раствора	Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³ , по МВИ			
		МВИЗ		МВИ1	
		Фильтро- вание	без фильт- рования	фильтро- вание	без фильт- рования
Дистиллированная вода	≈2.8	1.9±0.4	2.9±0.6	1.2	2.0
Сточная вода после флотатора (Р)	≈2.8	<0.1	6.9±1.4	<0.1	0.5
Дистиллированная вода подкисленная pH<2	≈20	18.4±2.8	н/о	19.2	н/о
Водопроводная вода подкисленная pH<2	≈20	18.0±2.7	н/о	19.7	н/о
Сточная вода после флотатора (Р) подкисленная pH<2	≈20	17.2±2.6	н/о	18.5	н/о

Обозначения: н/о – не определялось

Содержание испытаний основывалось на предположении возникновения высоких (18 – 19 мг/дм³) концентраций алюминия в сточной воде на выходе КНС. Основная цель испытаний – определение фактического влияния операций пробоподготовки (фильтрование, подкисливание) и их последовательности на результаты измерений. Для окончательного доказательства этого влияния создавалась дополнительная проба из натуральной сточной воды, в которую добавлялся раствор алюмоаммонийных квасцов с известной концентрацией алюминия так, чтобы проба содержала не менее 19.0 мг/дм³ растворенного алюминия. Результаты испытаний приведены в табл. 5.

Согласно полученным данным (табл. 4) в фильтрованных пробах сточной воды остается менее 0.1 мг/дм³ растворенных форм алюминия. В нефильтрованных пробах найденное содержание алюминия зависит от того, какое количество осадка поступает в анализируемую аликвоту. Если последняя отобрана из верхней осветленной части пробы, то найденная концентрация всех форм алюминия (0.5 мг/дм³) меньше, чем введено алюминия (2.8 мг/дм³). Если же аликвота отобрана с большим количеством осадка, то найденная концентрация всех растворенных форм алюминия (6.9 мг/дм³) может превышать введенную концентрацию алюминия. Т.о. в условиях лабораторного моделирования подтверждено, что при введении в сточные воды

коагулянта до концентрации алюминия на уровне 2.8 мг/дм^3 возникает уменьшение в воде растворенных форм алюминия до концентрации 0.1 мг/дм^3 .

Таблица 5

Результаты межлабораторных измерений, мг/дм^3 , загрязняющих веществ в производственно-бытовых сточных водах ОАО "Херсоннефтепереработка"

Вид пробы	Показатель	Лаборатория – участник испытаний, способ пробоподготовки		
		Л1 подкис- ливание	Л2 фильтрация- подкисливание	Л3 фильтрация- подкисливание
Натуральная сточная вода	Al	0.18	0.14	0.14 ± 0.04
	Взвешенные вещества	н/о	0	5
С добавлением алюмо-аммонийных квасцов	Al	8.0	0.31	0.25 ± 0.06
	Взвешенные вещества	н/о	15.7	88 ± 24

Примечание: обозначение "н/о" – не определялось.

В пробе натуральной воды Л1, Л2, Л3 определили одинаковые концентрации растворенного алюминия $0.14 \div 0.18 \text{ мг/дм}^3$. Найдено очень мало взвешенных веществ $0 \div 5 \text{ мг/дм}^3$. В этих условиях большая часть алюминия находится в растворенном состоянии, поэтому последовательность действий (фильтрование-подкисливание) в алгоритме операций подготовки проб не повлияла на результат определения. В дополнительной пробе Л2 и Л3 определили близкие концентрации растворенного алюминия, тогда как Л1 – очень высокое содержание общего алюминия, но меньшее чем 19.0 мг/дм^3 . В исследованиях Л2 и Л3 в результате подкисливания весь алюминий перешел в состав взвешенных веществ и осадка, которые до определений были удалены из проб путем фильтрации. В исследовании Л1 после такого же перехода значительная часть алюминия была извлечена из взвесей и осадка в раствор. Последующая фильтрация уже не смогла существенно повлиять на концентрацию растворенного алюминия. Т.е. определенный в дополнительной пробе алюминий был внесен туда искусственно (из вторичного источника), а до перевода в растворенную форму он находился в составе взвешенных веществ и осадка.

Из представленных в табл. 5 данных следует:

1) содержание найденных растворенных форм алюминия не превышает $ДК_{Al}=1.0 \text{ мг/дм}^3$;

2) Л2 верно определяет растворенные формы алюминия;

3) при незначительном количестве взвешенных веществ и осадка Л1 верно определяет общее содержание алюминия;

4) Л1 неверно определяет общее содержание алюминия при наличии в пробе взвешенных веществ и осадка;

5) для хорошо отстоявшейся в буферном пруду сточной воде в условиях продолжительно неработающего технологического оборудования и остановленного предприятия при наличии в пробе взвешенных веществ и осадка, образованных вследствие искусственной коагуляции, Л1 определяет концентрацию, в 8 раз превышающую $ДК_{Al}$;

6) экстремально высокие (на порядок большие установленной $ДК_{Al}$) концентрации алюминия в определениях Л1 объясняются влиянием пробоподготовки (подкисливания) в случаях проб, содержащих значительное количество взвешенных веществ и осадка. Следовательно, на основании найденных Л1 концентраций алюминия в сточных водах предприятия невозможно сделать достоверного вывода о превышении $ДК_{Al}$.

Таким образом, экспериментальные исследования показали, что подкисливание нефiltroванных проб или выполнение анализа фильтрованных с последующим подкисливанием приводит к существенному завышению содержания алюминия в контролируемой сточной воде. В этом случае нерастворенная форма алюминия, находящаяся в осадке или других фазово-дисперсных компонентах сточных вод, искусственно переводится в растворенную форму и искажает фактические уровни алюминия.

10. Выводы, рекомендации и перспективы дальнейших исследований. Требования к отведению и сбросу в ЦК сточных вод, содержащих различные формы алюминия, не урегулированы системой нормативов водопользования. Для обеспечения экологической безопасности сброса сточных вод наибольшее значение имеет растворенная форма алюминия, так как именно она определяет токсичность химических веществ для водных организмов. Для полного урегулирования отношений между контролирующими органами и пользователями ЦК необходимо учитывать существование различных форм как при нормировании, так и при контроле остаточных количеств алю-

миния в сточных водах.

Решение о необходимости контроля тех или иных форм содержания алюминия в сточных водах должно приниматься на основании анализа связей между нормативами водопользования (ПДК, ПДС и др.), которыми регулируется водоотведение конкретного предприятия, и их содержания, вытекающего из требований водного законодательства.

Определение растворенных форм алюминия должно проводиться по аттестованным методикам химического анализа, которые предусматривают фильтрование проб непосредственно после отбора.

Для установления нормативов $ДК_{Al}$ и эффективного контроля их соблюдения, исключения противоречий в процессе эксплуатации между владельцем и пользователями ЦК необходимо:

- 1) внести изменения в нормативно-правовые акты и методические документы разработки ПДС, указывающие нормируемые формы алюминия;
- 2) внести соответствующие изменения в [1];
- 3) при разработке местных правил приема сточных вод в ЦК учитывать и указывать конкретные формы алюминия, нормируемые $ДК_{Al}$.

Для анализа алюминия в сточных водах предприятий, использующих алюминийсодержащие коагулянты, рекомендуется МВИ2 [21] (после метрологической аттестации) либо аттестованная МВИЗ [23].

Предложенный подход к оценке корректности нормирования алюминия в сточных водах и контроля этого норматива может быть положен в основу методики арбитражной экспертизы при решении споров между владельцами и пользователями ЦК, использован в деятельности органов экологического контроля, для целей научно-технических, экологических и судебно-экологических экспертиз, а также при расследовании экологических правонарушений.

Перспективным направлением дальнейших исследований является аналогичное изучение нормирования и контроля других видов общих приоритетных и специфических отраслевых загрязняющих веществ, в частности, железа, сульфидов и фосфатов.

Список литературы: 1. Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєст. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за № 403/6691). 2. Інструкція про встановлення та стягнення плати за скид промислових стічних вод у системи каналізації населених пунктів (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєстр. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за N 402/6690). 3. Унифицированные методы ана-

лиза вод. Под ред. Ю.Ю.Лурье. Изд-е 2-е.- М.: Химия, 1973.- 376 с. **4.**ISO 5667 Water quality – Sampling. Part 1: Guidance on the design of sampling programmes. **5.** Кульский Л.А., Гороновский И.Т., Когановский А.М. и др. Справочник по свойствам, методам анализа и очистки воды. В 2-х ч. Ч.1.- К.: Наукова думка, 1980.- 680 с. **6.** Унифицированные методы исследования качества вод. Ч.1. Методы химического анализа вод. Т.1. Основные методы. Изд-е 4-е.- М.: СЭВ, 1987. **7.** РД 211.1.8.103-2002 Рекомендації щодо співставлення даних моніторингу вод. **8.** Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. Изд. 4-е.- М.: Химия, 1974.- 336 с. **9.** Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод.- М.: Химия, 1984.- 448 с. **10.** Технические записки по проблемам воды: Пер. с англ. В 2-х т. Т.2 / К.Бараке и др.- М.: Стройиздат, 1983.- с. 609-1064. **11.** НВН 33-5.3.01-85 Инструкция по отбору проб для анализа сточных вод. Введ. 01.11.1985 / Минводхоз СССР, ВНИИВО. **12.** КНД 211.1.2.008-94 Гідросфера. Правила контролю складу і властивостей стічних та технологічних вод. Основні положення. Чинний від 01.07.95. **13.** ДСТУ ISO 5667-3-2001 Якість води. Відбирання проб. Частина 3. Настанови щодо зберігання та поводження з пробами (ISO 5667-3:1994, IDT). Чинний від 01.01.2003. **14.** Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації міст та селищ України. КДП-204-12 Укр. 218-92 (затв. наказом Держжитлокомунгоспу України від 30.12.92 № 80). **15.** Правила приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (затв. наказом Держбуду України 19 лютого 2002 року N 37, зареєстр. у Міністерстві юстиції України 26 квітня 2002 р. за N 403/6691). **16.** Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами.- М.: Наука, 1977.- 356 с. **17.** Алюминий. Колориметрическое определение с алюминоном / Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод.- М., 1973.- С. 255-257. **18.** Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение.- Л.: Химия, 1987.- 208 с. **19.** Обобщенный перечень предельно-допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде рыбохозяйственных водоемов (утв. Минрыбхозом СССР 9.08.90 р.). **20.** Правила приймання стічних вод підприємств у міську комунальну систему каналізації" (затверджено рішенням виконавчого комітету Херсонської міської ради № 132 від 17.08.2004 р.). **21.** Алюминий. А. Прямое определение распылением в пламя / Унифицированные методы исследования качества вод" Ч.1. Т.2, СЭВ, 1983. - С. 36-38. **22.** Закон України "Про метрологію та метрологічну діяльність". **23.** МВВ 081/12-0105-03 Методика виконання вимірювань масової концентрації алюмінію екстракційно-фотоколориметричним методом з 8-оксихіноліном. Введ. 30.06.2004. Київ, 2003.

Поступила в редколлегию 15.04.08

О.Н. БЛИЗНЮК, канд. техн. наук, **А.С. САВЕНКОВ**, докт. техн. наук,
В.А. ЯКОВИШИН, аспирант, **Н.М. УШАКОВА**, канд. техн. наук,
НТУ «ХПИ»

КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

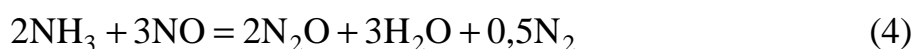
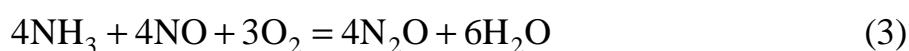
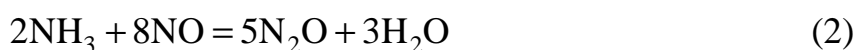
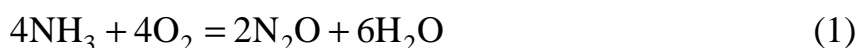
Досліджені можливості зменшення кількості монооксиду нітрогену N_2O , який утворюється як побічний продукт при високотемпературній оксидації аміаку у виробництві нітратної кислоти. На основі кінетичної моделі для платинового каталізатора розроблена кінетична модель оксидації аміаку на оксидних каталізаторах з урахуванням утворення N_2O , H_2O , N_2 та фізико-хімічних властивостей аміачно-повітряної суміші та нітрозного газу. Розроблену модель та програму можна рекомендувати для розрахунків реактора оксидації аміаку з використанням оксидних каталізаторів.

The possibility of decrease of N_2O amount in the ammonia oxidation reactor was studied. Kinetic model of the process of ammonia oxidation on the oxide catalysts, including N_2O , H_2O , N_2 formation, was developed on the basis of the similar model for the Pt catalysts and physicochemical data of the ammonia-air mix. The developed model may be recommended for computation at design of ammonia oxidation reactors using the oxide catalysts.

Для расчета реактора и определения оптимальных технологических режимов необходимо иметь математическую модель процесса с учетом физико-химических и кинетических особенностей. Окисление аммиака протекает в области внешней диффузии. Одним из недостатков проведенных ранее исследований и разработанных моделей является отсутствие данных по образованию оксида азота (I), который всегда образуется как нежелательный продукт каталитического окисления аммиака в производстве азотной кислоты [1, 2]. Закись азота проходит через остальные стадии производства азотной кислоты без изменений и выбрасывается в атмосферу. Агрегаты по производству азотной кислоты в странах СНГ в настоящее время выбрасывают от 6,0 до 7,5 кг N_2O в год на тонну HNO_3 [3]. Согласно новейшим исследованиям N_2O является сильным парниковым газом, что приводит к глобальному потеплению. Крупные азотно-кислотные установки в мире выбрасывают около 400 тыс. т закиси азота в год. Это предопределяет необходимость исследования и разработки возможных путей сокращения образования заки-

си азота N_2O по всей технологической линии производства азотной кислоты. Имеются предложения уменьшать количество закиси азота непосредственно в контактном аппарате окисления аммиака, в газовом потоке между контакт-ным аппаратом и адсорбционной колонной и на выходе из абсорбционной колонны в отходящем газовом потоке [3, 6, 7].

Нами были проведены исследования возможности уменьшения количества продуцируемой закиси азота непосредственно в реакторе окисления аммиака. Закись азота N_2O образуется в производстве азотной кислоты как нежелательный продукт при получении NO каталитическим окислением аммиака кислородом воздуха, как на $Pt - Rh - Pd$ катализаторе, так и на оксидных катализаторах, не содержащих металлы платиновой группы, по следующим химическим реакциям:



Результаты, проведенных нами исследований процесса окисления аммиака до оксидов азота N_2O и NO на различных катализаторах, приведены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты исследования различных катализаторов
окисления аммиака до оксидов азота N_2O и NO при $H=700$ кг $NH_3/1m^2$

Параметр	3 сетки, сплав №1	3 сетки, сплав № 5	Co_3O_4	1 сетка + $KHCX$	1 сетка + $KH-2$	1 сетка + ЦКК
t , с	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$
W , м/с	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
T , К	1073	1073	1073	1073	1073	1173
a_{N_2O} , %	0,18	0,25	0,5	0,65	0,75	0,15
a_{NO} , %	97,5	97,0	92,0	96,5	95,5	97,5
P , мПа	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
NH_3 , %	9,5	9,5	9,5	9,5	9,5	10,2

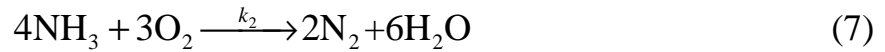
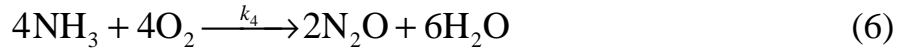
Как видно из табл. 1, степень окисления аммиака на трех платиноидных сетках (сплав № 1) высокая по оксиду азота NO 97,5 %, по оксиду азота N₂O составляет 0,18 %, остальное – молекулярный азот. На трех платиноидных сетках (сплав № 5) степень окисления до оксида азота NO – 97,0 %, а до N₂O – 0,25 %, остальное – N₂, что указывает на негативную роль Pd в сплаве № 5.

В результате исследований, проведенных на различных оксидных катализаторах – чистом Co₃O₄, смешанных контактах КН-2, КН-СХ, было установлено, что более низкая степень окисления аммиака до оксида азота N₂O наблюдается на Zr - Co - O (≤ 0,15 %), что соответствует нормам выброса и составляет 0,5–1 кг N₂O на тонну азотной кислоты. Введение оксида циркония в состав катализатора способствует повышению степени окисления аммиака в оксид азота (II) и, соответственно, подавлению реакции образования закиси азота.

На основе модели, разработанной для платинового катализатора и приведенной в [2], нами была разработана математическая модель окисления аммиака на оксидных катализаторах с учетом образования N₂O, H₂O, N₂ при следующих допущениях. Продольный перенос тепла и вещества не учитывался, так как в экспериментах температура поверхности катализатора поддерживалась постоянной. Для математического описания процесса применялась модель идеального вытеснения по газовой фазе с использованием уравнений материального баланса по NH₃, O₂, NO, H₂O, N₂, N₂O. Скорость процесса окисления аммиака определяется скоростью его массо- и теплопереноса. Разделить процессы химического превращения и переноса теплоты и вещества не представляется возможным. В связи с этим изучение процесса окисления аммиака сводилось к получению структуры математического описания в слое оксидного катализатора с учетом процессов переноса на основе современных представлений о механизме реакции и полученных нами экспериментальных данных по влиянию кислорода, азота, паров воды на процесс окисления аммиака оксидном катализаторе и данных по термодесорбции [5, 6].

Был выбран следующий стехиометрический базис кинетически независимых маршрутов окисления аммиака:





Для описания процесса образования азота выбраны реакции (7) и (8), так как реакция восстановления NO аммиаком может быть получена алгебраической суммой реакций (7) и (8). Следовательно, выбранные кинетически независимые маршруты реакций могут описать сложный процесс окисления аммиака.

Скорость расходования аммиака и образования NO определяются по уравнениям:

$$r_{\text{NH}_3} = -k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2} - k_4 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (10)$$

$$r_{\text{O}_2} = -1,25 \cdot k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - 0,75 \cdot k_2 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2} - k_4 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5 k_3 P_{\text{NO}} \quad (11)$$

$$r_{\text{NO}} = k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} - k_3 \cdot P_{\text{NO}} \quad (12)$$

$$r_{\text{H}_2\text{O}} = 1,5 \cdot k_1 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,25} + 1,5 k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2} + 1,5 k_4 P_{\text{NH}_3} P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (13)$$

$$r_{\text{N}_2\text{O}} = k_4 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} \quad (14)$$

$$r_{\text{N}_2} = 0,5 \cdot k_2 \cdot P_{\text{NH}_3} \cdot P_{\text{O}_2}^{0,5} + 0,5 k_3 \cdot P_{\text{NO}} \quad (15)$$

Математическое описание процесса окисления аммиака в слое оксидного катализатора с учетом процессов переноса имеет следующий вид:

$$\frac{dx_i}{dt} = \frac{b_i \cdot s}{10^2 \cdot y_0 \cdot e} \cdot (y_i - y_{si}), \text{ где } i = 1, 2 \quad (16)$$

$$\frac{dx_k}{dt} = \frac{b_k \cdot s}{10^2 \cdot y_0 \cdot k} \cdot (y_k - y_{sk}), \text{ где } k = 3, 4, 5, 6 \quad (17)$$

Концентрацию веществ на поверхности оксидного катализатора можно определить из системы уравнений, описывающих внешнедиффузионный процесс на пористой поверхности катализатора в стационарных условиях:

$$\frac{b_i \cdot P}{RT} = (y_i - y_{Si}) = r_i \quad (18)$$

$$a \cdot (T_s - T_0) = \sum_{j=3}^3 \Delta H_j \cdot r_j, \text{ где } T_s = \text{const} \quad (19)$$

$$y_{S6} = 1 - \sum_{i=1}^4 Y_{Si} \quad (20)$$

где T_0 – температура смеси в газовом объеме, К; T_s – температура поверхности катализатора, К; r_j – скорость реакции по j -му маршруту; ΔH_j – тепловой эффект реакции по j -му маршруту; a – коэффициент теплопередачи от сеток к газовому потоку, $\text{кДж/м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{К}$; r_i – скорость накопления компонентов. Граничные условия: $\tau = 0$; $x_i = 0$.

Система дифференциальных уравнений 16, 17 вместе с системой алгебраических уравнений 18 – 20 составляет математическое описание внешне-диффузионного процесса окисления аммиака на оксидном катализаторе. Кроме этого нами разработана методика расчета степени окисления аммиака на оксидных катализаторах. Для расчета процесса определены коэффициенты массо- и теплопереноса от газового потока к катализатору, а, следовательно, и физико-химические свойства смеси в зависимости от температуры, давления и состава смеси.

Система дифференциальных уравнений 16, 17 решалась методом Кутты-Мерсона (переменный шаг интегрирования), который по сравнению с методом Рунге-Кутты позволяет вычислить правые части уравнений меньшее число раз. Данный алгоритм расчета показал высокую эффективность при решении полученной системы уравнений. Программа расчета констант скоростей на языке Turbo Basic позволила определить константы скоростей реакций по маршрутам при постоянной температуре. Результаты расчета приведены в табл. 2.

На основании уравнений Аррениуса $\ln E = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}}}{T_2 - T_1}$ и $k = B \cdot e^{-E/RT}$ были

определены предэкспоненциальные множители и энергии активации кинетически независимых маршрутов реакций окисления аммиака на оксидном катализаторе. На основании теории активированного комплекса (переходно-

го состояния) определены энтальпия ΔH^\ddagger и энтропия ΔS^\ddagger активации в соответствии с уравнениями:

$$E = \Delta H^\ddagger + RT \quad (21)$$

$$k = \frac{RT}{N_A \cdot h} \cdot e^{\frac{\Delta S^\ddagger}{R}} \cdot e^{\frac{-\Delta H^\ddagger}{RT}} \quad (22)$$

Таблица 2

Зависимость констант скоростей от температуры

T, К	k_1	k_2	k_3	k_4
1073	1,65	0,05	0,002	0,01
1123	1,7	0,01	0,0023	0,014
1173	1,9	0,005	0,0028	0,016

Результаты, приведенные в табл. 2, свидетельствует о высокой степени покрытия катализатора кислородом в интервале температур 1073 – 1223 К и невысокой скорости протекания реакции окисления аммиака до азота по маршруту (7). Зависимость k_3 от температуры обусловлена влиянием температуры на константу адсорбции NO на катализаторе, которая входит в k_3 сомножителем в квадрате, т.е. повышение температуры значительно интенсифицирует реакцию окисления аммиака в оксид азота (II) и подавляет реакцию разложения NO. При этом сходимость расчетных и экспериментальных выходов оксида азота (II) хорошая, разница составляет не более 1 – 3 %. Данные приведены в табл. 3 и на рисунке.

Таблица 3

Результаты расчета с помощью разработанной модели
при следующих условиях: T = 1123 К, P = 1,013·10⁵ Па, v = 2 м/с

Компонент реакционной смеси	Исходные концен- трации компонентов, доли ед.	Время контактирования t , с				
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
NH ₃	0,1	94,39	99,672	99,981	99,999	100,00
O ₂	0,2	57,265	60,47	60,604	60,561	60,509
NO	0,0001	87,598	92,371	92,444	92,247	92,035
H ₂ O	0,015	94,309	99,672	99,981	99,999	100,00
N ₂	0,684	24,293	25,779	25,965	26,076	26,182

Полученная математическая модель процесса окисления аммиака с учетом физико-химических свойств аммиачно-воздушной смеси и нитрозного газа, найденные константы скоростей и их температурные зависимости позволяют находить оптимальный технологический режим процесса окисления аммиака на оксидных катализаторах при различных давлениях в широком диапазоне изменения технологических параметров.

Разработанную модель и программу можно рекомендовать для расчета реактора окисления аммиака с использованием оксидных катализаторов.

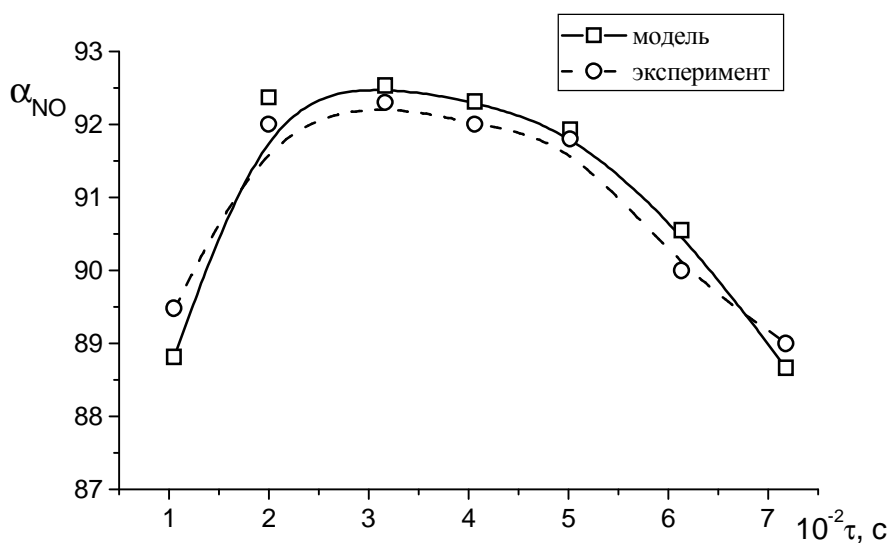


Рисунок – Зависимость степени окисления аммиака от времени контактирования на катализаторе Zr - Fe - Mn - Bi - O при $T = 1123 \text{ K}$.

Список литературы: 1. Товажнянський Л.Л., Лобойко А.Я. Технологія зв'язаного азоту / за ред. Лобойко А.Я. – Харків: НТУ „ХПІ”, 2007. – 536 с. 2. Савенков А.С. Каталитические свойства поверхности платины в реакции окисления аммиака и математическое моделирование процесса // В кн. Каталитические и массообменные процессы под давлением в технологии. 3. Леонтьев А.В., Фомичева О.А., Проскурина М.В. и др. Современная химия оксида азота (I) // Успехи химии. – 2001. – № 70 (2). – С. 107 – 119. 4. Рябчун А.А., Савенков А.С., Никитюк А.В. Исследование кинетики взаимодействия железооксидных катализаторов с реакционной средой окисления аммиака // Вестник Харьк. Государств. политехнич. университ. – Х.: ХГПУ. – 1999. – Вып. 26. – С. 107 – 110. 5. Близнюк О.Н., Черкашин В.Н. Окисление аммиака техническим кислородом / В кн. Каталитические и массообменные процессы под давлением. Под ред. проф. Лобойко А.Я. – Харьков: Основа, 1993. – С. 34 – 46. 6. Близнюк О.Н., Противень И.Н., Савенков А.С. и др. Исследования кинетики окислительных процессов на поверхности железооксидных катализаторов / Вестник НТУ “ХПИ”. – Харьков: НТУ “ХПИ”, 2002. – Т. 1, № 23. – С. 54 – 57. 7. Perez-Ramirez J., Santhosh M. and Bruckner A. Reduction of N_2O over FeMFI-zeolites: influence of the preparation method on the iron species and catalytic behavior // J. Catal. – 2004. – Vol. 223 – P. 13 – 27.

Поступила в редколлегию 14.04.08

Э.Б. ХОБОТОВА, докт. хим. наук, **В.И. ЛАРИН**, докт. хим. наук,
Л.М. ЕГОРОВА, **М.А. ДОБРИЯН**, Харьковский национальный
университет им. В.Н. Каразина

РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ

Розроблено спосіб хімічної регенерації відпрацьованих травильних розчинів FeCl_3 . Спосіб включає контактне осадження міді на пороші заліза і окислення Fe (II) до Fe (III). Вивчені усі стадії процесу, оптимізовані їх параметри. Показані переваги проведення циклу „Травление-регенерация”.

The chemical regeneration of exhausted etching solutions FeCl_3 was worked out. The technology includes the copper cementation on Fe powder and oxidation Fe (II) to Fe (III). All stages of this process were studied. The advantages of cycle “Etching-regeneration” were showed.

Отсутствие простых и экономичных способов регенерации сточных вод объясняет однократное использование многих технологических растворов и последующий их сброс. Данная проблема касается и участков травления меди при изготовлении плат печатного монтажа в [1]. При травлении меди широко используются растворы на основе хлорида железа (III) в [1, 2], которые по мере насыщения медью становятся непригодными и требуют замены. Создание циклических безотходных участков травления и регенерации позволит решить ряд экологических проблем, стабилизировать процесс травления, повысить его производительность. На практике используют как химические, так и электрохимические способы регенерации в [3 – 8], позволяющие выделять медь из раствора в порошкообразной или пластинчатой форме, в которой она может быть использована в промышленности.

Работа выполнена в рамках государственной программы охраны окружающей среды – 4-ое направление научно-исследовательских работ Министерства образования и науки Украины.

Целью работы являлось решение экологических проблем участков травления меди, в частности, снижение количества токсичных медьсодержащих вод. Решение этой проблемы связано с разработкой способа регенерации отработанных травильных растворов (ОТР) и оптимизацией параметров всех его стадий.

Нами предложен химический способ регенерации железо-медно-хлоридных ОТР, позволяющий удалять медь из раствора при контактном вытеснении на железных стружках, а окисление образовавшегося Fe (II) осуществлять хлорированием раствора. На практике используется контактное вытеснение меди на более электроотрицательных металлах в [9]. Схема способа регенерации представлена на рис. 1.

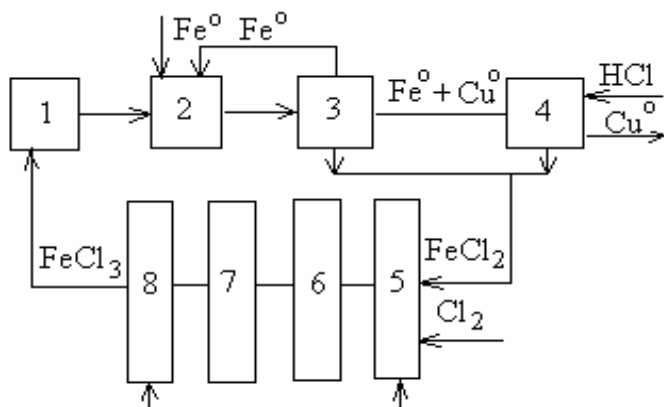


Рис. 1. Схема регенерации ОТР на основе FeCl_3 и CuCl_2 :

1 – ванна травления; 2 – реактор для цементации; 3 – резервуар для фильтрации; 4 – резервуар для промывки железо-медного осадка; 5 – 8 – колонны хлорирования.

Из ванны травления 1 ОТР, содержащий компоненты FeCl_2 , FeCl_3 и CuCl_2 , подают в реактор цементации 2, где протекает контактное выделение меди на железных стружках:



а также взаимодействие ионов Fe^{3+} и H_3O^+ с металлическим железом:



В ходе реакции смесь разогревается до $65 - 70^\circ\text{C}$. Величина показателя pH раствора повышается, поэтому перед последующим хлорированием раствора требуется его подкисление.

Избыток железа по отношению к меди $\text{Cu} : \text{Fe} = (1 : 1,6) \div (1 : 1,7)$ обеспечивает быстрое протекание реакции цементации. В течение 45 – 60 мин из раствора выделяется более 90 % всей меди. Так как термодинамическая веро-

ятность и скорость реакции контактного обмена намного выше, чем скорости реакций (2) и (3), то при избытке металлического железа осуществляется в первую очередь контактное вытеснение меди.

Если $\text{Cu} : \text{Fe} = 1 : 1$, то цементация меди происходит в течение 15 часов. За этот период из раствора при повышении величины показателя pH выпадает осадок, состоящий из 60 % $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и 40 % $\text{Cu}(\text{OH})_2$, смешивающийся с постоянно удаляемой с помощью мешалки железо-медной твердой фазой. Если не обеспечивается избыток железной стружки, реакция цементации может затормозиться. В этом случае начнут протекать реакции (2) и (3), причем последняя оказывает особо отрицательное влияние на ход контактного обмена.

Удаляемая цементная медь включает примеси железа. Плотный железный сердечник по окончании процесса отделяется магнитом и используется для цементации в новом цикле. Железо-медный цементный осадок подают после фильтрации в резервуар для промывки 4, где происходит растворение примесного железа в соляной кислоте (1 : 1) по реакции, аналогичной реакции (3). В результате подобной промывки получается товарная медь, имеющая высокую степень чистоты. Образующийся раствор FeCl_3 поступает в колонны хлорирования 5 – 8 и смешивается с фильтратом после цементации. Этот раствор выполняет одновременно две функции – подкисляет раствор перед хлорированием и разбавляет его. Объем соляной кислоты колеблется в пределах 27 – 40 % от первоначального объема ОТР FeCl_3 , что позволяет поддерживать pH на необходимом уровне, практически полностью компенсировать убыль раствора после отделения цементного осадка и исключить корректировку раствора по концентрации FeCl_3 в конце цикла регенерации.

В ходе контактного обмена концентрация FeCl_2 в растворе увеличивается, поэтому, если перед хлорированием раствор предварительно не разбавлять, то в колоннах 5 – 8 может начаться кристаллизация $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Фильтрат, поступающий на хлорирование, содержит в своем составе небольшое количество меди (II), которая не только не мешает последующему использованию раствора при травлении, но даже оказывает на этот процесс каталитическое действие.

Хлорирование раствора осуществляется в адсорбционной системе, состоящей из четырех последовательно соединенных насадочных колонн, заполненных фарфоровой насадкой или кольцами Рашига. Улавливание хлора происходит в двух первых колоннах, незначительное количество поглощает-

ся в третьей, четвертая колонна имеет санитарное назначение. Раствор периодически циркулирует из 5 и 6 колонн в 7 и 8. Добавление хлора на выходе составляет 0,15 – 0,25 МПа. Для отвода тепла хлорирования в рубашки теплообменников колонн подают обратную воду, за счет чего устанавливается температурный режим хлорирования на уровне 60 – 80 °С.

В результате хлорирования железо (II) практически полностью окисляется до железа (III):



Избыточный хлор растворяется в молекулярной форме, повышая окислительные свойства травильного раствора.

На рис. 2 представлены данные характеристик растворов после регенерации. Сравнение процессов травления меди в регенерированных растворах и в растворах FeCl_3 той же концентрации без и с добавками KCl до насыщенного раствора показывает, что скорость растворения меди выше для растворов, прошедших регенерацию (рис. 2, сравните кривые 1 и 2, 3 и 4 и 5 и 6).

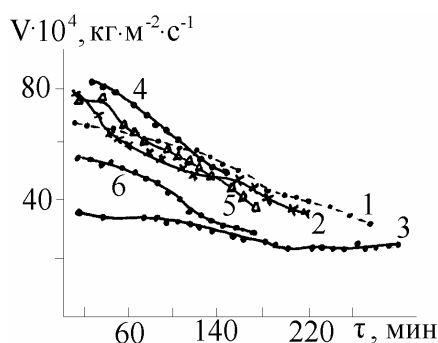


Рис. 2. Изменение во времени скорости травления меди в растворах состава, моль · л⁻¹:

1 – 2,795 Fe^{3+} + 0,045 Cu^{2+} (раствор после хлорирования); 2 – 2,92 FeCl_2 ;

3 – 2,70 FeCl_3 + KCl до насыщения;

4 – 1,8 Fe^{3+} + 0,029 Cu^{2+} + 0,0075 Fe^{2+} (раствор после хлорирования);

5 – 1,86 FeCl_3 ; 6 – 1,83 FeCl_3 + KCl до насыщения (неподвижный медный электрод).

Этот факт можно объяснить растворением хлора в растворах, прошедших стадию хлорирования. Молекулярный хлор, наряду с ионами Fe (III), является окислителем меди. Введение же хлорид-ионов вплоть до насыщения раствора не оказывает такого эффекта – наблюдается снижение скорости травления (рис. 2, сравните кривые 1 и 3; 4 и 6). Емкость растворов по травленной меди и характер уменьшения скорости травления во времени остаются

практически неизменными для всех изученных растворов.

Выводы

Таким образом, рассмотренный способ регенерации позволяет решить ряд экологических проблем и имеет следующие преимущества: практическое отсутствие отходов, простота и быстрота осуществления всех стадий процесса, высокие значения основных технических характеристик при использовании регенерированного раствора, получение чистого утилизированного продукта – металлической меди, экономное использование реагентов – железной стружки и соляной кислоты.

Список литературы: 1. Флеров В.Н. Химическая технология в производстве радиоэлектронных деталей. – М.: Радио и связь, 1988. – 104 с. 2. Наумов Ю.И., Кучеренко В.И., Флеров В.Н. Оптимизация состава железомедно-хлоридного раствора размерного травления меди // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 1979. – Т. 22, № 3. – С. 340 – 343. 3. Кучеренко В.И. Разработка принципов замкнутой технологии «Травление – регенерация» и их реализация в производстве печатных плат: Автореф. дис... док. техн. наук. – М., 1983. – 39 с. 4. Браяловский Б.С., Шепелева Л.П. Извлечение меди из травильных растворов на основе FeCl_3 // Тез. докл. межресп. научно-техн. конф. «Прогрес. технол. электрохим. обраб. мет. и экол. гальван. произ-ва». – Волгоград. – 1990. – С. 143 – 144. 5. Способ регенерации железомеднохлоридных травильных растворов: А.с. 1435660 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / В.А. Михайловский, В.Е. Терновцев, Ю.С. Сергеев и др. – Заявл. 11.08.86; Оpubл. 07.11.89. 6. Anode – support system for the direct electrorefining cement copper. Part I. Process conditions using horisontal rotary cathodes / R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. – 1995. – Vol. 25, № 3. – P. 240 – 246. 7. Analysis of the presence of different contaminants on the copper electrodeposits morphology obtained from cement copper acid solutions / R. Gana, M. Figueroa, L. Kattan et. al. // J. Appl. Electrochem. – 1999. – Vol. 29, № 12. – P. 1475 – 1479. 8. Бабенко С.А., Пинигин С.А., Тасоев Р.И. Исследование процесса цементации меди железными стружками // Изв. Томск. политехн. ин-та. – 1976. – Т. 257. – С. 92 – 95. 9. Способ регенерации отработанных травильных растворов на основе хлорида железа (III): А.с. 1258876 СССР, МКИ С 23 G 1/36 / Д.Н. Грицан, В.И. Ларин, Э.Б.Хоботова и др. – Заявл. 02.01.85; Оpubл. 01.02.86.

Поступила в редколлегию 14.03.08

Ю.Б. ДАНИЛОВ, канд. техн. наук, **В.Н. КОЛОМИЕЦ**, канд. техн. наук,
М.А. ХАРЧЕНКО, канд. техн. наук, **С.А. ЛАДЧЕНКО**,
ОАО «УкрНИИХиммаш» (г. Харьков)

ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ТЕПЛОМАСООБМЕННЫХ АППАРАТОВ

У роботі досліджені й описані фактори впливу фторопластових тепломасообмінних апаратів на процес десорбції оксидів азоту у виробництві концентрування азотної кислоти прямим методом. Наведено математичні залежності, що дозволяють прогнозувати проведення процесу десорбції оксидів азоту і його оптимальних умов залежно від основних факторів технологічного режиму. Досягнута можливість оперативного керування температурним режимом вибільної колони в чітко заданих параметрах, що відсутньо у типовій конструкції алюмінієвих вибільних колон.

In work are investigated and the factors of influence of fluoroplastic heat and mass exchange devices on process desorption of oxides of nitrogen in manufacture of concentration a nitric acid by a direct method are described. The mathematical dependences allowing to predict realization of process desorption of oxides of nitrogen and his optimum conditions depending on major factors of a technological mode are given. The opportunity of the operative equation by a temperature mode of bleach a column in the strictly given parameters is achieved, that is absent in a typical design aluminium bleach of columns.

Концентрированная азотная кислота и особо чистая азотная кислота пользуются особым спросом в различных отраслях промышленности. Поэтому определение оптимальных условий и получение полных и надежных данных позволяющих обеспечить интенсификацию технологических процессов получения данных кислот, а также усовершенствование аппаратного оформления этих технологических процессов, является важной и актуальной задачей.

Решению этой задачи посвящен ряд научно-исследовательских работ выполненных ОАО «УкрНИИХиммаш» в реальных условиях действующих производств концентрированной азотной кислоты.

Одним из важнейших технологических процессов в производстве концентрирования азотной кислоты прямым методом является процесс десорбции оксидов азота из раствора азотной кислоты, который осуществляется по реакции:



Реакция связана с поглощением тепла и смещается вправо с повышением температуры [1]. Процесс десорбции оксидов азота можно рассматривать как тепловой процесс, где температура является одним из основных факторов, влияющих на скорость десорбции. В свою очередь, температура зависит от давления в колонне. Анализ литературных и экспериментальных данных показывает, что повышение давления способствует высоким температурам кипения, а повышение температуры благоприятствует полному разделению веществ при реакциях с поглощением тепла, то есть усиливает эндотермическое направление процесса.

Оптимальную температуру определяем экспериментальным путем. Соотношения, выражающие влияние температуры на скорость процесса десорбции, определяли зависимостью логарифма константы скорости десорбции от обратного значения абсолютной температуры. Соотношения между этими величинами (рис. 1) показывают, что логарифмы константы скорости десорбции находятся в линейной зависимости от обратной температуры.

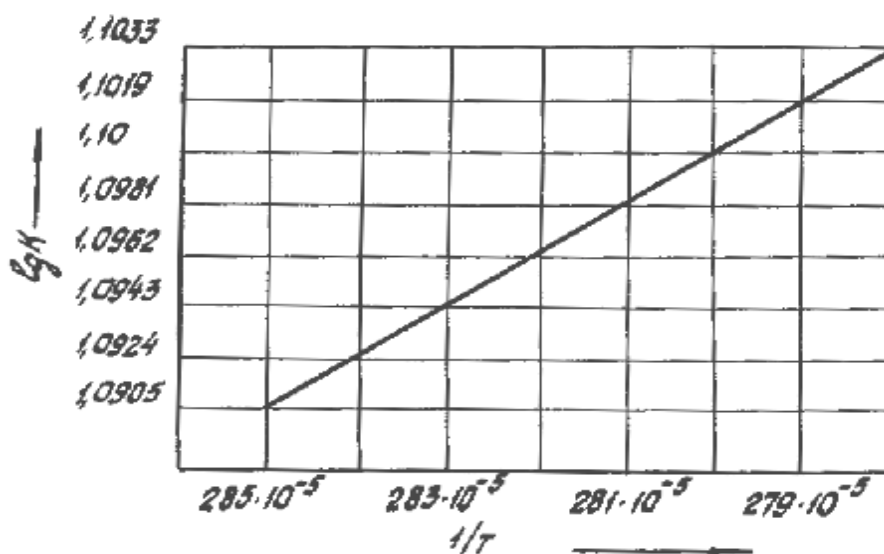


Рис. 1. Зависимость логарифма константы скорости десорбции от обратного значения абсолютной температуры процесса

Искомую зависимость выразили уравнением, которое в интервале температур 353 – 359 К для данного процесса имеет вид:

$$\lg K = 1,7723 - \frac{240}{T},$$

где T – температура, К.

Полученная зависимость позволяет выбрать оптимальную температуру осуществления процесса десорбции оксидов азота при общем давлении 0,1 МПа.

Осуществление процесса десорбции при повышенной температуре способствует усиленной коррозии отбелочной колонны при существующей организации подвода тепла, чем обуславливаются недостаточный срок службы (6 – 9 месяцев) отбелочных колонн и низкое качество продукционной азотной кислоты вследствие загрязнения ее продуктами коррозии.

Поэтому нами принята организация подвода тепла посредством выносного кипятильника, нагревательные элементы которого, выполненные из труб фторопласта-4Д, представляют собой диск объемной формы (рис. 2).

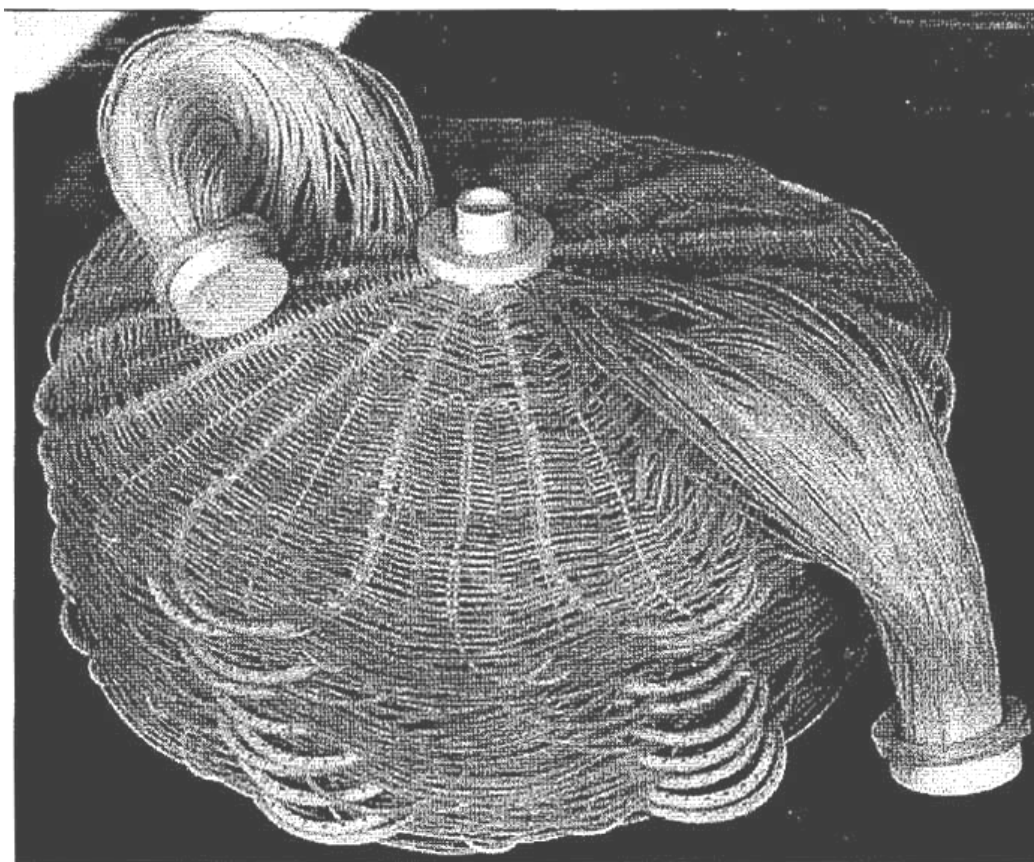


Рис. 2. Нагревательный элемент из фторопластовых труб
выносного кипятильника отбелочной колонны

Объемная форма нагревательного элемента позволяет обеспечить кипение исходного раствора азотной кислоты равномерно во всем объеме кипяtilьника. Таким образом, центр воздействия высоких температур перенесен на кипяtilьник, выполненный из фторполимеров, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в широком интервале температур.

С целью стабилизации температурного режима процесса десорбции в верхней части и на выходе отбелочной колонны, снижения брызгоуноса азотной кислоты с потоком газообразных оксидов азота было применено контактное тепломассообменное устройство из фторопластовых трубок [2].

Такое устройство обладает свойством одновременно совмещать процессы теплообмена, массообмена и сепарации жидкой фазы из газового потока. На выходе из отбелочной колонны достигается практически «сухой» поток газообразных оксидов азота. Отсепарированная жидкая фаза возвращается в колонну, что повышает выход готового продукта на 7 – 10 %. Применение фторопластового дефлегматора в верхней части отбелочной колонны позволяет стабильно поддерживать оптимальную температуру паров на выходе из колонны в интервале 34 – 39 °С, тогда как в типовых отбелочных алюминиевых колоннах температура выходящих из колонны паров лежит в интервале 45 – 50 °С и может регулироваться только изменением температуры в кубе колонны за счет расхода и температуры греющего пара. Такое регулирование отличается большой инертностью и не может оперативно изменить температурный режим колонны.

Зависимость содержания оксидов азота и азотной кислоты в парах на выходе колонны от их температуры приведена на графике (рис. 3).

Из графика видно, что с уменьшением температуры содержание оксидов азота в парах повышается, а азотной кислоты – понижается. Такая зависимость изменения содержания оксидов азота в парах от их температуры на выходе отбелочной колонны аппроксимируется уравнением

$$C_{N_2O_4} = 89,13 + 0,447 \cdot t + 0,003526 \cdot t^2 - 0,0002336 \cdot t^3,$$

а изменение содержания азотной кислоты при тех же условиях аппроксимируется уравнением

$$C_{HNO_3} = 125,2 - 8,149 \cdot t + 0,1618 \cdot t^2 - 0,00087 \cdot t^3.$$

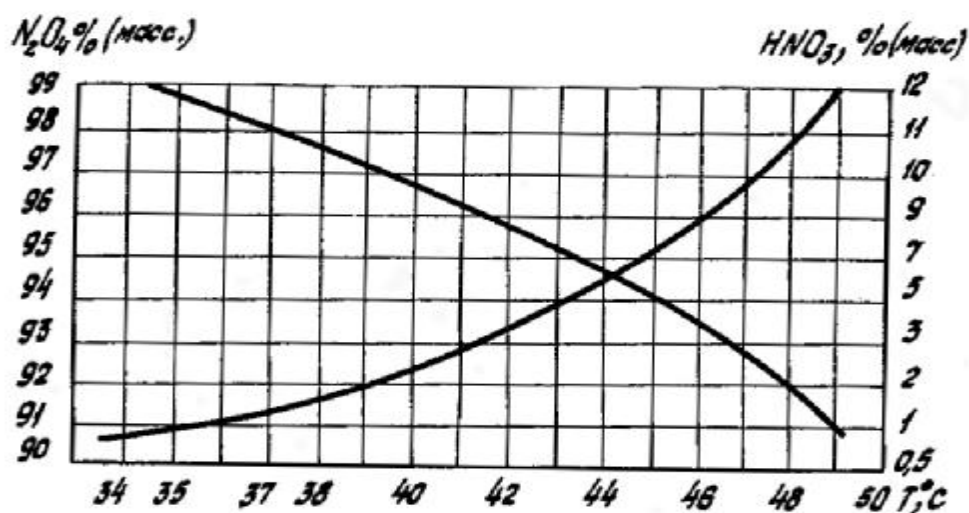


Рис. 3. Зависимость содержания оксидов азота и азотной кислоты в парах на выходе из колонны от их температуры

Температурный интервал использования этих уравнений 34 – 50 °С, а наибольшая погрешность – 3 %.

Оптимизация процесса десорбции оксидов азота путем применения фторопластовых теплообменных аппаратов качественно характеризуется степенью десорбции оксидов азота.

На графике (рис. 4) приведена зависимость степени десорбции оксидов азота от температуры в зоне кипения исходного раствора азотной кислоты.

Из графика видно, что с повышением температуры степень десорбции оксидов азота возрастает. Наибольшее значение степени десорбции достигается при температуре кипения исходного раствора азотной кислоты во фторопластовом кипятильнике – 86 °С. Дальнейшее повышение температуры не дает положительных результатов, так как на степень десорбции начинают влиять продукты термического разложения азотной кислоты. Зависимость степени десорбции оксидов азота от температуры кипения исходного раствора азотной кислоты аппроксимируется уравнением:

$$b = 85,29 - 1,51 \cdot t + 0,03947 \cdot t^2 - 0,0002355 \cdot t^3$$

Температурный интервал применения приведенного уравнения находится в пределах 80 – 86 °С, а погрешность расчета составляет 0,4 %. Полученная концентрированная азотная кислота соответствует регламентным нормам высшего сорта.

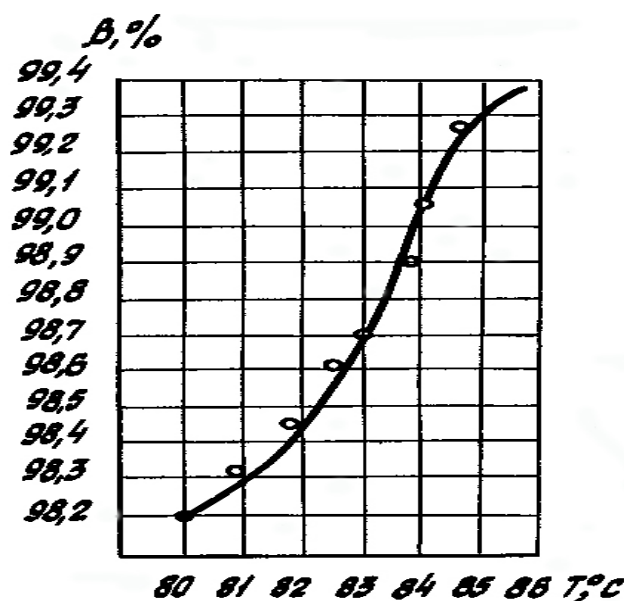


Рис. 4. Зависимость степени десорбции оксидов азота от температуры в зоне кипения исходного раствора азотной кислоты

Выводы. В результате проведенных исследований определены условия оптимизации процесса десорбции оксидов азота из раствора азотной кислоты, что является научной основой для совершенствования аппаратного оформления стадии отбели концентрированной азотной кислоты и интенсификации технологического процесса.

Получены математические зависимости, позволяющие прогнозировать проведение процесса десорбции оксидов азота в оптимальных условиях в зависимости от основных факторов технологического режима.

Достигнута возможность оперативно управлять температурным режимом отбелочной колонны с помощью фторопластовых теплообменных аппаратов в строго заданных параметрах, что отсутствует в типовой конструкции отбелочных колонн.

Список литературы: 1. Атрощенко В.И., Каргин С.Н. Технология азотной кислоты. – М.: Химия, 1970. – С. 301. 2. Коломиец В.Н. и др. Авт. свид. 1214125. БИ № 8, 1986.

Поступила в редколлегию 27.03.08

А.П. МЕЛЬНИК, докт. техн. наук, **В.Ю. ПАПЧЕНКО**,
О.М. ГЕТМАНЦЕВ, аспірант, НТУ “ХПІ”

ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ СОНЯШНИКОВОГО ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТУ

Досліджено склад соняшникового фосфатидного концентрату. Розглянута реакція взаємодії діетаноламіну з соняшниковим фосфатидним концентратом при мольному відношенні 1 : 3 в інтервалі температур 353 – 423 К протягом трьох годин. Визначено порядок реакції та основні термодинамічні параметри. Досліджено адсорбційну здатність отриманих продуктів реакції.

Composition of sunflower phosphate concentrate was investigated. Reaction of interaction of sunflower phosphate concentrate with diethanolamine with molar ratio 1:3 under temperature range 353 – 423 K during three hours was examined. Order of reaction and basic thermodynamic parameters were determined. Adsorptive ability of obtained products of reaction was investigated.

Похідні алкілкарбонамідів давно відомі як компоненти емульгуючих, піноутворюючих, солубілізуючих, миючих і косметично-гігієнічних препаратів, інгібіторів корозії. Раніше вивчено отримання алкілкарбонамідів реакцією взаємодії етаноламінів з триацилгліцеринами олій і жирів [1, 2, 3, 4]. Разом з тим, до цього часу відсутні дослідження кінетики і хімізму цієї реакції при використанні, як реагенту ацилгліцеринів фосфатидного концентрату.

Тому мета цієї роботи полягає у вивченні кінетики реакції взаємодії діетаноламіну (ДЕА) з соняшниковим фосфатидним концентратом (ФК).

В дослідженні використано фосфатидний концентрат з наступними характеристиками: вміст сирих фосфатидів 50 %, вологи 3 %. Кислотне число олії 6 мг КОН/г. Попередньо була проведена оцінка компонентного складу фосфатидного концентрату хроматографією на тонкому шарі. Хроматографія проведена на силікагелевих пластинах Silufol. Як носій використано суміш розчинників – хлороформ : метанол : вода (65 : 25 : 4) [5]. З отриманих продуктів синтезу приготовлено 1 % мас. розчин у хлороформі. Розподіл суміші обумовлено відмінністю сорбуємості компонентів. Встановлено коефіцієнти сорбуємості (R_f) фосфоліпідів: N-метилфосфатидилетаноламін – 0,82; фосфатидилетаноламін – 0,62; N,N-діметилфосфатидилетаноламін – 0,51; фосфатидилгліцерин – 0,47; лецитин – 0,33; фосфатидилсерін – 0,13; ацилгліцерини – 0,94. Знайдені величини R_f співпадають з даними інших досліджень [5].

Реакцію досліджено в реакторі ідеального змішування, який обладнано обігрівальним елементом, автоматичним підтриманням температури $\pm 0,2$ °С методом відбирання зразків реакційних мас через заданий проміжок часу. Визначено поточні концентрації вихідного аміну титруванням кислотою зразків реакційних мас. Поточні концентрації аміну перераховано у ступінь його перетворення в амід. Кінетичні залежності ступеня перетворення ДЕА в амід при мольному відношенні реагентів 1 : 3 в інтервалі температур 353 – 423 К приведено на рис. 1.

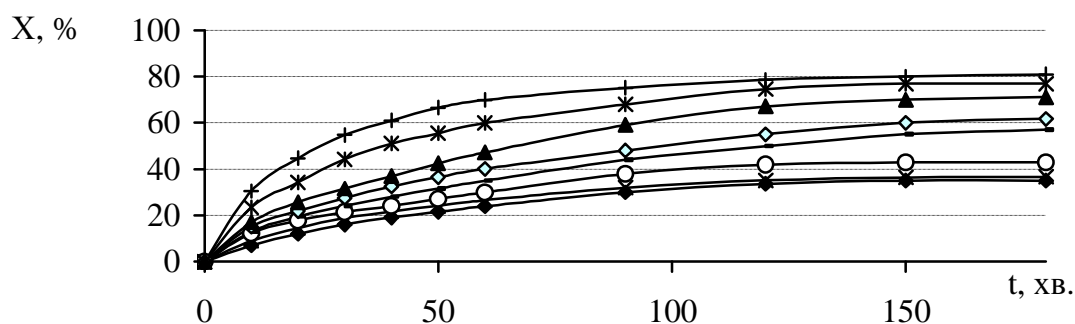


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення X аміноазоту в амідний при взаємодії ДЕА з соняшниковим ФК при МВ=1:3 від температури. Легенда: 353 К (◆), 363 К (×), 373 К (○), 383 К (—), 393 К (◇), 403 К (▲), 413 К (*), 423 К (+).

Одержані результати свідчать про те, що зі збільшенням температури та часу ступінь перетворення зростає. При цьому, якщо максимальний 30 % – 40 % ступінь перетворення при температурах 353 – 373 К досягається через ≈ 120 хв., то ≈ 80 % ступінь перетворення досягається через 150 хв. Необхідно відмітити те, що швидкість реакції в перші 20 – 50 хв. більша, ніж в наступний проміжок часу. Також необхідно підкреслити і те, що швидкості реакції при температурах 353 К і 363 К майже не відрізняються.

Обробкою кінетичних результатів згідно [6] визначено, що кінетичні криві лінеаризуються в координатах реакцій другого порядку з коефіцієнтами апроксимації (R^2) $> 0,98$, як це видно на рис. 2.

Так, як залежності (рис. 2) характерні для реакцій другого порядку, то для подальших розрахунків можна прийняти, що досліджувана реакція є реакцією другого порядку. Нахил прямих до осі t відображає константи швидкості реакції. Константи швидкості, що знайдено згідно [6] наведені у табл. 1.

Як витікає з одержаних результатів константи швидкості реакції взаємодії ДЕА і ФК з підвищенням температури зростають. Ступінь перетворення досягає максимальних значень 81 % за три години при температурі 423 К.

Подальше збільшення тривалості синтезу не приводить до зміни ступеня перетворення.

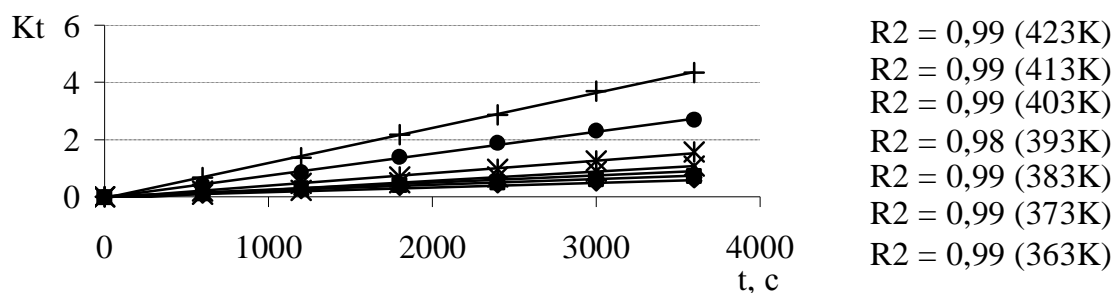


Рис. 2. Залежність в координатах Kt від t для реакції ДЕА з
ФК при МВ=1:3, де

◆ 363K ■ 373K ▲ 383K × 393K Ж 403K ● 413K + 423K

Таблиця 1

Кінетичні параметри реакції амідування ФК ДЕА

Температура, К	363	383	403	413	423
Константа швидкості реакції $K \cdot 10^{-4}$, л·(моль·с) ⁻¹	2	3	4	8	12

Енергію активації ($E_a = 37,95$ кДж/моль) знайдено за залежністю $\ln K = f(1/T)$ (рис. 3), нахил якої до осі $1/T$ дає величину E_a/R .

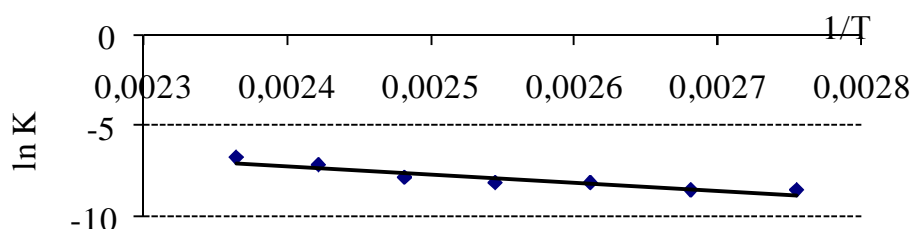


Рис. 3. Залежність $\ln K$ від $1/T$

За енергією активації із використанням відомих формул [6] знайдено ентальпію активації $\Delta H = 34,68$ кДж/моль і ентропію активації $\Delta S = -232,011$ Дж/моль·К.

На основі проведених кінетичних і термодинамічних розрахунків отримано кінетичну модель реакції, за якою можна оцінювати поточні концентрації аміну в реакційних масах: $N_{DEAi} = 1/(44,79 \cdot e^{-37950/RT} \cdot t + 1/N_{DEA0})$.

Досліджено адсорбуючу здатність, як інгібуючу здатність, для продуктів синтезу на основі ДЕА і соняшникового ФК. Зміни захисного ефекту Z, швидкості корозії V, глибинного показника V_f в середовищі NACE (5 % NaCl + 250 мг/л CH_3COOH) приведено у табл. 2.

Таблиця 2

Зміна швидкості корозії і захисного ефекту в залежності від температури на основі продуктів взаємодії ДЕА з соняшниковим ФК

Температура синтезу, К	Глибинний показник, V_r , мм/рік	Швидкість корозії, V_k , г/м ² ·рік	Захисний ефект, %
353	2,543	2,828	27
363	0,870	0,970	70
373	0,450	0,498	84
393	0,172	0,191	92
403	0,140	0,165	94
413	0,095	0,106	96
423	0,067	0,075	98

Як видно з табл. 2 збільшення температури зумовлює збільшення захисного ефекту, тобто збільшується кількість реакційних продуктів, які адсорбуються на металевій поверхні і зумовлюють високий захисний ефект.

Швидкість корозії (табл. 2) зменшується до 0,075 г/м²·рік при використанні продукту з 98 % захисним ефектом, який змінюється симбатно з змінами ступеня перетворення. Це дозволяє отримати продукти з заданими адсорбційними властивостями.

Висновки: Вивчено кінетику взаємодії діетаноламіну з соняшниковим фосфатидним концентратом в інтервалі температур 363 – 423 К. Визначено такі термодинамічні параметри реакції, як енергія, ентальпія і ентропія активації. Отримано кінетичну модель реакції. Оцінено адсорбуючу здатність одержаних продуктів.

Список літератури: 1. Мельник А.П., Молоканова Т.В., Слесар П.Ф., Шашора Л.Д. Исследование кинетики образования производных алкилкарбонамидов // Вестник ХГПУ. 1998. Вып. 6, Ч. 3. – С. 343 – 345. 2. Мельник А.П., Матвеева Т.В. Дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 33. – С. 46 – 48. 3. Мельник А.П., Матвеева Т.В. До питання дослідження кінетики утворення похідних алкілкарбонамідів із жирів // Вісник ХДПУ. 1999. Вип. 90. – С. 66 – 68. 4. Мельник А.П., Папченко В.Ю., Матвеева Т.В., Діхтенко К.М., Жуган О.А. Дослідження реакції утворення алкілкарбон-N-(дігідроксіетил)амідів // Вісник НТУ “ХПІ”. 2003. Вип. 11, Т.2. – С. 64 – 69. 5. Кейтс М. Техника липидологии. – М.: Мир, 1975. – 305 с. 6. Піх З.Г. Теорія хімічних процесів органічного синтезу: Навч. посіб. – Львів: НУ “Львівська політехніка”, 2002. – С. 214 – 234.

Поступила до редколегії 27.03.08

Л.А. ФРОЛОВА, канд. техн. наук,

А.Т. КОЛОДЯЖНЫЙ, канд. техн. наук,

Ю.Н. КОЛОТУХИНА, студент, ГВУЗ «УДХТУ»

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕТИТА

Досліджено вплив умов синтезу на форму, розмір та морфологію частинок гетиту. За результатами серії дослідів побудована експериментально статистична математична модель, яка описує залежність формфактора від основних технологічних параметрів. Встановлено оптимальні значення технологічних параметрів

There has been studying the dependence of synthesis conditions on the form, the size and the morphology of goethite. According to the number of experiments the experimental and statistic mathematical model was built, which describes the dependence of the formfactor on main technological parameters.

Управление процессом получения гетита, модифицированного кобальтом, с заданным гранулометрическим составом очень важно, так как высокодисперсные порошки железа, железокобальтовые порошки находят широкое применение в качестве катализаторов, магнитоносителей, хемосорбентов. Проблема управления свойствами порошков в основном проблема технологическая и решается путем оптимизации всех стадий технологии (осаждение, дегидратация, восстановление). Таким образом, получение необходимой развитой поверхности, формы частиц, а для двухкомпонентных систем и состава полученного порошка определяется различными технологическими режимами процесса. Поэтому необходимо нахождение основных технологических закономерностей синтеза дисперсных систем, частицы которых имеют кристаллографическую анизотропию, а также анизотропию формы.

Согласно предшествующим экспериментам [1], были приняты в качестве основных технологических факторов, которые влияют на форму, размер и морфологию частиц гетита, концентрация сульфата железа, концентрация гидроксида натрия, температура, скорость подачи воздуха. Для определения пределов изменения указанных факторов, которые оказывают влияние на получение продукта с максимальной анизотропией частиц, была проведена серия предварительных опытов. Оптимизация экспериментально-статистической математической модели, построенной по результатам серии опытов, реализованных по плану дробного пятифакторного эксперимента, проводилась

методом крутого восхождения. В качестве предельных условий предложены представленные в таблице значения факторов.

Таблица

Факторы, влияющие на процесс осаждения

ФАКТОР	НАЗВАНИЕ	Размерность	Значение	
			Максимальное	Минимальное
X ₁	Концентрация FeSO ₄	моль/л	1,0	0,3
X ₂	Концентрация NaOH	моль/л	1,5	0,5
X ₃	Эффективная скорость подачи воздуха	мин ⁻¹	50	5
X ₄	Температура	°C	45	30
X ₅	Концентрация Со	в масс. %	3	1

В качестве функции отклика принято значение формфактора (y₁), которое характеризуется анизотропией формы, а также удельная поверхность (y₂). Расчет коэффициентов уравнения, определение их значимости, проверка адекватности модели выполнены с помощью программы STATSGRAPHICS 7.0.

Зависимость значения формфактора от вышеперечисленных факторов адекватно описывается уравнением:

$$Y_1 = 12,53 - 9,01x_1 - 0,79x_2 + 3,86x_{12} + 1,5x_1x_2$$

На рис. 1 представлена зависимость формфактора от концентрации сульфата железа и концентрации гидроксида натрия

Наибольшее влияние на габитус частиц оказывает концентрация сульфата железа, причем с повышением его концентрации длина частиц уменьшается. Таким же образом действует концентрация гидроксида натрия.

В исследованной области наибольший формфактор достигается в точке x₁ = 0,46 и x₂ = 0,55.

Для проверки результатов расчета по экспериментально – статистической модели был проведен дополнительный эксперимент в этой точке. При указанных уровнях факторов достигнуто значение исходной переменной, которое согласовывается с теоретически рассчитанным. Зависимость значения удельной поверхности от выше перечисленных факторов адекватно описывается уравнением:

$$Y_2 = 6,73 - 3,26x_1 + 8,93x_2 + 0,128x_3 + 0,643x_4 + 26,87x_1^2 - 0,0021x_3^2 - 7,475x_1x_2$$

На рис. 2 представлена зависимость удельной поверхности от концентрации сульфата железа и концентрации гидроксида натрия.

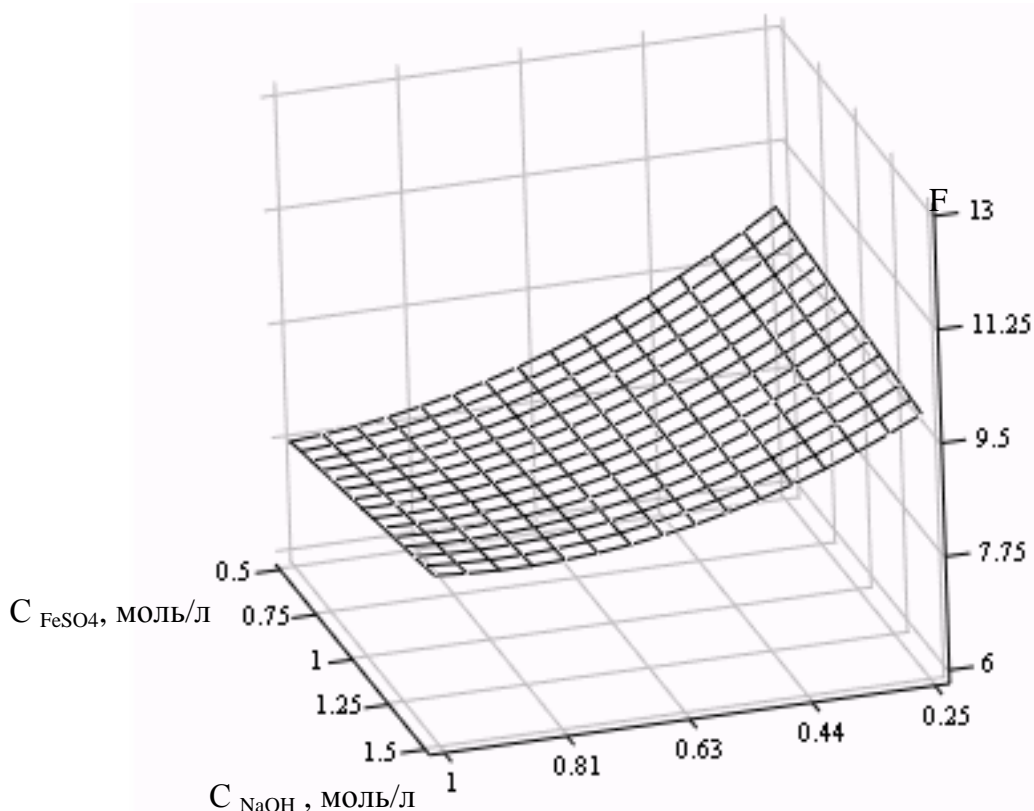


Рис. 1. Зависимость формфактора от концентрации сульфата железа и концентрации гидроксида натрия.

Наибольшее влияние на удельную поверхность оказывает концентрация сульфата железа, причем с повышением его концентрации удельная поверхность увеличивается. При увеличении концентрации гидроксида натрия удельная поверхность уменьшается. В исследованной области наибольшая удельная поверхность достигается в точке $x_1 = 0,82$ и $x_2 = 0,45$.

Очевидно, что существенное влияние на ход окисления и формирование новой фазы оказывает температура в интервале 35 – 45 °С. Кроме того, рентгенографическим анализом подтверждается присутствие примесей магнетита в продукте, полученном при высоких температурах. Определяющее влияние на размер частицы и его удельную поверхность имеет исходная концентрация сульфата железа (II), в меньшей мере концентрация гидроксида натрия, а также pH начала окисления и скорость окисления.

Следует отметить, что использование едкого натра высокой концентрации приводит к образованию магнетита вследствие местных. Температура имеет большое влияние также и на фазовый состав конечного продукта.

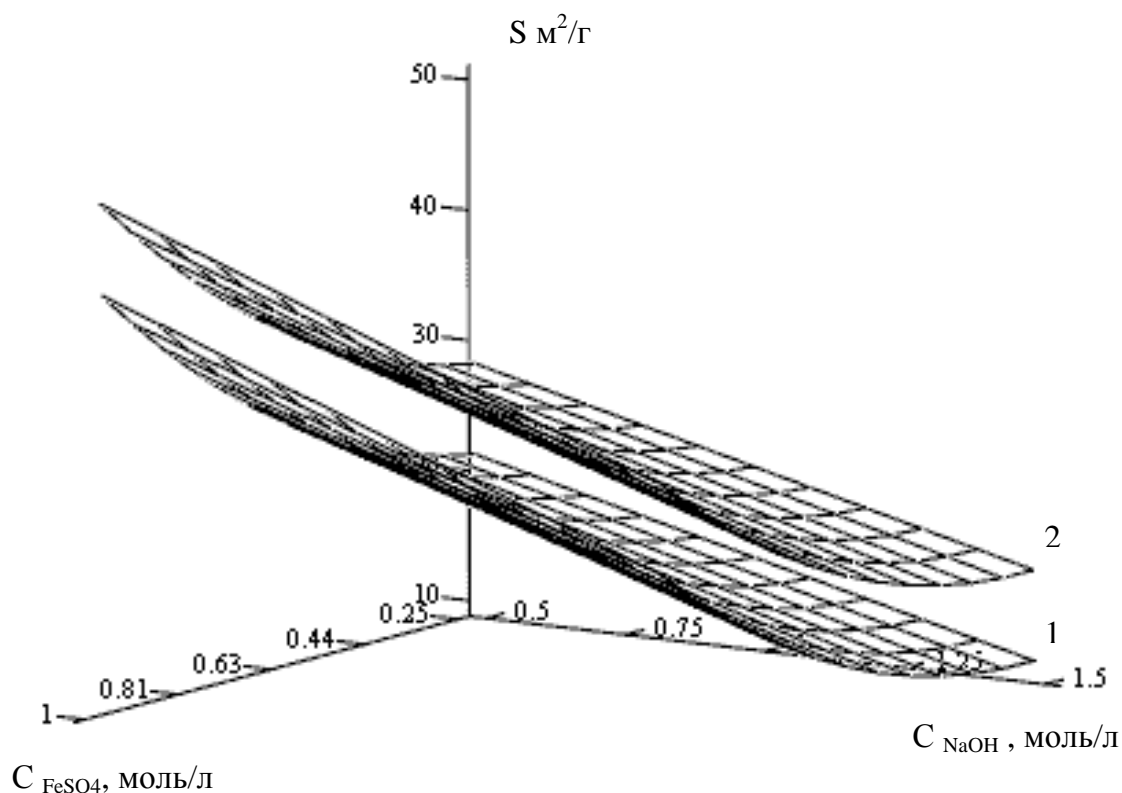


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности от концентрации сульфата железа и концентрации гидроксида натрия:

1 – скорость подачи воздуха 10 мин^{-1} , 2 – скорость подачи воздуха 40 мин^{-1}



Рис. 3. Микрофотография порошка гетита 20000^x

На рис. 3 представлена микрофотография порошка гетита, модифицированного кобальтом, полученного при следующих условиях: $C_{\text{FeSO}_4} = 0,5 \text{ моль/л}$, $C_{\text{NaOH}} = 0,4 \text{ моль/л}$, $t = 40 \text{ }^\circ\text{C}$, $W = 10 \text{ мин}^{-1}$.

Список литературы: 1. Колодяжный А.Т., Фролова Л.А., Прокопенко Е.М., Макаrenchенко Н.П. Изучение влияния основных параметров синтеза модифицированного гетита на его дисперсность / Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 4. – С. 57 – 59. 2. Епихин А.Н., Крылова А.В. Получение железистоокисных минеральных красок из твердых железосодержащих отходов // Журнал прикладной химии. – 2003.

– Т. 76. – вып. 1. – С. 23 – 27. 3. Клещев Д.Г., Шейкман А.И., Плетнев Р.Н. Влияние среды на фазовые и химические превращения в дисперсных системах. – Свердловск, 1990. – 248 с.

Поступила в редколлегию 28.03.08

О.О. ГОРБЕНКО, студентка-магістр,
С.В. СОРОКІНА, канд. техн. наук, ХДУХТ, м. Харків

РОЗРОБКА ДОДАТКОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ГОРЩИКІВ ДЛЯ КВІТІВ

В статті пропонуються методи додаткової обробки керамічних горщиків для квітів для удосконалення їх споживчих властивостей. Визначено, що обробка внутрішньої сторони керамічних горщиків додатковою сумішчю сприяє не лише здійсненню профілактичної дії, а й знешкодженню збудників хвороб горщикових рослин.

In the article the methods of additional treatment of ceramic pots are offered for flowers for the improvement of their consumers properties. It is certain that treatment of internal side of ceramic pots I combine additional furthers not only prophylactic action but also to rendering harmless of excitors of illnesses of plants in pots.

Постановка проблеми у загальному вигляді. На сьогоднішній день кераміка набула широкого поширення в усіх галузях повсякденного життя. В умовах насичення українського ринку імпортними товарами спостерігається наявність широкого асортименту керамічних товарів, які пропонуються споживачеві, у тому числі квіткових горщиків. Серед іноземних виробників свою продукцію пропонують такі світові бренди, як Hotelovu (Чехія), Lubiana (Польща), Tognana (Італія), Dudson (Великобританія), Bauscher (Германія), Hefer Hauseshalt Cmb (Австрія).

Якщо розглянути ситуацію, яка склалася з представленням даної продукції на українському ринку вітчизняними виробниками, можна зазначити, що з 1990 по 2005 рік спостерігалася тенденція зниження рівнів випусків керамічних товарів, і лише в 2005 році спостерігалася тенденція зростання випуску продукції в Україні в цілому на 10452 тис. од. або на 3,6 % у порівнянні з 2002 роком [1, 2]. Причиною такої невтішної ситуації є відсутність достатньої матеріальної бази у підприємств, яка б дозволила періодично оновлювати обладнання, вдосконалювати технологічні лінії, впроваджувати нові розробки в області декорування, використовувати більш перспективну сировину, тобто гідно конкурувати з вітчизняною продукцією та зайняти більш-менш стійку позицію на ринку. І в умовах, коли на українському ринку пропонуються широкий асортимент керамічних горщиків для квітів, що відрізня-

няються за показниками зовнішнього вигляду, з ціллю підвищення попиту на керамічну продукцію, споживача необхідно стимулювати не тільки за допомогою вдосконалення вищезазначених показників, але й шляхом надання їм додаткових споживчих властивостей.

Мета та завдання статті. Метою роботи є удосконалення технології виготовлення горщиків для квітів, які б володіли додатковими споживчими властивостями, а саме здатністю знешкоджувати шкідників у ґрунті та запобігати грибковим захворюванням. Для цього необхідно було обрати суміш із фунгіциду та зв'язуючої речовини, яка б наносилася на стінки горщиків та після внесення у них ґрунту проявляла свою знешкоджувальну дію протягом багаторазового поливу.

Викладення основного матеріалу досліджень. Для досліджень було обрано наступні види водорозчинних скліючих речовин: стиролакрил із внесенням гідроксиетилцелюлози, ПВА, КМЦ. У якості фунгіциду було обрано речовину „Фундазол” (хімічна речовина, яка здатна пригнічувати або припиняти розвиток і розповсюдження ґрунтових збудників хвороб рослин в місці скупчення інфекції до того, як відбудеться зараження, пригнічуючи головним чином його репродуктивні органи і попереджати зараження рослини). Спочатку обраний препарат розчинявся у 0,5 л води за температури 20 °С. Далі отриманий розчин розділявся на три частини. До першої частини розчину додавався стиролакрил (12 % розчин); до другої – КМЦ (100г на 250 мл розчину); до третьої – ПВА (50 г на 25 мл розчину). Отримані суміші було нанесено на стінки горщиків у вигляді замкнутих смуг шириною 1,5 см, і залишено для застигання з періодичним (кожні 6 годин) їх підсушуванням при температурі 150...180 °С. Після застигання до горщиків було внесено ґрунт та здійснювався його періодичний полив (у міру підсихання ґрунту) відстояною водою протягом 6 місяців.

Проведені дослідження встановили, що лише суміш КМЦ та фунгіциду здатна поступово розчинюватися при поливі ґрунту водою. Інші суміші скліючих речовин та фунгіциду залишались на стінках горщика без розчину при поливі водою на протязі усього терміну дослідження.

Наступним етапом дослідження була перевірка дієвості використання фунгіциду „Фундазолу” разом із скліючою речовиною КМЦ для використання у якості як „пасивної”, так і „активної” боротьби з ґрунтовими збудниками хвороб горщикових рослин шляхом проведення мікробіологічних досліджень ґрунту з горщика, який був первісно заражений збудником фузаріозного

в'янення – *Fusarium oxysporum*. Зразки бралися з усієї товщі ґрунту, для наступного перерахунку результатів на стовпчик ґрунту з площею поверхні 1 см². Загальна маса вибірки складала 10 г. Перед проведенням посіву ґрунтову суспензію піддавали розведенню у відношенні 1 : 10; 1 : 100; 1 : 1000; 1 : 10000. Утворені колонії *Fusarium oxysporum* з плівчато-пухнастим міцелієм тілесно-рожевого кольору розглядалися при малому збільшенні мікроскопа (10 x 10). Отримані результати підрахунку представлені в таблиці.

Таблиця

Результати розрахунку кількості грибкових зачатків *Fusarium oxysporum* у ґрунті

Номер колби	Кількість колоній на чашці (б)	Розведення, з якого був зроблений посів (в)	Кількість крапель в 1 мл суспензії (г)	Маса ґрунту, взятого для аналізу, в г (д)	Кількість грибних зачатків в 1 г ґрунту (а)	Середня кількість грибних зачатків в 1 г ґрунту
1	~300	10	5	10	-	~ 8800
2	~150	100	5	10	7500	
3	~18	1000	5	10	9000	
4	2	10000	5	10	10000	

Дані мікробіологічні дослідження повторювалися ще чотири рази з періодичністю 2 тижні. Протягом цього часу через два тижні після першого дослідження кількість грибкових зачатків зменшилася до 4000 в 1 г ґрунті, а при наступних до 1000 та 200 відповідно. При проведенні ж останнього дослідження грибкових зачатків *Fusarium oxysporum* у ґрунті не було виявлено.

Висновки. Отримані результати дозволяють зробити висновок, що обробка внутрішньої сторони керамічних горщиків, при їх виробництві, сумішшю водорозчинної скліючої речовини КМЦ та фунгіцидного препарату „Фундазол” сприяє не лише здійсненню профілактичної дії щодо боротьби з ґрунтовими збудниками хвороб горщикових рослин, а й знешкодженню заражених ґрунтів збудником фузаріозного захворюваннями *Fusarium oxysporum*.

Список літератури: 1. Виробництво фарфоро-фаянсового посуду та гончарних виробів. – Регіони України: Збірн. – К.: Лібра, 2004. – 200с. 2. Кулинич Л.Т. Цветочный дизайн // Цветоводство, № 6. – 2005. – С. 20 – 22.

Надійшла до редколегії 02.04.08

А.Н. СУЛИМА, канд. техн. наук, *И.А. СУЩЕНКО*, канд. техн. наук,
Л.И. БАКШЕЕВА, *И.П. ШЕПОТЬКО*, *Л.С. МОЛОДЦОВА*,
М.Ю. ВАСЮК, ОАО «УкрНИИхиммаш», г. Харьков

ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В КОЛОННЫХ АППАРАТАХ

У статті наведені результати аналізу роботи промислових екстракційних апаратів з насипною насадкою, виявлені недоліки їх конструкції, що заважають підвищенню продуктивності та ефективності роботи. Результати використані для розробки оптимальної конструкції контактних пристроїв екстракційних апаратів(контакторів) для очищення рідких вуглеводнів від сірководню розчином моноетаноламіну . Переваги конструкції підтверджені промисловим впровадженням.

In article the results of the analysis of job industrial extractors with bulk packing are given, the lacks of their design are revealed which prevent increase of productivity and overall performance. The results are used for development of an optimum design of extractors (contactors) for clearing liquid hydrocarbons from sulphide hydrogen by a solution of monoethanolamine. The advantages of a design are confirmed by industrial introduction.

Многие экстракторы, работающие под действием гравитационных сил, эксплуатируются продолжительное время и достаточно хорошо распространены в промышленности, но опыт их эксплуатации показывает, что возможности совершенствования их конструкций далеко не исчерпаны. Истинная средняя движущая сила процесса экстракции связана, как с физико-химическими свойствами контактирующих веществ, так и со структурой потоков взаимодействующих фаз. Поэтому оптимизация структуры потоков, направленная на устранение явлений продольного перемешивания, вызывающих отклонение от поршневого движения жидкостей в аппарате, является актуальной задачей. В данной работе приведены результаты использования конструктивных факторов для повышения эффективности работы промышленных экстракторов.

На газофракционирующих установках нефтеперерабатывающих заводов необходима очистка сжиженных углеводородных газов от сероводорода раствором моноэтаноламина. Процесс проводится в колонных аппаратах (контакторах) с нерегулярной насадкой из керамических колец Рашига, образующих поверхность контакта фаз, на которой происходит массообмен между

двумя жидкими фазами, сопровождающийся химической реакцией взаимодействия этаноламина с сероводородом.

При разработке технического проекта контактора для замены аппарата, срок службы которого исчерпан, решались вопросы создания нового контактора, обеспечивающего более высокую производительность и требуемую степень очистки сжиженных углеводородных газов. Масса и габариты нового аппарата должны были обеспечить его установку на существующий фундамент.

Разработке технического проекта предшествовал анализ гидродинамической обстановки, и, как следствие, эффективности работы заменяемого аппарата с насадкой из колец Рашига. Внутренние устройства, предназначенные для проведения массообмена между двумя жидкими фазами при экстракции в режиме противотока, должны обеспечивать создание поверхности контакта фаз, необходимой для высокой степени очистки углеводородных газов от сероводорода. Конструкция устройства может быть компактной и эффективной, если одну жидкость диспергировать в другой в виде небольших капель. Из множества таких капель создается эффективная поверхность контакта между двумя фазами.

При движении двух жидких фаз на поверхности раздела наблюдается непрерывное возникновение турбулизации потоков. Взаимодействие между фазами, обеспечивающее массообмен, осуществляется на поверхности турбулизированной пленки жидкости. Основными определяющими гидродинамическими параметрами системы, влияющими на эффективность процесса массопередачи, являются величина удерживающей способности контактного устройства и размер капель дисперсной фазы. Размер капель характеризует состояние двухфазной системы, установившееся в результате перемешивания контактирующих фаз. Частицы дисперсной фазы за счет дробления и коалесценции непрерывно участвуют в обновлении поверхности массопередачи. Размеры капель зависят от режима процесса, определяющего скорость истечения капель из отверстий. В насыпной насадке процесс формирования капель не поддается управлению. Каналы, по которым движутся фазы, зависят от укладки насадки. Расположение элементов насадки при работе может изменяться из-за уплотнения их в слое, разрушения отдельных элементов.

При использовании нерегулярных насадок обеспечить оптимальные условия для эффективного массообмена не представляется возможным. Обе фазы будут перемещаться вверх и вниз аппарата по каналам, образовавшимся

между произвольно разместившихся по высоте слоя насадочных тел.

В насадочных колоннах наблюдается эффект осевой дисперсии (обратного перемешивания), возникающий в результате всплывания мелких капель жидкости. Они легко коалесцируют в каналах, образованных между элементами насадки и изменяют направление своего движения от центра к стенкам колонны. Это приводит к перемещению легкой жидкости вниз, а тяжелой вверх без эффективного контакта с движущейся в противоположном направлении второй жидкой фазой. При этом уменьшается движущая сила процесса экстракции и скорость массопередачи, и, следовательно, эффективность работы экстрактора.

На основании анализа работы экстракторов с нерегулярной насадкой для устранения перечисленных недостатков определены конструктивные приемы интенсификации работы аппаратов. Это применение конструкций контактных устройств, обеспечивающих непрерывное обновление межфазной поверхности, ее увеличение. Конструкция контактных устройств должна обеспечить проведение процесса экстракции в режимах, близких к точке инверсии фаз. Продольное перемешивание в аппарате при разработке его конструкции необходимо свести к минимуму. В разработанном техническом проекте применены ситчатые тарелки. Диспергируемая фаза (сжиженные углеводородные газы), проходят через большое количество мелких отверстий на тарелке, многократно диспергируется на каждой тарелке и коалесцирует. Скорость экстракции возрастает вследствие непрерывного эффективного обновления поверхности контакта фаз.

Важным преимуществом тарельчатых аппаратов по сравнению с насадочными (имеется в виду нерегулярная насадка) является уменьшение в них обратного перемешивания в результате секционирования колонны. Тарельчатые аппараты обеспечивают более высокую пропускную способность. Ситчатые тарелки оснащены переливными устройствами. Диспергируемая фаза (сжиженные углеводородные газы), проходя через отверстия тарелок, многократно дробится на капли. Сплошная фаза (раствор моноэтаноламина) движется в перекрестном направлении в межтарельчатом объеме и через переливы перетекает с тарелки на тарелку. Значительная часть общего количества экстрагируемого компонента извлекается в период образования капель и их коалесценции вследствие развития, обновления и увеличения межфазной поверхности. Поэтому при конструировании тарелки обеспечены оптимальные условия каплеобразования – это размеры отверстий сита, определяемые в за-

висимости от статических условий работы тарелки: равновесия между силами, действующими на каплю при ее истечении и силами межфазного натяжения. Выбранное расстояние между отверстиями на тарелке исключает взаимное влияние капель или струй дисперсной фазы и обеспечивает эффективность их взаимодействия со сплошной фазой, определяющую массо- и теплообмен между фазами. Устройства для ввода дисперсной фазы на тарелку выштампованы одновременно с отверстиями. В разработанной специальной конструкции тарелок отверстия с вводными устройствами выштамповываются так, что поверхность тарелки остается практически гладкой, без выступов, что требуется для ее эффективной работы. Капли, проходя через отверстия тарелок с устройствами ввода, коалесцируют и образуют подпорный слой под каждой тарелкой. Подпорный слой обеспечивает секционирование контактора по высоте и перетекание сплошной фазы только через переливные устройства. Подпорный слой также создает напор, необходимый для проталкивания диспергируемой фазы через отверстия тарелок.

Для подачи дисперсной фазы в контактор разработано распределительное устройство, с помощью которого обеспечивается равномерное распределение сжиженных газов по сечению аппарата, и создаются оптимальные условия для проведения процесса экстракции уже на первой (нижней) тарелке контактора. Размер отверстий распределительного устройства определяется с учетом вязкости диспергируемой фазы, наличия или отсутствия твердых примесей.

Промышленная эксплуатация нового контактора показала, что в тарельчатом аппарате реализована возможность создания организованной структуры потоков, что позволило аппарат диаметром 2,4 м с насадкой из колец Рашига заменить контактором диаметром 1,6 м; аппарат диаметром 2,0 м – контактором диаметром 1,4 м. В результате проведенной работы производительность контактора по раствору моноэтаноламина увеличена на 25 % с обеспечением требуемой степени очистки углеводородных газов от сероводорода. Диапазон нагрузок по сжиженным газам равен 5.

Список литературы: 1. *Т. Шервуд, Р. Пигфорд, Ч. Уилки* Массопередача. М.: Химия, 1982. – 696 с. 2. *Р. Трейбал* Жидкостная экстракция. – М.: Химия, 1966. – 724 с. 3. *Кузнецов А.А., Судаков Е.Н.* Расчеты основных процессов и аппаратов переработки углеводородных газов. – М.: Химия, 1983. – 224 с. 4. *Кафаров В.В.* Основы массопередачи. М.: Высшая школа, 1962. – 655 с.

Поступила в редакцию 07.04.08

І.М. ЛУЦЕНКО, студентка-магістр, ХДУХТ, м. Харків

С.В. СОРОКІНА, канд. техн. наук, ХДУХТ, м. Харків

ВПЛИВ РІЗНИХ ВИДІВ ДОБРІВ НА ДЕКОРАТИВНІСТЬ ГОРЩИКОВОЇ КВІТКОВОЇ ПРОДУКЦІЇ

Наведено результати досліджень по виявленню впливу певних компонентів різних видів добрив на декоративність квіткової продукції, оптимізації їх кількості для отримання максимального декоративного ефекту. Визначено, що найвищий ступінь декоративності спостерігається при поливанні добривом у співвідношенні органічне до неорганічного як 60:40.

The results of researches are resulted on the exposure of influencing of certain components of different types of fertilizers on the decorativeness of floral products, optimizations of their amount for the receipt of maximal decorative effect. It is certain that the greatest degree of decorativeness is observed at watering by the fertilizer in correlation organic to inorganic as 60:40.

Постановка проблеми у загальному вигляді. Останнім часом в Україні спостерігається підвищення попиту на квіткову продукцію, особливо горщикові квіти. Оскільки цей товар дуже вибагливий та погано транспортується на далекі відстані, в Україні формується власний сегмент ринку, що займається вирощуванням та розведенням квіткової продукції. Зважаючи на те, що це досить новий напрямок підприємництва, з'являється необхідність набуття нових теоретичних знань та практичних навичок у визначенні якості даного виду продукції, а також способів її підвищення, щоб виходити на ринок з якісною конкурентоспроможною продукцією.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для нормальної життєдіяльності рослині необхідна велика кількість різноманітних елементів, які вона засвоює з різних середовищ. Кисень, вуглець, водень, частково азот – із повітря і води, калій, азот, фосфор, магній, сірка, кальцій, бор, залізо, марганець, мідь, молібден, цинк – із ґрунту. Рослини поглинають поживні речовини через кореневі волоски, вуглекислоту – через листя. Найбільшу потребу в поживних речовинах рослина відчуває в період цвітіння, бутонізації, плодоношення [1].

Надлишок або нестача певних елементів відображається на зовнішньому вигляді рослини, що негативно впливає на декоративність. Недостатня кількість азоту (азотодефіцит) призводить до того, що листя рослин світлішають і дрібнішають, буріють, затримується цвітіння і зав'язь, а стебла тоншають.

Надлишок азоту спричиняє посилений ріст стебел, пагонів і листів [2]. Фосфор входить до складу білків, сприяє кращому засвоєнню азоту, калію, магнію, сірки, прискорює утворення та досягання плодів. При дефіциті фосфору листя дрібнішає та стає фіолетовим. Калій бере участь у продукуванні вуглеводів, підвищує стійкість рослин проти хвороб, холоду. Наслідком дефіциту цього елементу є низькі і кволі рослини, крихке листя, відмирання хлорозної тканини. При нестачі магнію хлороз з'являється на нижніх листках, тканина між жилками жовкне і біліє. При недостатній кількості кальцію припиняється ріст рослин, вони стають карликовими, верхні бруньки відмирають, корені стають товстими та ослизлими. При відсутності заліза у рослин спочатку гине верхній пагін. Листя зверху стає блідо-зеленим, тканина буріє і відпадає. При дефіциті міді стебла стають тонкими і твердими, втрачається пружність. Нестача цинку робить листя сірим аж до коричневого кольору. Марганець сприяє нормальному перебігу процесу дихання рослин і утворенню в них хлорофілу. Бере участь в окисно-відновних процесах. При його нестачі листя блідне [3].

Мета та завдання статті. Метою роботи було виявлення впливу різних видів добрив, на формування декоративності квіткової продукції. Об'єктами дослідження були десять зразків хлорофітуму, які були одночасно висаджені у керамічні горщики з однаковою ґрунтовою сумішшю. У якості факторів впливу було обрано чотири види добрива, які мали певне призначення: органічне, мінеральне, мікробіологічне та універсальне добриво. У якості контролю використовувався зразок хлорофітуму, який поливався відстояною м'якою водопровідною водою. Тривалість проведення експерименту складала дванадцять місяців.

Виклад основного матеріалу досліджень. Дослідження проводилося в два етапи. На першому етапі були досліджено вплив різних добрив на декоративність. Потреба в різних елементах живлення у рослин в різних фазах індивідуального розвитку неоднакова. Азотні добрива сприяють наростанню вегетативних частин і тому вони приносять користь на початку зростання і в періоди посиленого росту рослини. Недостача певних елементів в ґрунті негативно впливає на зовнішній вигляд рослини, з'являються симптоми голодування на листі, стеблах тощо.

Для дослідження було взято чотири види добрив: органічне [біогумус (склад: г/л не менше: N – 5,0; P – 10,0; K – 10,0; гумінові речовини – 2,0; повний набір поживних речовин та стимуляторів росту рН 8,0...10,0)], неорга-

нічне [мінеральне (склад: N – 17 %, P – 4,5 %, K – 12 %, Mg – 1 %, Zn, Co, Ca, Mo, Mn, Fe, Cu, B)], універсальне [Florovit® (склад: 3,0 % азот повний; 2,0 % калію розчинного в воді; 0,007 % міді; 0,04 % заліза; 0,015 % марганцю; 0,002 % молібдену; 0,015 % цинку)] та мікробіологічне [„Байкал ЕМ1” (склад: молочнокислі, азотфіксуючі, фотосинтезуючі бактерії, дріжджі та продукти життєдіяльності цих мікроорганізмів)].

Отримані результати свідчать про те, що найбільш яскравий зовнішній ефект було отримано у зразків, до яких вносилося органічне та неорганічне добриво. Рослина, яка поливалася органічним добривом, мала яскраве забарвлення листя, досить привабливий зовнішній вигляд, але послаблену кореневу розетку, що негативно впливало на декоративність. Зразок, до якого вносилося неорганічне добриво, мав менш яскраве листя, а також було меншого розміру. Зовнішній ефект від використання універсального та мікробіологічного добрив був не досить яскравим. Це можна пояснити тим, що універсальне добриво має усереднений кількісний склад елементів. Мікробіологічне добриво чинило позитивний вплив на зовнішній вигляд рослини, але для життєдіяльності бактерій, які входять до його складу, необхідні певні елементи, які повинні надходити до рослини із зовнішнього середовища – звичайним чином або шляхом внесення добрив. На даному етапі дослідження було виявлено, що яскравий візуальний ефект від використання добрив мають зразки, до яких вносилися органічне та неорганічне добрива.

Наступним етапом було дослідження внесень різних співвідношень органічного та неорганічного добрив для досягнення максимальної декоративності. Для проведення подальших досліджень необхідно було розробити структуру внесення добрив, для чого була побудована матриця внесення добрив (таблиця).

Таблиця

Матриця внесення добрив

Елемент внесення Зразок	№1	№2	№3	№4	№5	№6	№7	№8
Органічне добриво	20	30	40	50	60	70	80	-
Мінеральне добриво	80	70	60	50	40	30	20	-
Вода	-	-	-	-	-	-	-	100

Заміри та підрахунки фізичних показників, а саме довжини та кількості листя проводилися на шостий та дванадцятий місяць. Кількість листків

на шостий місяць експерименту склала 12 – 18 шт., середня довжина коливалася в межах від 27 до 40 см. Кількість листків на дванадцятий місяць – 15 – 23 шт., середня довжина: 35 – 46 см. Певний візуальний ефект спостерігався через шість місяців від початку експерименту. Найвищий ступінь декоративності спостерігався у зразків, що поливалися добривом у співвідношенні 60 : 40 та 40 : 60 органічне до неорганічного. Найнижчий ступінь декоративності мали зразки, до яких вносилися добрива у співвідношенні 20 : 80 та 80 : 20. У зразка, що поливався переважно органічним добривом, спостерігалось нарощення вегетативних частин, послаблення кореневої розетки. У зразка, що поливався переважно неорганічним добривом, спостерігався малий приріст вегетативних частин.

Через 12 місяців від початку експерименту були проведено дослідження органолептичних показників, яке виявило, що рослини ростуть і розвиваються синхронно, хоча певні відмінності у зовнішньому вигляді присутні. Всі зразки мають зелене забарвлення листя, але різної інтенсивності. Так, зразки № 3 – 5 мали листя насиченого зеленого кольору з чіткими поздовжніми смугами, коли інші зразки мали менш яскраве забарвлення. Також у зразка № 7 спостерігалось значне послаблення кореневої розетки, яке спричинене тим, що листя рослини під впливом значної кількості органічного добрива у порівнянні з неорганічним, росте інтенсивно, тому коренева розетка не встигає закріпитися. Зразки, які мали при попередніх замірах найвищі показники декоративності (№ 3, № 5), зберегли їх, а також прийняли більш привабливий зовнішній вигляд у порівнянні з іншими зразками. Зразок № 7 мав значно довше листя, у порівнянні з іншими зразками та послаблену кореневу розетку, що негативно відбилося на декоративності.

Висновки. З проведених досліджень можемо зробити висновок про позитивний вплив на декоративність квіткової продукції на прикладі хлорофітуму, застосування різних видів добрив, а також їх певного об'ємного поєднання, як факторів впливу та отримання максимального декоративного ефекту досліджуваних зразків.

Список літератури: 1. Киров В.Н. Факторы окружающей среды, которые воздействуют на комнатные растения // Цветы в саду и дома. – 2002. – № 7. – С. 45 – 47. 2. Аднохина Т.В. Комнатные цветы в вашем доме. – Донецк: „Сталкер”. – 2002. 3. Завада Т.Л. Правила догляду за декоративно-листяними квітами та сукулентами // Квіти України. – 2003. – № 5. – С. 35 – 38.

Надійшла до редколегії 02.04.08

Д.В. БОГЛАЄНКО, аспірант, НТУ «ХПІ»

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ПАРОГАЗОВОЇ СУМІШІ В ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРВІНІЛОВИХ ШПАЛЕР

У статті наведений аналіз функціонування існуючої установки щодо ефективності знезараження шкідливих органічних сполук, які утворюються у виробництві хлорвінілових шпалер. Розроблені рекомендації для підвищення ступеню знешкодження газових викидів, в основі яких обґрунтована визначальна роль температурного режиму.

In the article the analysis of functioning and efficiency of the existing installation of neutralization of harmful organic compounds which are formed in production of the chlorvinyl wallpapers is given. The recommendations for increasing of a degree of neutralization of the gassings are developed, in which basis the defining role of a temperature conditions is justified.

Очистка газових викидів в атмосферу є одним із самих головних завдань при вирішенні чисельних екологічних проблем і забезпеченні техногенної безпеки.

Одним із видів навантажень підприємства по виробництву шпалер на оточуюче природне середовище є газові викиди в атмосферу, які вміщують небезпечні органічні сполуки. Тобто, очисні заходи, що передбачені у технологічній лінії підприємства, не забезпечують достатнього ступеню очистки. Тому і постає проблема оптимізації процесу знешкодження забруднюючих речовин газоповітряної суміші, що утворюється в процесі виробництва. На підприємстві організовано функціонування технологічної лінії по виробництву хлорвінілових шпалер. Парогазова суміш (ПГС), що відходить від технологічної лінії, сушильних шаф і камер спінювання пластизолу (речовина для зв'язування хлору), насичена вуглеводневими сполуками, такими як, формальдегід, толуол, ефіри фталевої кислоти, етилбензол, тетрагідрофуран та інші.

У якості очисної споруди застосовується піч для термічного обеззараження вуглеводневої суміші за рахунок тепла згоряння природного газу, конструкція якої наведена на рис. 1.

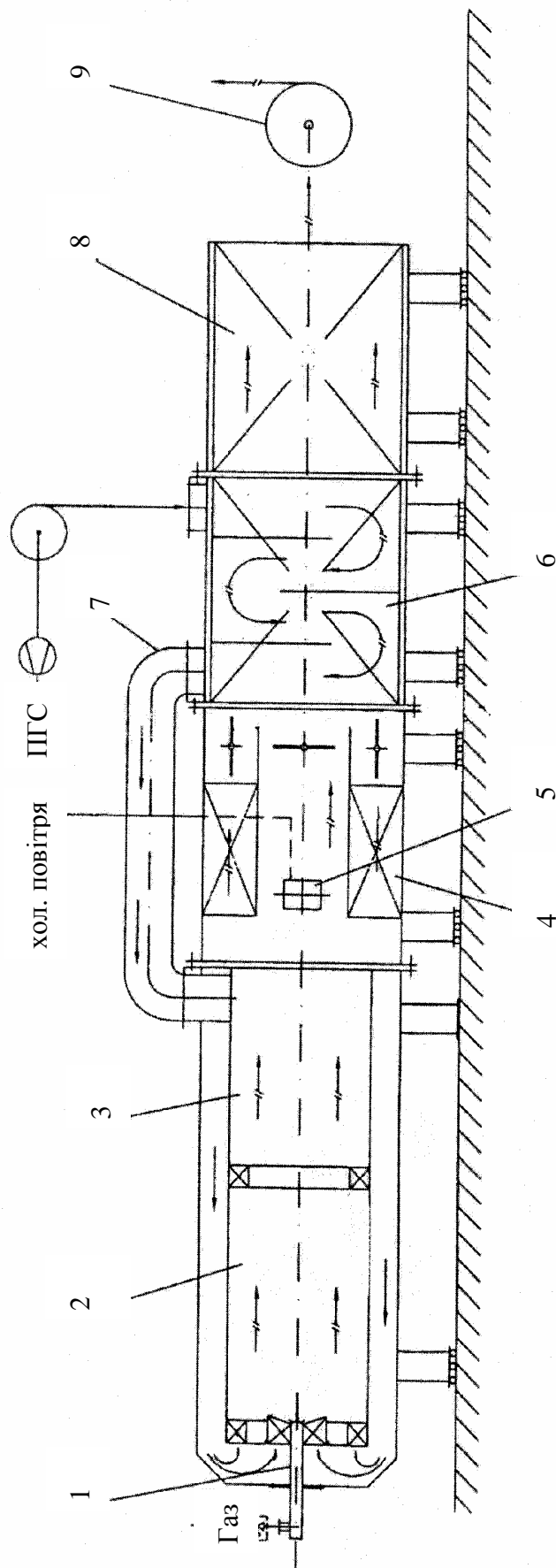


Рис. 1. Установка термічного знезараження ПГС

1 – горілка газова; 2 – топка печі (камерна); 3 – камера догорання; 4 – термомасляний підігрівач; 5 – канал домішування холонного повітря; 6 – підігрівач повітря; 7 – подача ПГС до печі; 8 – водяний економайзер; 9 – димохід.

Піч працює наступним чином: газоповітряна суміш, яка підігріта повітропідігрівачем, тангенціально подається в кільцевий простір, утворений внутрішньою поверхнею кожуха та зовнішньою поверхнею топки і далі у поворотну камеру, розташовану попереду печі. Із поворотної камери газоповітряна суміш надходить до аксіального завихрювача та газового пальника. Структура потоку газоповітряної суміші після завихрювача має конусоподібну воронку, у просторі якої знаходиться факел газового пальника. Таким чином, виконується головна умова майже вільного згоряння палива без передчасного охолодження факела. Після згоряння палива гарячі димові газы змішуються з основним потоком газоповітряної суміші, що призводить до термічного знешкодження шкідливих речовин, які знаходяться в суміші. Топка печі працює під розрідженням, яке дорівнює 70 – 80 Па. Температура контролюється термомпарою та повинна автоматично регулюватися за допомогою електронного регулятора.

Процес ведеться при температурах 680 – 720 °С, температура суміші перед входом до термомасляного підігрівача (4) у камері догоряння (3) близько 550 °С. Утилізація тепла знешкодження газів може здійснюватися за допомогою теплообмінних апаратів: термомасляного підігрівача (4), повітряного підігрівача (6) або водяного економайзера (8) в залежності від потреби якості теплової енергії. Димові газы видаляються за допомогою димоходу (9) через димар, висота якого 10 м, діаметр 0,5 м.

Експериментальні дані надали змогу провести оцінку ефективності функціонування установки термічного знешкодження. Так, органічні компоненти, що були у складі газоповітряної суміші на вході в систему знешкодження, були розкладені на більш прості нешкідливі речовини. В установку знезараження в цілому орієнтовно надходять 10 – 12 г/с забруднюючих речовин, а викидається в атмосферу 4 – 5 г/с, тобто ступінь перетворення небезпечних органічних сполук складає 48 – 50 %, і концентрація забруднюючих речовин на виході з димаря при наявному термічному режимі не відповідає прийнятим нормам по захисту атмосферного повітря.

У табл. 1 наведені максимально разові ГДК для деяких органічних сполук, по яким було встановлено перевищення норм.

Для наведених речовин були проведені розрахунки полів концентрацій в атмосфері (без врахування забудови – відповідно до ОНД – 86 для крапкових джерел).

Таблиця 1

ГДК для органічних речовин, для яких було зафіксовано перевищення норми

Речовина	Хімічна формула	ГДК мр, мг/м ³	Концентрація max, од. ГДК
Додекан	CH ₃ (CH ₂) ₁₀ CH ₃	0,008	11,47
Етилбензол	C ₆ H ₅ C ₂ H ₅	0,02	6,15
Ефір фталевої кислоти	COONC ₆ H ₄ COOC ₂ H ₅	0,01	3,94
Тетрагідрофуран	C ₄ H ₈ O	0,2	1,57

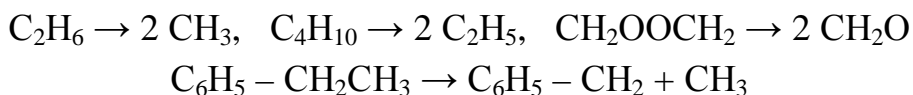
В цілях оптимізації процесу очистки була розроблена кінетична модель хімічного процесу знешкодження газоповітряної суміші та проведений аналіз роботи реактора (печі) стосовно цієї моделі.

Аналіз проводився за умовою, що процес деструкції підкоряється рівнянню Арреніуса, а саме формальної кінетики з нелінійною залежністю констант швидкостей хімічних реакцій від температури:

$$k_i = k_{oi} \exp\left(-\frac{E_i}{RT}\right)$$

де k_i – константа швидкості хімічної реакції; k_{oi} – передекспонента рівняння Арреніуса; E – енергія активації; R – універсальна газова постійна; T – температура, К.

На підставі літературних даних [1 – 3], в інтервалі температур 700 – 950 °С відбувається, у першу чергу, розрив зв'язків з утворенням більш простих сполук вуглеводнів, наприклад:



Другим етапом є взаємодія простих сполук з киснем повітря, приклади таких реакцій наведені у табл. 2.

Ці приклади показують загальні принципи й напрямки процесу. Вірогідність утворення тієї чи іншої сполуки з достатньою точністю розрахувати практично неможливо, крім того, у реакторі не моносуміш, а багатоскладова система, у якій можуть утворюватись непередбачені проміжні сполуки.

Деякі реакції взаємодії простих органічних сполук з киснем та їх константи швидкості

№ n/n	Реакція	Константа швидкості
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \xrightarrow{K1} \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$10^{11} \exp(-55000/RT)$
2	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \xrightarrow{K2} \text{CH}_3\text{OO}$	10^8
3	$\text{HCO} + \text{O}_2 \xrightarrow{K3} \text{CO} + \text{HO}_2$	10^8
4	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \xrightarrow{K4} \text{HCO} + \text{HO}_2$	$10^{11} \exp(-32000/RT)$

Константи швидкості основних етапів реакції хімічної моделі залежать від температури та її розподілу по об'єму суміші. Константи швидкостей першого і другого етапів протікання хімічних реакцій порівняльні, але енерговитрати на проведення процесу на першому етапі у 3 рази більше. Тому лімітуючою стадією буде перший етап, де, за літературними даними [4], найбільш доцільним інтервалом температур є інтервал 800 – 1000 °С.

Для встановлення коректного хімізму процесу необхідно проводити фізико-хімічні дослідження по зонам реактору, а результати цих досліджень будуть визначатись типом реактору та моделлю потоку в ньому. Крім того, модель потоку визначає поля розподілу температур у реакторі, що впливають на процес деструкції вуглеводнів на прості нешкідливі сполуки.

Для представленої конструкції реактора з урахуванням кінетичних особливостей процесу найбільш прийнятна комбінована модель, що має на початку зону ідеального змішування, а потім зону ідеального витискання, саме комбінована модель враховує інтенсивну циркуляцію в камері горіння. Використовуючи розрахункові рівняння для реактору ідеального змішування та проточного реактору ідеального витискання [5], був оцінений необхідний час перебування газової суміші в реакторі для досягнення ступеню перетворення 95 %, значення якого підтвердило, що повного обеззараження суміші при наявних порівняно низьких температурних умовах досягнуто бути не може.

Стосовно кисню, який подається з повітрям у систему знезараження, то, на підставі проведених балансових розрахунків матеріальних потоків реактору, був зроблений висновок, що його достатньо для повного згоряння вуглеводнів. Співвідношення обсягів продуктів згоряння газу і ПГС, що надходить на знешкодження, приблизно від 1 до 100.

Тому можна однозначно стверджувати, що ступінь і швидкість деструк-

ції шкідливих компонентів залежать від температури в реакторі. Чим вище температура, тим інтенсивніше і повніше протікає процес.

Зроблені висновки дозволили надати рекомендації наступного характеру:

- підняти температуру у камері горіння до 900 – 1000 °С;
- змінити конструкцію печі з ціллю підвищення часу перебування і досягнення гомогенного змішування реагуючих сумішей.

Повторні заміри концентрацій органічних сполук на виході ПГС із димаря після підняття температури у камері догорання (3) з 550 °С до 750 °С показали ступінь перетворення забруднюючих речовин у середньому до 80 %. У табл. 3 наведені дані щодо змін концентрацій забруднюючих органічних речовин після підвищення температури в установці термічного знезараження.

Таблиця 3

Концентрації органічних речовин до і після зміни температурного режиму

Речовина	Концентрація до, од. ГДК	Концентрація після, од. ГДК	ГДК, мг/м ³
Етилбензол $C_6H_5C_2H_5$	6,15	0,02	0,02
Ефір фталевої кислоти $COONC_6H_4COOC_2H_5$	3,94	0,4	0,01
Тетрагідрофуран C_4H_8O	1,57	0,3	0,2

В перспективі є варіант установки в зоні реактора перед виходом газового потоку в масляний підігрівач каталітичного конвертору, що дозволить інтенсифікувати процес знешкодження і досягти ступеня деструкції органічних складових газоповітряної суміші вище 90 %.

Список літератури: 1. Ямпольский Ю.П. Элементарные реакции и механизм пиролиза углеводородов. 2. Рейнгард, Хоффман. Механизмы химических реакций. – М.: Химия, 1979. – 300 с. 3. Бенсон. Термохимическая кинетика. – М.: Мир, 1971. – 308 с. 4. Полак Л.С. Применение вычислительной математики в химической и физической кинетике. – М.: Наука, 1969. – 280 с. 5. Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. – М.: Химия, 1986. – 450 с.

Поступила в редколлегию 16.04.08

А.А. НЕСТЕР, канд. техн. наук,
Хмельницький національний університет

ВТІЛЕННЯ І ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ЗАМКНЕНИХ СИСТЕМАХ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА

В статті представлені данні досліджень, направлених на створення обладнання, яке зменшує тиск на навколишнє середовище в тому числі за рахунок вивчення та інтенсифікації фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства.

The paper represents investigation aimed at creating equipment to reduce influence on environment particularly due to studying intensity of phase-disperse transformations in cycled water-mains.

Вступ. Водні екосистеми України зазнають постійного зростаючого антропогенного навантаження, не дивлячись на зниження обсягів промислового виробництва. Це зумовлено незадовільним станом очисних споруд різних об'єктів господарської діяльності, що супроводжується зростанням об'ємів неочищених забруднених стоків. При існуючих технологіях очистки води відбувається накопичення на виробничих та енергетичних об'єктах високо-токсичних шламів які вимагають дорогих технологій переробки.

Гостро стоять проблеми очищення води від іонів важких та кольорових металів в гальванічних виробництвах. Найбільш поширені реагентні технології вилучення цих металів з води не забезпечують необхідної ефективності очищення води для її повторного використання, призводять до утворення і накопичення токсичних шламів [1].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Аналіз патентної і науково-технічної літератури показав, що питаннями фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства займаються давно [2, 3]. Але сучасні дослідники не приділяють належної уваги розгляду та втіленню в виробництво нових поглядів, які б базувались на останніх досягненнях науки та техніки. Серед експериментальних робіт по вивченню питань фазово-дисперсних перетворень слід відмітити роботи В.М. Рогова [4].

Постановка завдання. Данні дослідження мають виправити положення, що склалося та дати можливість розглянути окремі питання інтенсифікації фазово-дисперсних перетворень в замкнених системах водного господарства.

Раніше нами були розглянуті окремі положення, які мали б виправити становище з відсутністю досліджень, але і вони не враховують всієї гами відповідних варіантів цього питання, тому наші дослідження та висновки з них пов'язані з намірами продовжити дослідження, які допоможуть в створенні автоматичних ліній травлення водними розчинами, що практично не завдають шкоди навколишньому середовищу оскільки використовують воду в технологічних процесах повторно без скидів в міські очисні споруди [2, 3].

Виклад досліджень. На фазово-дисперсній перетворення (ФДП) впливає багато факторів. Так, втілення і інтенсифікація переходу “агрегація” в основному виникає за рахунок вводу відповідних реагентів, в меншій мірі використовується вплив електричних і магнітних полів [3]. Навіть при застосуванні широко розповсюдженого методу “електророагуляція” в рідину вводиться реагент, який виконує агрегуючу дію. На нашу думку швидкість переходу при впливі реагентів значно перевищує її як таку при впливі фізичних факторів.

Виникнення переходу “диспергування” можливе в основному за рахунок застосування механічних зусиль. Фізичні впливи забезпечують більш тонке диспергування і застосовуються як наступна ступінь після механічного зменшення розмірів. Найбільш ефективним слід вважати вплив ультразвукового поля і високовольтного електричного розряду [4]. Постійне електричне поле низької напруги практично не забезпечує диспергуючий ефект в об'ємі рідини.

Вплив реагентів, як правило, призводить до послідовного протіканню переходів “розчинення” та “іонізація”, хоча відома пептизація осадків, яка призводить лише до утворення стійкої колоїдної системи [3]. Гідравлічне диспергування проявляється в більшій мірі при впливові на аморфні структури, що виникають, наприклад, при коагуляції або флотації [2].

Інтенсифікація переходу “фазоутворення” обумовлена в основному фізичними впливами, які впливають на формування просторових структур. При цьому під впливом силових полів типу електромагнітного, виникає поляризація молекул, яка призводить до їх переорієнтації і зміні структури, що доказано на прикладі магнітних впливів. Даний перехід найбільш чутливий до змін температури, концентрації розчину, впливу полів. Введення реагентів (“затравок”) інтенсифікує перехід лише в окремих випадках, що характеризуються зменшенням енергії фазоутворення на межі розділу речовини, що виникає із реагента, в порівнянні з об'ємом розчину.

Перехід “розчинення іде з більшою затратою енергії, ніж “фазоутворення”, тому потребує більш інтенсивних впливів на розчин, наприклад нагрівання, помішування для прискорення дифузійних процесів, зміни рН і E_h розчину, ультразвукової обробки при високих інтенсивностях випромінювання. Електричні та магнітні поля низької напруженості інтенсифікують розчинення, але результати не отримали широкого розповсюдження і підтвердження на практиці.

Вплив на перехід “моляризація” може виконуватись не лише за рахунок хімічних або фізичних впливів, але і за рахунок зміни властивостей розчину, іонної солі, введення в розчин іонів, що порушують хімічну рівновагу, зміни рН та ін.

Електричне і магнітне поля практично не змінюють хімічну рівновагу в розчині, але значні хімічні зміни в розчині протікають за рахунок електродних процесів. Суттєвий вплив на рівновагу може мати газова фаза, що зміщує його при розширенні газу в рідині.

Перехід “іонізація” зв’язаний з переходом “моляризація” і виконується за рахунок тих самих впливів. На відміну від переходу “моляризація”, де потрібне концентрування речовини в розчині для зсуву в сторону утворення молекул, перехід “іонізація” виконується при розбавленні розчину, що призводить до збільшення ступеня дисоціації.

Підсумовуючи наведені думки слід відзначити, що переходи моляризація/іонізація можна виконувати за рахунок зміни рН та E_h , фазоутворення/розчинення – зміни температури і концентрації, агрегацію – шляхом введення хімічних реагентів, що утворюють малорозчинні сполуки. Перехід “диспергування” виконується, в основному, за рахунок енергії перемішування розчину.

Інтенсифікація перетворень виконується за рахунок впливу різного роду силових полів: електричного, магнітного, ультразвукового і т. д., а також радіаційного та інших факторів.

Фазово-дисперсні перетворення домішок в технології очистки води виконуються в основному за рахунок застосування реагентних методів (табл.1). Застосування реагентних методів зумовлено більш високою швидкістю протікання переходів, а також можливістю ціленаправленого регулювання процесів шляхом зміни дози реагентів. Безреагентні методи застосовуються в основному для здійснення переходів “фазоутворення” (кристалізація солей), в меншій мірі – переходів “агрегація”, “розчинення” (табл. 2).

Таблиця 1

**Здійснення фазово-дисперсних переходів домішок
води з застосуванням реагентних методів**

Назва переходу	Основні методи ФДП домішок	Реагенти, що застосовуються
Агрегація	Коагулювання з застосуванням хімічних коагулянтів.	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$, FeCl_3 , FeSO_4 , AlCl_3 , $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$
Фазоутворення	Введення хімічних затравок, неоднорідних із речовиною, що кристалізується в воді.	Доломіт, магнезит, мармурова крошка, кварцевий пісок.
Розчинення	Підкислення, підлужування, зміна іонної сили розчину.	CaSO_4 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, NaOH , Na_2CO_3 , HCl , Na_3PO_4 , H_2SO_4 , $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$.
Моляризація	Змін pH і Eh хімічним методом, введення хімічного реагента для співосадження в розчині, зміна іонної сили розчину.	NaOH , KOH , HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 та ін.
Іонізація	Змін pH і Eh хімічним методом, зміна іонної сили розчину, введення комплексоутворювачів.	NaOH , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, HCl , H_2SO_4 , Na_2CO_3 , NH_3 та ін.

Таблиця 2

Виконання фазово-дисперсних переходів домішок води з застосуванням безреагентних методів

Назва переходу	Методи обробки води					
	Електрообробка		Магнітна обробка	Ультразвукова обробка	Радіаційна обробка	СВЧ обробка
	Електроліз	ЕП				
Агрегація	++	+	+	+	+	+
Диспергування	+	-	-	++	-	-
Фазоутворення	++	++	++	-	-	-
Розчинення	+	+	+	++	+	+
Моляризація	++	-	-	-	-	-
Іонізація	+	-	-	-	++	+

Примітки: ++ – застосування найбільш виправдано; + – застосування виправдано; – – застосування не виправдане. ЕП – електричне поле; СВЧ – обробка в надвисокочастотному полі.

Методи перетворення домішок, що застосовуються в розімкнутих системах (там де вимоги до якості води і особливо до вмісту солі не дуже великі) не можуть бути застосовані в замкнених системах без відповідного обґрунту-

вання. Цим пояснюється стабільність роботи лише тих замкнених систем, де застосовується корегування лише енергетичних характеристик (охолодження води і т. д.). Підтримка стабільної якості води в замкненій системі є одним із найважливіших умов її функціонування. Ця умова може бути виконана при підтримці фактора накопичення на рівні допустимих значень для конкретної замкненої системи.

Зниження фактора накопичення можливе за рахунок зменшення відношення $t_0 D_P / C^H$, що характеризує рівень вводу реагента при очистці води, або приріст концентрації (ΔC^H) при зміні технології виробництва. Як правило, в технології обробки води можлива зміна лише першого фактора. При цьому розглянемо можливість застосування існуючих методів в технологічних схемах очистки замкнених систем з врахуванням співвідношення $t_0 D_P / C^H$.

Тут в умовних позначеннях, D_P -доза реагенту, що вводиться в воду при очистці t_P – коефіцієнт, що визначається за формулою:

$$t_P = \frac{m^{OC}}{m_O^{OC}}, \quad (1)$$

де, m^{OC} – маса компонента, що вводиться в воду, в складі реагенту; m_O^{OC} – загальна маса реагенту, що вводиться в воду, ΔC^C_H – приріст концентрації компонента в циркулюючій воді за рахунок сухого реагенту.

Очистку води в замкнених системах виправдано виконувати за допомогою методів розподілу без виконання фазово-дисперсних перетворень ($t_0 D_P / C^H$). Однак застосування чистих методів розподілу важко виконувати по наступним причинам:

1. Відсутність добре апробованих на практиці апаратів для розподілу домішок ІІ, ІІІ та ІV груп степені дисперсності.

2. Недостатня ефективність апаратів для вилучення високодисперсних сумішей при їх концентрації менше 500 мг/л (найбільш характерною для більшості категорій природних і стічних вод). Так, наприклад, електродіаліз рекомендовано застосовувати при наявності солеутримання більше 3 – 5 г/л.

3. Низька ефективність апаратів для виділення високодисперсних домішок в багатокомпонентних системах. Селективність окремих компонентів в

таких системах невелика, а процес розподілу в деяких випадках повністю порушується через самостійне фазово-дисперсне перетворення домішок і виходу з ладу апарату (“отруєння” мембран, пасивація електродів і т. д.)

Тому методи розподілу суміщають з методами фазово-дисперсного перетворення домішок (перевід в грубо-дисперсний стан). Але при перетворенні домішок в очисних спорудах замкнених систем виникають специфічні вимоги до застосовуваних реагентів:

1. Реагенти повинні забезпечувати виділення потрібної суміші домішок із оброблюваної води.
2. Катіонна і аніонна складові реагента повинні виводитись із оброблюваної води при очистці.

Як правило, при введенні реагента аніонна (або катіонна) складова залишається в воді, викликаючи вторинне забруднення води замкненого циклу. Всі широко використовувані реагенти і коагулянти забезпечують вторинне забруднення води аніонними залишками, в основному сульфатами і хлоридами. Реагенти, які застосовуються для підкислення і підлужування води, а також окислення та відновлення домішок застаються в ній в розчинному стані.

Вищеперерахованим вимогам відповідають флокулянти і деякі реагенти, що застосовуються в специфічних умовах очистки, наприклад при барієвому методі зниження жорсткості води. При неможливості використання флокулянтів (застосування деяких сильно обмежено через їх дефіцит) логічно було б використовувати будь-які безреагентні методи очистки води, наприклад магнітні, електричні, радіаційні, ультразвукові і т. д. (табл. 2).

З всіх безреагентних методів найбільш розумно застосовувати електрообробки, які дозволяють впливати на більшість переходів. Електрообробка є в якійсь степені комбінованим методом, так як суміщає в собі енергетичні впливи на розчин за рахунок силової дії поля і хімічні впливи продуктів електродних процесів, які забезпечують високу швидкість протікання переходів. Інші безреагентні методи не забезпечують таку комбінацію впливів і відповідну ефективність обробки стосовно замкненої системи водного господарства. В той же час електрообробка має перевагу в тому, що продукти електродних реакцій утворюються з інгредієнтів, що присутні в розчині, без вторинного забруднення оброблюваної води.

Доцільність вибору реагентних чи безреагентних методів очистки води в

замкнених системах визначається співвідношенням $\frac{t_0 D_P}{\Delta C_{II}}$. Якщо в замкненому

циклі концентрація іонів достатньо висока (наприклад, іона SO_4^{2-}), то введення супутнього іона SO_4^{2-} при малих дозах використовуваного коагулянта $Al_2(SO_4)_3$ суттєво не вплине на накопичення цього іона в системі, і безреагентні методи не будуть мати вищевказаних переваг. Дане співвідношення буде залежати від концентрації контрольованого іона в системі, його концентрації на вході в систему за рахунок поступлення від споживача і вводу з реагентами, ємкості системи і величини «підживлення» чи «продувки».

Визначивши надходження компонента з врахуванням гранично допустимих норм вмісту компонента в воді $m_{II DK} / Q$ ($m_{II DK}^C$ – надходження компонента з врахуванням гранично допустимих норм вмісту компонента в воді, що подається споживачу; Q^{3C} витрати циркулюючої води), що подається споживачу до витрат циркулюючої води в залежності від прийнятих параметрів замкненої системи, а також вихідну величину ΔC_{II}^C в залежності їх технології виробництва по формулі знайдемо відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$.

$$(\Delta C_{II}^C = m^{II} / Q^C) \quad (2)$$

де $m_1^{II}, m_2^{II} \dots m_K^{II}$ – інтенсивність надходження компонента при введенні K реагентів в технологічному процесі (при очистці води). При дозуванні компонента у вигляді рідкого продукту $m^{II} = C_m^{II} Q_m^{II}$. При сухому дозуванні $m^{II} = \Delta C_{II}^C Q^{3C}$.

З використанням математичних перетворень відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ може бути записано в виді:

$$t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = t_0 e^{II} (\Delta C_{II}^C)^m / \Delta C_{II}^C = t_0 (\Delta C_{II}^C)^{m-1} e^{II} \quad (3)$$

де ΔC_{II}^C – приріст концентрації компонента в циркулюючій воді за рахунок сухого реагенту; $e^{II} = j^{II} \cdot b^{II} \cdot d_V^B$ – стехіометричний коефіцієнт.

Графічна інтерпретація даного виразу дозволяє визначити допустиму

дозу реагента (при зрозумілому значенні ΔC_{II}^C) або допустимий приріст концентрації ΔC_{II}^C за рахунок поступлення від технологічних операцій для реагента, який пропонується використовувати.

Аналіз даних залежностей для найбільш поширених процесів очистки води показує, що для основних методів фазово-дисперсного перетворення рівень забруднення по “вторинному” іону зростає в 2 рази ($t_0 D_P / \Delta C_{II}^C \approx 1$), тобто при вилученні однієї частини якої-небудь речовини вводиться додаткова маса “вторинного” іона, що дорівнює по масі вже присутньому в воді (для середнього приросту концентрації $\Delta C_{II}^C \approx 50$) мг/л. В окремих випадках, наприклад, при відновленні шестивалентного хрому, рівень забруднення (з врахуванням всіх реагентів на обробку) зростає в 3 – 5 разів.

В якості прикладу розглянемо можливість реагентної очистки оборотної води безстічної замкненої системи водного господарства гальванічного цеху для умов, прийнятих в [1, 2]. Для даних умов відношення допустимої інтенсивності надходження компонента до витрат $m_{IIДК} / Q^C \approx 50$ г/год і для відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = 0,1$ допустимий приріст концентрації ΔC_{II}^C не повинен перевищувати 50 г/год, що не забезпечує навіть мінімальний рівень поступлення компонента ($\Delta C_{II}^C = 100 - 2000$ г/ч). Крім того, при відновленні хрому з концентрацією 30 мг/л відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ буде нижче 1,13 за рахунок введення реагентів, що на порядок вище перевищує допустиме відношення $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C = 0,1$. Для мінімального рівня поступлення компонента (≈ 100 г/год) $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C \rightarrow 0$, що вказує на необхідність виключення реагентів при очистці промивної води гальванічних виробництв. Вищевказаний підхід може бути використаний для оцінки застосування інших методів в замкнених системах при наявності відповідних вихідних даних.

Висновки:

1. У відповідності з класифікаціями В.В. Кафарова та Л.А. Кульського перетворення домішок характеризуються шістьма найбільш характерними переходами. Існуючі термодинамічні і кінетичні залежності, що використовуються в хімічній технології, можуть бути застосовані для опису фазово-дисперсних переходів домішок, але ці залежності не дозволяють враховувати їх специфічні особливості в відповідності з класифікацією по ступеню дисперсності.

2. Термодинамічна рівновага між переходами характеризується константою загальної рівноваги, що зв'язана із рівновагою між переходами. Кінетика переходів може бути описана класичними залежностями, що характеризують зворотні хімічні реакції.

3. В технології очистки води реагенти застосовують для виконання фазово-дисперсних перетворень в напрямку зменшення дисперсності домішок. Переходи моляризація/іонізація виконуються за рахунок реагентного змінення рН і Eh, переходи фазоутворення/розчинення за рахунок зміни температури і концентрації, “агрегація” за рахунок введення хімічних реагентів, що утворюють малорозчинні з'єднання. Перехід “диспергування” в основному виконується за рахунок енергії перемішування розчину. Силкові поля: електричне, магнітне, ультразвукове і т. д. інтенсифікують перетворення, але не впливають на напрям переходів.

4. Оцінка методів перетворення домішок води в замкнених системах по величині коефіцієнтів t_0 і $t_0 D_P / \Delta C_{II}^C$ показала, що реагентні методи забезпечують “вторинне” забруднення води на рівні вводу реагентів від технологічних операцій виробництва. На прикладі замкненої системи водного господарства гальванічного цеху доведена необхідність заборони застосування реагентів для очистки води.

5. Із безреагентних методів фазово-дисперсного перетворення слід застосовувати електрохімічні методи, які забезпечують зміну фізико-хімічних властивостей розчину (рН і Eh) і генерацію хімічних реагентів за рахунок електролізу оброблюваної води. Інші безреагентні методи не забезпечують зміни фізико-хімічних властивостей розчинів в необхідних межах.

Подальші дослідження в даному напрямку, в нашому розумінні, повинні бути направлені на дослідження процесів повторного використання водного розчину та методики розрахунку замкнених систем.

Список літератури: 1. Коваленко Д.Г. Современное состояние и перспективы развития гальвано-производства, создание малоотходных, экологически чистых производств // Перспективная технология производства РЭА. – Л.: 1991. – № 3. – С. 3. 2. Гамер П., Джексон Д., Серстон И. Очистка воды для промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1968. – 280 с. 3. Шабалин А.Ф. Обратное водоснабжение промышленных предприятий. – М.: Стройиздат, 1972. – 280 с. 4. Гибкие автоматизированные гальванические линии: [Справочник] / Под общей редакцией В.Л. Зубченко, – М.: Машиностроение, 1989. – С. 145 – 148.

Надійшла до редколегії 20.02.08

И.В. УДАЛОВ, канд. техн. наук, УкрНИИЭП

О.А. ШЕСТАКОВА, ХНАГХ

РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ХАРЬКОВСКОЙ ОБЛАСТИ

Розглядаються актуальні проблеми раціонального використання водних ресурсів та шляхи вирішення екологічних задач, пов'язаних з антропогенним забрудненням поверхневих водойм Харківської області.

The ways of solving of ecological problems, which are connected with technological waste of ration use of water resources on the example of Kharkov region, are discussed.

Постановка проблемы. Рациональное использование водных ресурсов – это всестороннее научно обоснованное использование вод, обеспечивающее оптимально полезный эффект для общества при обязательном соблюдении всех требований водного законодательства.

Установлено, что проблема устранения потерь воды возникла одновременно с созданием централизованных систем водоснабжения. Потери воды во всех видах весьма велики, что приводит к бесполезной трате значительных средств, препятствует дальнейшему улучшению снабжения населения водой, тормозит решение задач в области охраны природы.

Решение этих проблем зависит от активности и направленности усилий всех звеньев науки, причастных к добыче, производству, подаче и расходованию воды и могут быть обеспечены при условии разработки и широкого внедрения комплекса взаимосвязанных технико-организационных мероприятий по оптимизации систем водоснабжения, совершенствованию методов планирования и экономического стимулирования водоснабжающих предприятий и потребителей воды, дальнейшего совершенствования нормирования, повышения эффективности учета и контроля расходования воды.

Анализ последних исследований и публикаций. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что рациональное использование и охрана водных ресурсов должны основываться на детальном анализе тенденций развития экономики, науки о водных ресурсах и их использовании. От научно-обоснованных решений и их непосредственного технического внедрения за-

висит обеспечение населения региона кондиционной водой и сохранение окружающей природной среды [1].

Прежде чем характеризовать величину потерь воды, их причины и последствия, необходимо сделать одно общее замечание. До последнего времени подавляющее большинство специалистов обычно отождествляли с потерями воды показатель статистической отчетности "неучтенные расходы и потери воды", который определяется как разница между поданной и реализованной потребителям водой. Однако этот показатель далеко не исчерпывает всех видов потерь воды, возникающих при эксплуатации коммунальных систем водоснабжения. Это упрощение, естественно, не позволяет вскрыть и расшифровать все причины потерь воды, а, следовательно, определить меры борьбы с ними.

По данным Научно исследовательского института коммунального водоснабжения и очистки воды (НИИКВОВ) около 21 % питьевой воды уходит без применения прямо в канализацию. Потеря воды в большинстве случаев – одна из главных причин неудовлетворительного водоснабжения. Подача воды системами коммунального водоснабжения только на нужды населения в настоящее время составляют в среднем 280 л/сут. чел. Это весьма высокий уровень, если учесть, что по зарубежным данным, для обеспечения комфортных условий пользования водой в жилых зданиях считается достаточным уровень водопотребления в пределах 150 – 200 л/сут. чел. Общие потери воды в жилом фонде г. Харькова оцениваются в 130 тыс. м³ в сутки, что составляет 15 % от объема огромного Печенежского водохранилища [2, 3].

Состояние проблемы. Определено, что основными проблемами хозяйственно-питьевого водоснабжения являются: износ водопроводных сетей и устаревшее оборудование очистных сооружений, рост потерь и утечек воды питьевого качества, высокое водопотребления на одного жителя, низкий показатель экологической и санитарно-гигиенической безопасности. И, как следствие вышеперечисленного – ухудшение качества и увеличение затрат на доставку воды [4, 5].

Следует отметить, что водопотребление в действительности является загрязнением воды. В результате водоснабжения вода не перестает существовать, она сохраняется после каждого цикла потребления, но при этом неизбежно загрязняется и ведет к ухудшению окружающей среды. Сброс недостаточно-очищенных сточных вод и неочищенных вод поверхностного стока с

территории Харьковской области и г. Харькова приводит к загрязнению и истощению водоемов.

Принимая во внимание вышеизложенное можно утверждать, что наиболее существенная и актуальная проблема охраны и рационального использования водных ресурсов – отсутствие необходимого финансирования и технологий по очистке воды. В настоящее время в государственном и местном бюджете выплаты на охрану водных ресурсов значительно сократились, и по прогнозам, будут сокращаться и в будущем в связи с кризисным состоянием экономики.

Цели исследований. Установлено, что в период рыночных отношений первоочередными задачами являются обеспечение всеобщей экономии воды, восстановление и содержание в достойном экологическом состоянии водных ресурсов, внедрение для этого эффективного экономического механизма регулирования водопользования и водоотведения. Экономия воды – особенно важна, если учитывать, что она наряду с экономией материальных и энергетических ресурсов способствует также решению задачи защиты водоемов от истощения и загрязнения, т.е. проявляется одновременно в областях экономики и охраны окружающей среды.

В настоящее время распространено мнение, что целями охраны водных объектов является предотвращение дальнейшего развития ухудшения их состояния, защита и возобновление водных экосистем, заключающихся в постепенном уменьшении и прекращении сбросов загрязняющих веществ.

Определено, что для решения современных проблем требуется финансовая поддержка, инвестиции в создание и скорейшее внедрение современных водохозяйственных и водоохраных технологий и механизмов, а также систем для дальнейшего рационального использования водных ресурсов предприятиями, промышленностью, сельским хозяйством и другими пользователями в самом широком смысле [6].

Учитывая, что водохозяйственный комплекс Харьковской области характеризуется сформированным производственным потенциалом и ограниченными возможностями нового строительства – главная цель в дальнейшем развитии водного хозяйства принадлежит процессам реконструкции, ремонта, модернизации водохозяйственных систем, замене морально и физически устаревших технологий процессов очистки воды новыми, которые обеспечат экологически сбалансированную и ресурсосберегающую технологию водо-

пользования, внедрение средств учета воды, совершенствование контроля за ее потреблением.

Необходимо, исходя из сложившихся условий и с учетом перспективы, разработать комплекс водоохранных мероприятий для всей области, для отдельных городов, районов и населенных пунктов, для групп предприятий и отдельных производств, обеспечивающих такой отвод сточных вод, при котором реки не будут загрязняться. В этом комплексе должны быть намечены первоочередные мероприятия с учетом их важности, а также с учетом их производственной возможности и технико-экономических соображений.

С целью недопущения потерь воды, необходимо изменить отношение самих жителей к содержанию санитарной техники, повысить культуру водопользования. Одним из радикальных путей снижения затрат и стабилизации тарифов платы за воду является строгий учет водопотребления населением. Населения тратит воду неограниченно – из-за отсутствия водомеров, т.к. оплачивает фиксированную сумму, независимо от фактически использованного количества воды.

Неиспользуемая чистая вода в виде утечек сливается в канализационные сети, где ее несколько раз перекачивают, прежде чем она попадет на очистные сооружения водоотведения, что вызывает дополнительные материальные затраты.

Основной материал исследований. В работе рассмотрена Харьковская область, которая расположена на водоразделе двух речных бассейнов: Дона (Северского Донца) и Днепра. Регион имеет чрезвычайно низкую обеспеченность водными ресурсами – это 1,8 % от общих водных ресурсов Украины. По обеспеченности суммарным речным стоком на квадратный километр площади в средний год Харьковская область занимает в Украине предпоследнее 24 место [7].

Установлено, что водные ресурсы области формируются как за счет атмосферных осадков (местный речной сток, почвенная влажность, подземные воды), так и за счет внешнего притока из соседних территорий (транзитные воды Российской Федерации).

Обнаружено, что дефицит водных ресурсов покрывается за счет многократного использования местного и транзитного стока рек, его регулирования водохранилищами, переброса воды из бассейна Днепра и использования подземных вод.

Анализируя многолетние исследования и наблюдения за состоянием водных ресурсов Харьковской области (рис. 1), можно сделать вывод, что большинство водоемов и водотоков бассейна р. Северский Донец не отвечает современным требованиям, предъявляемым к водохозяйственным объектам, где наблюдается целый ряд неблагоприятных процессов и явлений, которые отрицательно сказываются на состоянии речного стока.

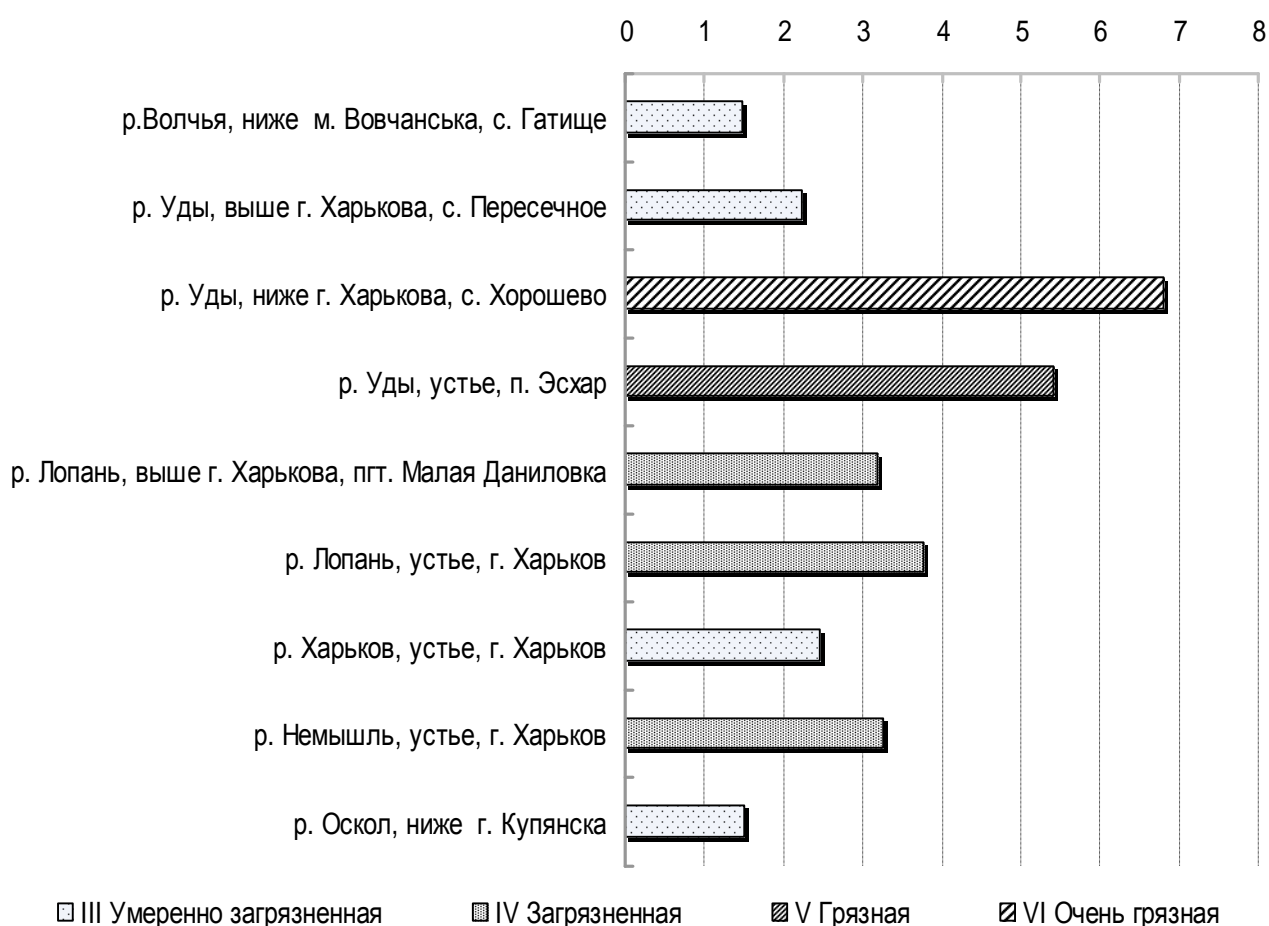


Рис. 1. Класс качества воды рек бассейна Северского Донца на территории г. Харькова и Харьковской области

Сети водоснабжения и водоотведения не рассчитаны на уменьшающийся расход воды и не работают в оптимальном режиме, что приводит к увеличению потерь воды, подтоплению промышленно-городских агломераций и угрожает экологической безопасности Харьковской области. Количество аварийных ситуаций на водопроводных сетях увеличивается ежегодно на 5 – 10 %, и в 2007 году составило 4,5 тыс.

Анализ водопользования за период с 1985 по 2007 гг. (рис. 2) свидетельствует о том, что на территории Харьковской области наблюдается тенденция к уменьшению забора и сброса, увеличению потерь воды при транспортировке.

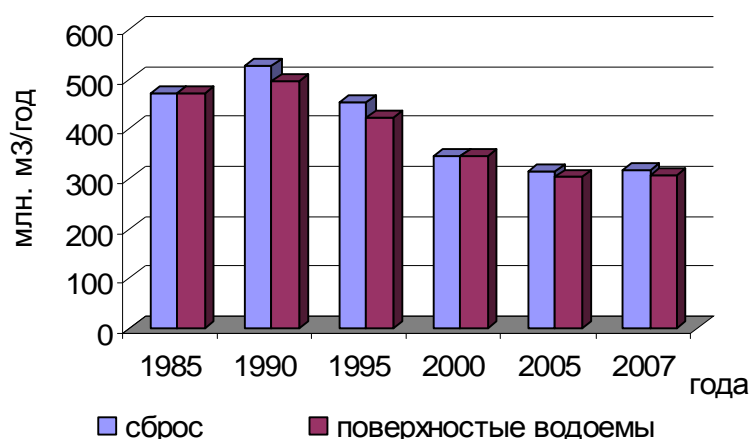


Рис. 2. Забор воды из природных водных источников, сброс (всего) и потери при транспортировании на территории Харьковской области за 1985 – 2007 гг.

Показано, что тенденция уменьшения забора воды должна была повлечь за собой уменьшение потерь при транспортировании воды, а уменьшение сброса – уменьшение загрязнений.

Зафиксировано, что степень износа водопроводных и канализационных сетей и очистных сооружений коммунальных предприятий Харьковской области составляет 50 – 80 %, что непосредственно влияет на количество потерянной воды в системах коммунального хозяйства.

Выявлено, что снижение забора воды не связано с рациональным его использованием. Этот процесс вызван ликвидацией крупнейших промышленных предприятий, а также сельскохозяйственных объектов. Удельное же потребление воды на одного человека с каждым годом увеличивается.

Установлено, что высокий уровень загрязнения водоемов и деградация водных экосистем происходит вследствие: чрезмерной антропогенной нагрузки, ведения экстенсивного способа водного хозяйства, радиационного загрязнения после катастрофы на ЧАЭС; ухудшения качества подземной воды вследствие гидрологической связи с поверхностными водами; вредного действия вод (подтопление).

Определено, что кризисным является состояние водных источников в маловодные года, когда большинство рек (малых и средних) превращаются в коллекторы сточных вод, а их очистка требует намного больших средств, чем мероприятия по предупреждению загрязнений.

Выводы. Исследования показали, что в последнее время в водохозяйственном комплексе р. Северский Донец возрастает угроза техногенных аварий. У многих водопользователей отсутствуют средства для надлежащего содержания гидротехнических объектов и очистных сооружений. Некоторые из гидротехнических сооружений на реках бассейна остались без надзора или списаны с баланса. Имеют место случаи, когда начатое гидротехническое строительство не завершено. Следствием вышеперечисленного является ухудшение качества воды в водоемах Харьковской области и увеличение затрат на содержание водопроводно-канализационного хозяйства.

Предлагаются первоочередные мероприятия для перспективы дальнейшего развития стабильного и надежного ведения водного хозяйства: стабилизация объемов забора свежей воды и негативного антропогенного влияния на водные объекты за счет реализации комплекса неотложных мероприятий по восстановлению и охране водных ресурсов; возобновление работ по реконструкции и переоборудованию промышленных предприятий современным производственным оборудованием, внедрение и освоение маловодных водосберегающих технологий и прогрессивных методов очистки воды; уменьшение и постепенное прекращение сброса в водоемы неочищенных сточных вод; канализование и устройство ливневых канализационных систем в населенных пунктах; разработка нормативов допустимых антропогенных нагрузок на водные объекты.

Отмечено, что для достоверного учета водопотребления населением области необходимо разработать комплексные программы по модернизации и созданию средств учета на водопроводных сооружениях и у абонентов.

Оценив сложившуюся ситуацию, делаем обоснованный вывод, что главным приоритетом природоохранных мероприятий является защита и территориальное сбережение водных ресурсов.

Предлагается при ограниченном финансировании для реализации неотложных мероприятий, направленных на оздоровление водных ресурсов, создать бассейновые фонды, которые будут формироваться за счет платежей за использование водных ресурсов, которые предусмотрены ст. 30 и ст. 32 Вод-

ного кодекса Украины, а также платежей за загрязнение водных ресурсов и нарушение водного законодательства. А содержание водных объектов, земель водного фонда и эксплуатация гидросооружений должны осуществляться за счет заинтересованных водопользователей, то есть базироваться на широко распространенных в западноевропейских странах принципе «вода оплачивает воду».

Подводя итог вышеизложенного можно утверждать, что решение проблемы сбережения, возобновления и улучшение качества водных ресурсов – задача сверхактуальная, а сохранение чистоты водоемов – один из наиболее важных аспектов охраны окружающей среды. Научная значимость исследуемого вопроса – в том, что рациональное водопользование приобретает первоочередное значение и является одним из наиболее важных вопросов для обеспечения экологической и социальной безопасности, стабильного развития экономики области.

Список литературы: 1. Бабаев М.В., Лагутин М.Ф., Удалов И.В. Исследования качества хозяйственных вод водозаборов Харьковской области // Экология и здоровье человека. Охрана водного и воздушного бассейнов. Утилизация отходов: Сб. науч. трудов XII международной научн. технич. конф.: в 3-х томах. – Харьков, 2004. – С. 88-93. 2. Кожин И.В., Добровольский Р.Г. Устранение потерь воды при эксплуатации систем водоснабжения: 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Стройиздат, 1988. – 348 с. 3. Петросов В.А. Водоснабжение Харькова. – Харьков: Картель, 1998. – 40 с. 4. Водне господарство в Україні // За ред. А.В. Яцика, В.М. Хорева. – К.: Генеза, 2000. – 456 с. 5. Сташук В.А. Екологічно-економічні основи басейнового управління водними ресурсами. – Дніпропетровськ: ВАТ „Зоря”, 2006. – 480 с. 6. Шестакова О.А., Ткачев В.А. Актуальные проблемы и пути решения рационального использования водных ресурсов // Вода – источник жизни на Земле: Всеукр. молод. научн. конф., Луганск, 25 января 2008 г. – Луганск: ВНУ им. Даля, 2008. – С. 190-193. 7. Сіверський Донець: Водний та екологічний атлас / Під. ред. А.В. Грищенко, О.Г. Васенко – Харків: Райдер, 2006. – 188 с.

Поступила в редколлегию 11.04.08

В.Н. НАЗАРОВ, канд. техн. наук, **Я.С. МАРЧЕНКО**, канд. техн. наук,
С.В. ТАРАН, НТУ «ХПИ»

СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗОНОВ 9-ГИДРОКСИ-9-ФЛУОРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

У статті наведена схема синтезу гидразида 9-гидрокси-9-флуоренкарбонической кислоты из коксохимического 9,10-фенантренина. Показано використання даного гидразида в реакціях з оксальдегидами ароматичного ряду. Описано умови синтезу й очищення кінцевих продуктів, які становлять інтерес для вивчення окремих видів біологічної активності.

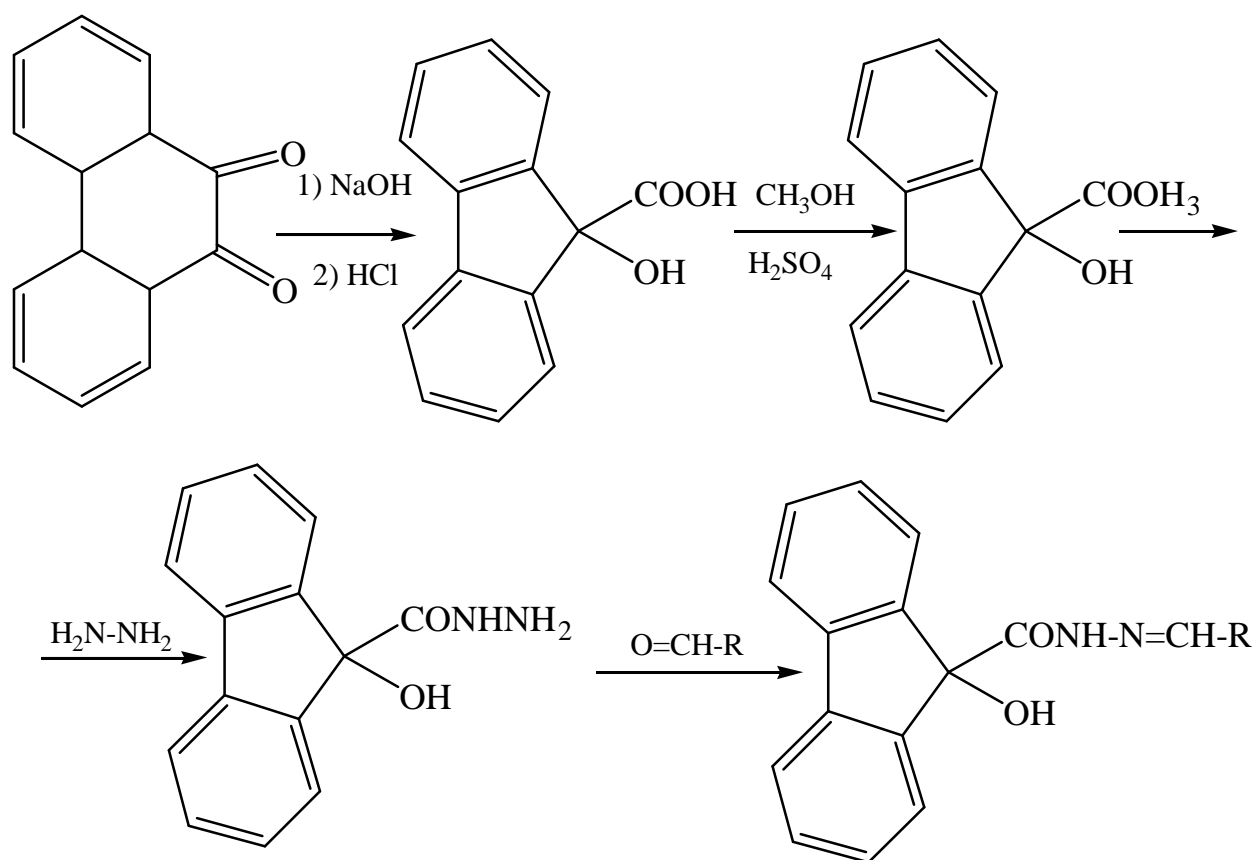
In the article the chart of synthesis of gidrazid of 9-gidroksi-9-fluorencarbon acid from kokechemical 9,10 – fenantrenkhinon is resulted. The use of this gidrazid in reactions with oksialdehyde of aromatic row is shown. The terms of synthesis and cleaning of the finished goods which make intnres for the study of separate types of biological activity are described.

Известно, что некоторые сложные эфиры 9-гидрокси-9-флуоренкарбонической кислоты успешно используют в настоящее время в сельском хозяйстве в качестве гербицидов. В частности, кристаллы бутилового эфира 9-гидрокси-9-флуоренкарбонической кислоты под названием «флуренил» применяют для борьбы с некоторыми видами сорных растений [1, 2]. Амиды 9-гидрокси-9-флуоренкарбонической кислоты используют в качестве исходного сырья для синтеза азотсодержащих гетероциклических соединений ряда флуорена. Другие производные этой кислоты еще мало исследованы и представляют определенный интерес для всестороннего изучения, и в первую очередь для выявления соединений, обладающих биологической активностью.

Целью данной работы был синтез гидразида 9-гидрокси-9-флуоренкарбонической кислоты и использование его в реакциях с альдегидами ароматического ряда. Продукты реакции конденсации гидразида с салициловым альдегидом и другими оксальдегидами представляли собой целевые соединения, которые и были направлены на изучение отдельных видов биологической активности.

В качестве исходного сырья был выбран 9,10-фенантренин коксохимического производства. Схема получения указанных соединений путем проведения четырехстадийного синтеза представлена ниже.

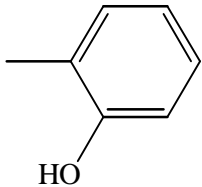
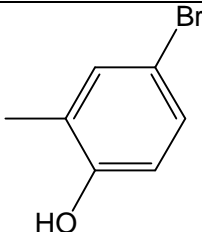
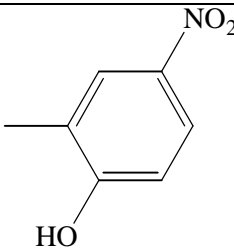
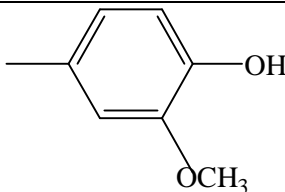
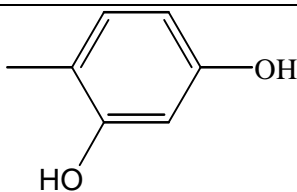
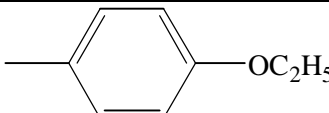
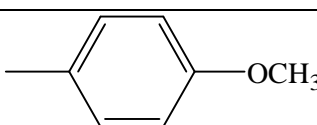
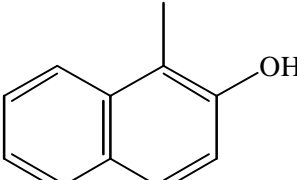
Первая и вторая стадии данного многостадийного синтеза, а именно получение из 9,10-фенантренина самой 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновой кислоты, а также ее метилового эфира известно и описано в литературе [3, 4]. По приведенным в этих источниках методикам был выполнен синтез указанных соединений. Синтез гидразида 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновой кислоты на третьей стадии был проведен по нашей методике, основанный на известной реакции сложных эфиров с гидразингидратом. Условия реакции на заключительной стадии подбирались с целью получения чистых продуктов с максимально возможным выходом.



Опыты показали, что лучшим растворителем для получения целевых гидразонов является изопропиловый спирт, обладающий достаточно высокой растворяющей способностью по отношению к исходному гидразиду при нагревании и низкой растворимостью полученных продуктов реакции при комнатной температуре. Это позволило получать замещенные гидразоны с высоким выходом, на уровне 80 % и более. Очистку полученных соединений проводили путем многократной перекристаллизации из предварительно подобранных растворителей. Условия получения целевых соединений на заключительной стадии и основные результаты приведены в таблице.

Таблица

Результаты синтеза замещенных гидразонов 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновой
кислоты

№ п/п	Структура радикала в гидразоне (R)	Растворитель для перекристаллизации	Выход на четвертой стадии, %	Температура плавления, °С
1		толуол	81,9	221-223
2		толуол	86,1	250-251
3		диоксан	88,3	257-259
4		толуол	82,4	200-201
5		диоксан	85,6	289-291
6		пропанол-2	79,1	221-223
7		пропанол-2	78,2	209-210
8		диоксан	87,6	270-271

Выводы:

Выбраны схема и условия четырехстадийного синтеза в лаборатории замещенных гидразонов 9-гидрокси-9-флуоренкарбоновой кислоты из коксохимического 9,10-фенантренина. Получено 8 новых неописанных в литературе гидразонов, представляющих интерес для глубокого изучения их биологической активности. Охарактеризованы физические свойства всех вновь синтезированных соединений. Структура их доказана на основании анализа ПМР-спектров.

Список литературы: 1. Мельников Н.Н, Баскаков Ю.А. Химия гербицидов и регуляторов роста растений. – М.: Наука, 1962. – 542 с. 2. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Наука, 1987. – 488 с. 3. Хиккинботтом В. Реакции органических соединений. М.: Наука, 1939. – 362 с. 4. Общий практикум по органической химии. М.: Наука, 1965. – 764 с.

Поступила в редколлегию 21.01.08

УДК 666.762.15-492.2

Р.Н. ШЕВЦОВ, канд.тех.наук, ОАО «Великоанадольский огнеупорный комбинат», Донецкая обл., **Ю.Ю. ТРЕТЬЯКОВА**, аспирант,
Л.Д. ПИЛИПЧАТИН, канд. техн. наук, Национальная металлургическая академия Украины, г. Днепропетровск

АНДАЛУЗИТ, КАК ДОБАВКА В БЕЗУСАДОЧНЫЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ НАБИВНЫЕ МАССЫ

Стаття присвячена визначенню оптимального складу визокглиноземистої набивної маси. Приведені характеристики андалузіта, як домішки у неформовані вогнетриви. Описані процеси утворення муліта, що протікають у визокглиноземистих масах.

Article is devoted to definition of optimum structure mulite-corrundum stuffed weight. Characteristics andalusite, as additives in unshaped refractories are resulted. Processes of formation mulite, proceeding in mulite-corrundum refractories are described.

В последнее время все большее распространение получают новые технологии внепечной обработки стали (легирование, вакуумирование, рафини-

рование, введение различных добавок) с целью повышения ее качества. Внедрение этих процессов неразрывно связано с применением более стойких огнеупорных материалов, позволяющих продлить срок эксплуатации агрегата. На данном этапе широко используются набивные футеровки для сталеразливочных ковшей, в частности, муллитокорундового состава. Однако, для осуществления механизированного изготовления футеровки, необходимым компонентом массы является глина, которая придает ей хорошие формовочные свойства. В тоже время, использование глинистого компонента приводит к повышенным усадочным явлениям массы, вследствие чего в футеровке появляются трещины, что снижает ее стойкость, в целом, и приводит к преждевременному выводу ее из строя. Особенно это сказывается при сливе металла в ковш с температурой до 1700° С.

Целью данных исследований являлось получение безусадочных набивных масс для футеровки сталеразливочных ковшей, что позволит повысить ее стойкость.

Для обеспечения объемопостоянства предлагается ввести в состав массы добавку в виде андалузита. Из литературы [1] известно, что огнеупоры, содержащие андалузит, имеют следующие положительные свойства:

1. Постоянство объема, связанное с процессом муллитизации, проходящего во время службы при высоких температурах с небольшим увеличением объема;
2. Высокая температура деформации под нагрузкой, что вызвано низким содержанием и высокой вязкостью жидкой фазы и большой жесткостью муллитизированной микроструктуры;
3. Высокая устойчивость к термоударам, обусловленная типичной каркасной микроструктурой;
4. Высокая устойчивость к химическому воздействию и проникновению через огнеупор расплавленных шлака и металла, что объясняется высокой вязкостью кварцевого стекла, образующегося в огнеупорах с андалузитом.

При проведении исследований в качестве базового состава принималась масса, состоящая из 90 % муллитокорундового шамота фракции 3 – 0 мм и 10 % глины марки ДН-2 фракции 2 – 0 мм.

Также исследованы массы, в состав которых вводили 5; 7,5 и 10 % андалузита. Термообработку образцов проводили при температурах 1000, 1500 и 1680 °С. На образцах после термообработки определяли следующие свойства: кажущуюся плотность и открытую пористость (ГОСТ 2409-85), предел

прочности при сжатии (ГОСТ 4071-80) и объемную усадку / рост.

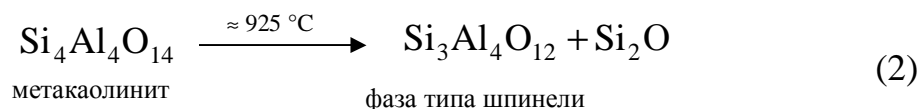
Результаты зависимости свойств от количества вводимой добавки и температуры термообработки приведены в таблице.

Таблица

Результаты исследований

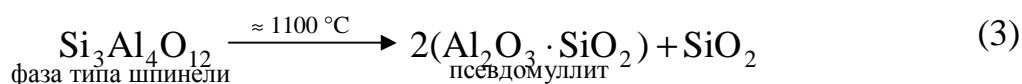
№ массы	Открытая пористость ($\Pi_{\text{отк}}$), %			Предел прочности при сжатии ($\sigma_{\text{сж}}$), МПа		$(\Delta V_{\text{об}})$, %	
	1000 °C	1500 °C	1680 °C	1000 °C	1500 °C	1000 °C	1500 °C
1	22,3	24,2	17,8	24	14	- 1,1	+ 4,3
2	22,5	25,6	20,1	22	13	- 1,1	+ 6,0
3	22,8	26,8	20,9	22	13	- 1,25	+ 7,2
4	23,2	27,2	22,1	21	13	- 1,4	+ 7,9

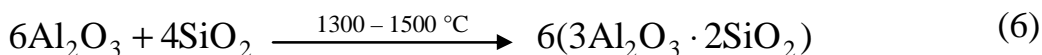
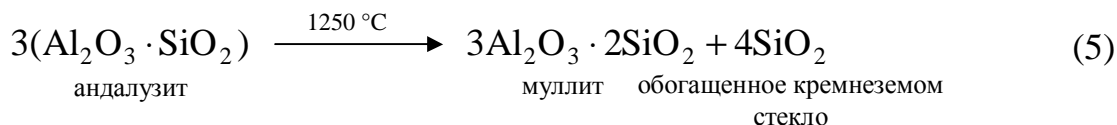
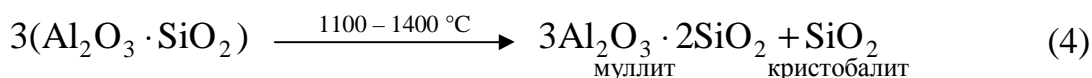
После термообработки при 1000 °C во всех образцах происходит усадка (см.таблицу), связанная с прохождением реакций дегидратации физически и химически связанной воды, началом плавления легкоплавких примесей из сырья. Также в глинистой связке проходят реакции, описуемые следующим образом:



Образцы с добавкой андалузита незначительно отличаются по свойствам от базового состава, с повышением содержания андалузита до 10 % открытая пористость повышается на 4 %, прочностные характеристики при этом понижаются до 21 МПа. Объемная усадка образцов прямопропорционально зависит от содержания добавки в них.

В интервале температур 1000 – 1500 °C происходит большинство химических процессов, связанных с образованием муллита и спеканием масс. Схематично все реакции можно представить так:





Реакции 3 и 4 относятся к реакциям муллитизации глинистой связки. Реакция 4 происходит в два этапа: сначала быстро возрастает содержание муллита до температуры 1250 °С, а затем происходит медленное увеличение его количества. На первом этапе образуется муллит с несовершенной кристаллической решеткой, на втором – происходит ее усовершенствование [2, 3].

Реакция 5 – муллитизация добавки андалузита начинается при 1250 °С, с повышением температуры она медленно и устойчиво продолжается, а заканчивается при 1450 °С [1]. Дальнейшее повышение температуры при прохождении реакций 4 и 5 приводит к увеличению кристаллов муллита.

Процесс муллитизации (см. реакции 3 – 5) в значительной степени зависит от температуры термообработки. При температурах до 1350 °С муллитизация протекает медленно, влияние размера зерен существенно. При высокой температуре муллитизация происходит очень быстро даже при присутствии крупных зерен. В массах с добавкой процесс муллитизации происходит более интенсивно за счет прохождения реакции 5, причем интенсивность увеличивается с повышением количества вводимого андалузита.

Реакция образования вторичного муллита (реакция 6) сопровождается некоторым увеличением объема и в данном интервале температур проходит не до конца. Прохождение вышеперечисленных реакций приводит к увеличению объема образцов (см. табл.), что способствует некоторому разрыхлению их структуры, вследствие чего понижаются прочностные свойства ($\sigma_{\text{сж}} = 13 - 14$ МПа) и кажущаяся плотность (рис. 1) образцов.

По мере возрастания содержания андалузита, объемный рост образцов также возрастает, что свидетельствует о более интенсивном процессе муллитизации в данных массах.

Высокотемпературная обработка образцов в интервале температур 1500 – 1680 °С приводит к тому, что в массах протекает процесс спекания,

сопровождающийся усадочными явлениями и уменьшением объемного роста (рис. 2), повышением прочности (рис. 3) и кажущейся плотности (рис. 1) образцов.

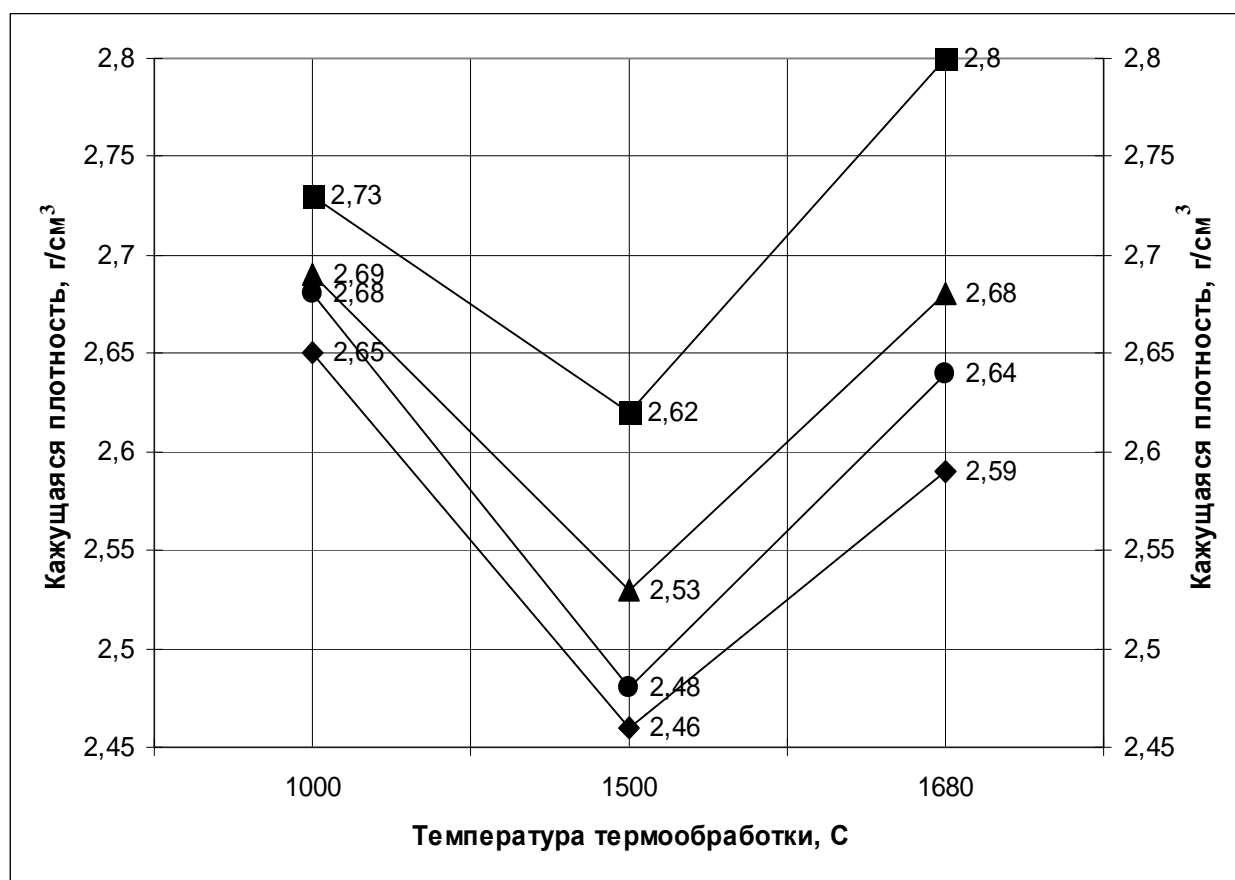


Рис. 1. Зависимость кажущейся плотности образцов от количества вводимого андалузита и температуры термообработки:

- – базовый состав массы; ▲ – масса с 5% андалузита;
- – масса с 7,5% андалузита; ◆ – масса с 10% андалузита.

Массы, содержащие большее количество добавки спекаются менее интенсивно, чем массы без добавки и с содержанием 5 % андалузита. Поэтому массы с добавкой 7,5 и 10 % андалузита растут в объеме на 0,4 и 0,9 % соответственно.

После обжига при 1680°C были отобраны образцы из масс 1 и 3 и на них были проведены петрографические исследования. Микроструктура образцов (рис. 4 и 5) исследована с использованием микроскопов Nu – 2Е (полированных шлифов) и МИН – 8 (иммерсионных препаратов). Образцы имеют светлую, буровато-желтую окраску, прочные. Во всех образцах в процессе термообработки при 1680 °C за счет взаимодействия исходных компонентов в связующей массе происходит образование муллита и стеклофазы.

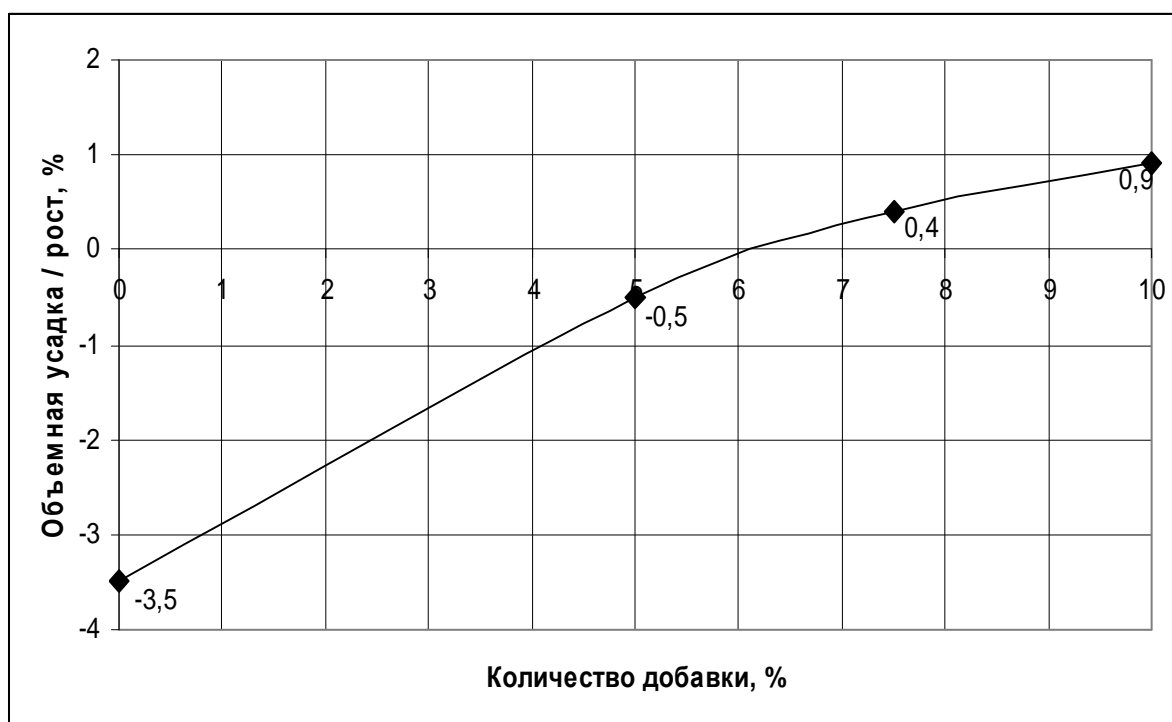


Рис. 2. Зависимость объемной усадки от количества вводимой добавки после термообработки образцов при 1680°

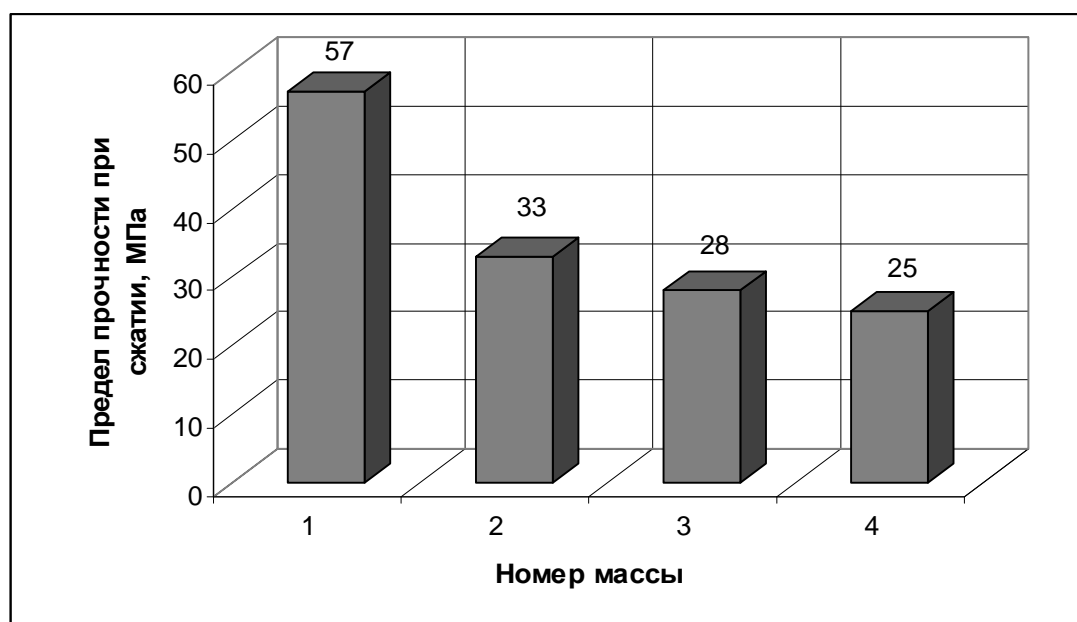


Рис. 3. Зависимость предела прочности на сжатие образцов от количества вводимого андалузита после обжига при 1680 °С

В образце из массы 1 (рис. 4) происходит взаимодействие компонентов глины с тонкой фракцией заполнителя, в результате этого в связующей массе образуется расплав, остывая из него кристаллизуется муллит и образуется небольшое количество остаточной стеклофазы. Вследствие чего происходит

уплотнение и спекание массы. В участках заполнителя происходит рекристаллизация корунда. По краям заполнителя кое-где наблюдается образование вторичного муллита.

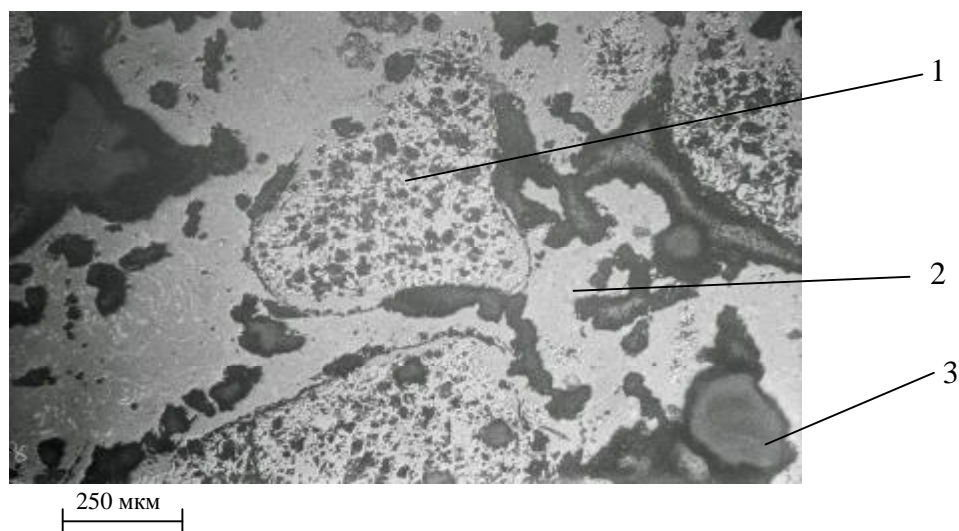


Рис. 4. Общая микроструктура:

- 1 – участки корундомуллитового заполнителя; 2 – связка (муллит + стеклофаза);
3 – поры, трещины.

В образце из массы 3 (рис. 5) происходят аналогичные процессы. Количество связующей массы несколько выше, чем в массе 1. Так как масса содержит андалузит и спекание происходит при более высокой температуре, она характеризуется некоторым увеличением объема (до + 0,5 %), что возможно привело к образованию немного большего количества трещин и пор. Количество SiO_2 в связующей массе увеличивается на 1 – 3 %, хотя можно прогнозировать, что стеклофаза будет содержать меньшее количество плавней, будет более кислой и соответственно более вязкой, что подтверждает данные из литературы [1].

В связующей массе обоих образцов присутствуют иголки размером 4 – 8 мкм из рутила и титалита, также обнаруживаются микровключения шпинелидов размером 4 – 15 мкм.

Следует отметить, что кристаллы муллита отличаются по форме в массе 1 и 3. В массе 1 преобладают кристаллы муллита удлиненнопризматической и таблитчатой формы, между кристаллами присутствуют пленки стеклофазы, тогда как в массе 3 – короткопризматический и изометричный муллит, цементируемый пленками стеклофазы.

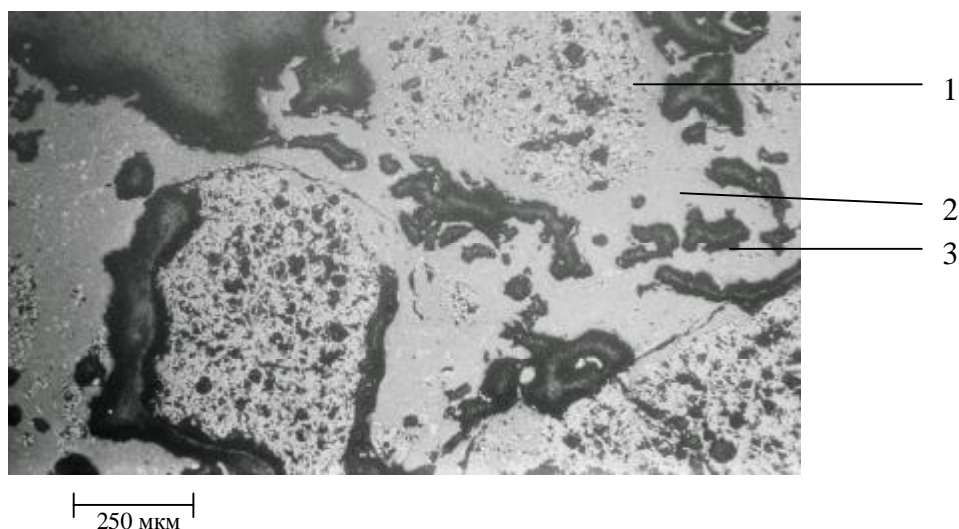


Рис. 5. Общая микроструктура:

1 – заполнитель; 2 – связка; 3 – поры, трещины.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать вывод о том, что введение в высокоглиноземистые массы, содержащие в качестве связки глинистый компонент, не будут проявлять усадочных явлений при введении андалузита в количестве 7 – 10 %. Отсутствие усадки массы во время службы позволит повысить стойкость футеровки ковша.

Список литературы: 1. П. Хуберт. Преимущества использования андалузита в обожженных и безобжиговых огнеупорах. // Новые огнеупоры. – 2004. – № 4. – С. 130 – 136. 2. Е.С. Абрахимова, Б.З. Абрахимов. К вопросу о муллите. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2006. – № 3. – С. 40 – 47. 3. П.П. Будников, О.П. Мчедлов-Петросян. К термодинамике изменений каолинита при нагревании. // ДАН СССР. – 1960. – № 12. – С. 349 – 356.

Поступила в редколлегию 22.11.07.

В.Г. САЛЬНИК, канд. техн. наук,

ЗАТ "Славутський комбінат "Будфарфор"

В.А. СВИДЕРСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ України "КПІ"

Л.П. ЧЕРНЯК, докт. техн. наук, корпорація "Укрнерудпром"

ВДОСКОНАЛЕННЯ СКЛАДУ ШЛІКЕРНИХ МАС ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ

Наведено результати досліджень властивостей поверхні і гідрофільності глинистих компонентів мас для виготовлення санітарної кераміки і показано необхідність урахування цих параметрів як факторів впливу на процеси коагуляційного структуроутворення і технології литва виробів.

The paper gives results of investigation of surface and hydrophilic properties of clay components of the materials used to manufacture sanitaryware ceramics, and shows the necessity to allow for these parameters as factors affecting the processes of formation of the coagulation structure of slip and casting technologies.

Вступ. Впровадження технології виготовлення санітарної кераміки з фарфоро-вих мас (водопоглинання $\leq 0,5$ мас. %) замість фаянсових (водопоглинання ≤ 12 мас.%) і напівфарфорових (водопоглинання ≤ 5 мас. %) стало важливим фактором підвищення властивостей і конкурентоспроможності вітчизняних виробів [1, 2].

В Україні виробництво санітарної кераміки з фарфорових мас вперше було впроваджено на Славутському комбінаті „Будфарфор” [3], де згідно типової технологічної інструкції використовувались маси з вмістом, мас. %: глина веселовська 8 – 16 і новорайська 4 – 12, каоліни глуховецький мокрого збагачення 6 – 18 і сухого збагачення 2 – 5, просянський мокрого збагачення 4 – 16, новоселицький 5 – 9, кварцовий пісок 19 – 23, пегматит кондопозький 19 – 22, зламки фарфорові 9 – 13.

Глина, каолін і польовошпатовий матеріал вважаються класичними складниками фарфорових мас, що, перш за все, забезпечують необхідну ступень спікання і формування кристалізаційної структури типу муліт – кварц – склофаза, що визначає фізико-технічні властивості виробів. Згідно з цим на основі хімічного складу сировинних компонентів проводять розрахунки складу керамічної маси.

Проте використання в виробництві санітарної кераміки метода формування виробів литвом в пористі форми потребує урахування при визначенні складу маси значного числа властивостей сировинних компонентів, що впливають на процеси структуроутворення і технології [4].

Відомо, що властивості поверхні та гідрофільність глин і каолінів [5, 6] є суттєвими факторами впливу на структурно-механічні, реологічні та технологічні властивості їх водних систем. Проте ці фактори мало враховуються при практичному визначенні раціональних складів шлікерних мас для литва санітарної кераміки.

Характеристика дослідної сировини. Основними об'єктами дослідження в цій роботі стали проби глин і каолінів родовищ України та маси з їх застосуванням для виготовлення санітарної кераміки.

Прийняті для дослідження глини і каоліни за своїм складом мають спільні ознаки і суттєві відмінності.

Згідно класифікації ДСТУ Б В.2.7-60-97 по хімічному складу глини Ново-Райського, Веселовського (Андрійовського) родовищ Донбасу та Полозького родовища Запорізької області за вмістом Al_2O_3 відносяться до групи основних. При цьому Веско-гранітик містить дещо менше Al_2O_3 28,3 мас. % проти 30,8 – 31,4 мас. % для ДН-0 і ПЛГ-1.

Полозька глина ПЛГ-1 відрізняється відносно найменшим вмістом лужних (1,14 мас.%) і лужноземельних оксидів (1,40 мас.%).

За мінералогічним складом (рис. 1) глини Веселовського (Андрійовського) і Ново-Райського родовищ належать до гідролюдисто-каолінітових, а глина полозька глина ПЛГ-1 – до каолінітових.

Збагачений каолін типу КС-1 Глуховецького родовища відрізняється від такого ж Просянського родовища суттєво меншим вмістом Fe_2O_3 , лужноземельних оксидів. $CaO + MgO$ (0,53 проти 2,18 мас. %) і SiO_2 та SO_3 .

Незбагачені лужні каоліни типів КССК і Е2013 відрізняються від збагачених значно більшим вмістом $K_2O + Na_2O$ (4,04 – 5,70 проти 1,12 – 1,18 мас. %) і SiO_2 , значно меншим вмістом Al_2O_3 та втрат при прожарюванні.

Мінералогічний склад незбагаченого каоліну Е2013 (рис. 2) є аналогічним каоліну КССК, проте кількісне співвідношення породоутворюючих мінералів суттєво різниться. Каолін Е2013 характеризується відносно меншим вмістом каолініту при більшій концентрації кварцу і польового шпату.

При цьому співвідношення інтенсивностей аналітичних максимумів каолініту (3,58 А), кварцу (3,35 А) і мікрокліну (3,24 А) і відповідно їх кількісне співвідношення становить 0,4 : 1 : 1,5 проти відповідно 1 : 1 : 0,5 для КССК.

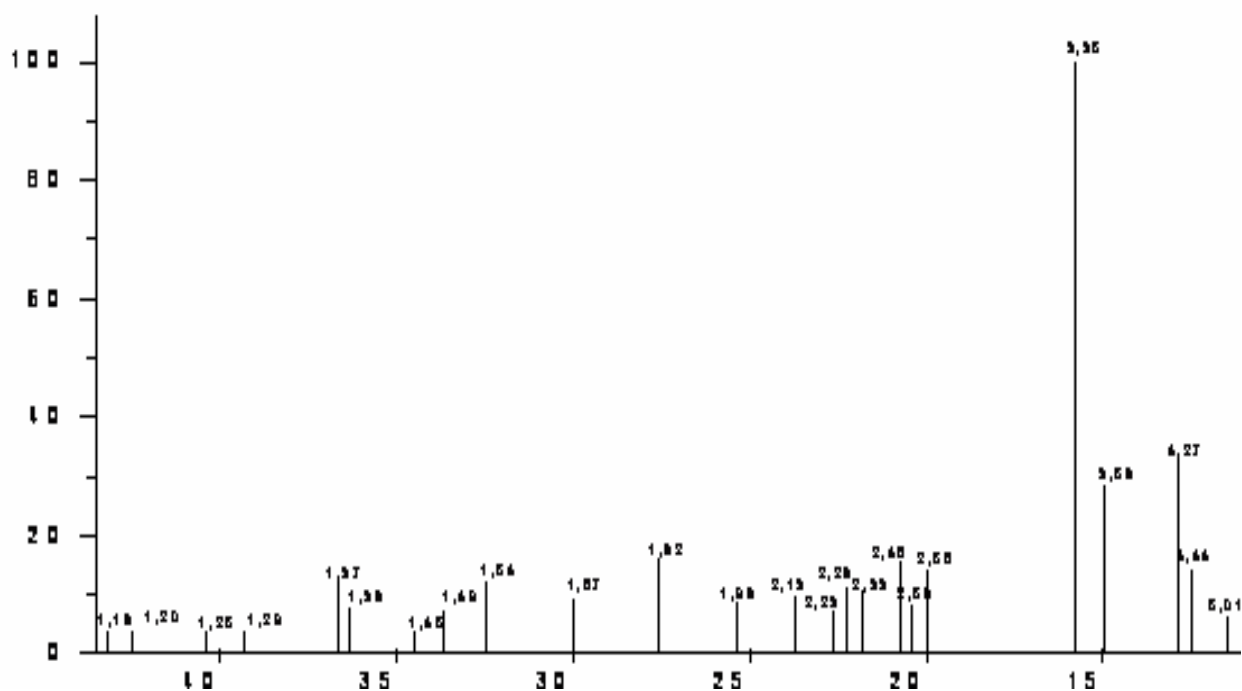


Рис. 1. Штрих-діаграма глини Веско-гранітик

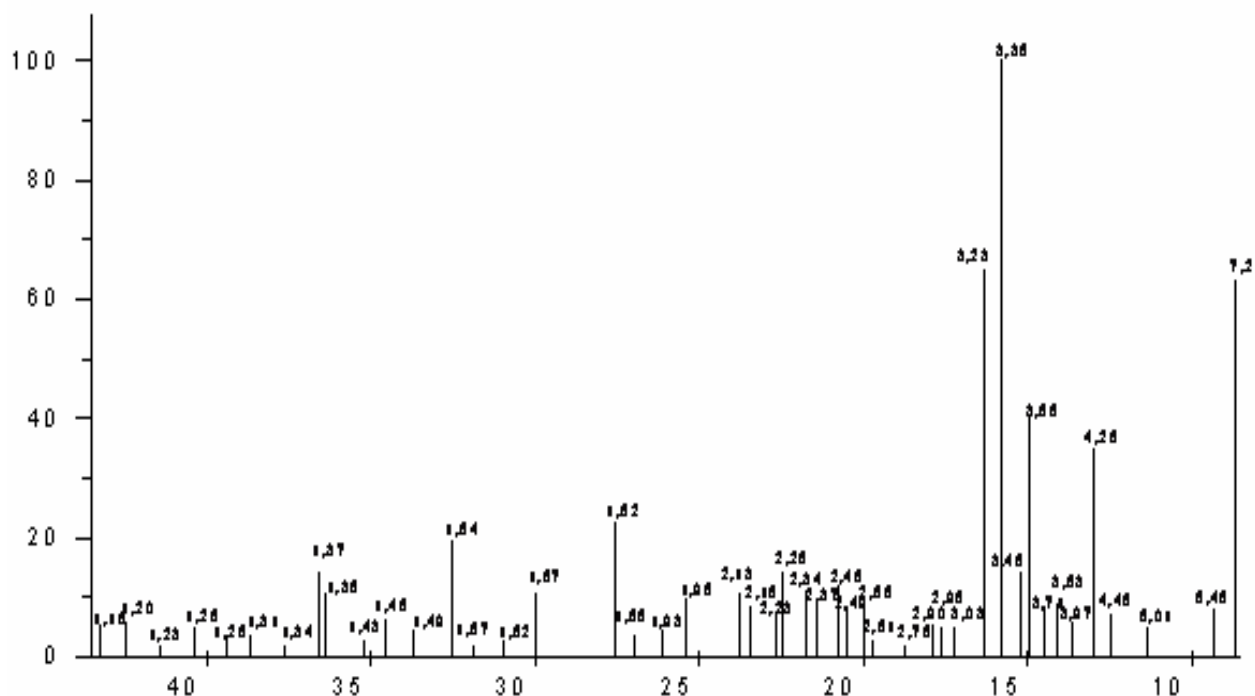


Рис. 2. Штрих-діаграма каоліну Е 2013

Аналіз дисперсності показав, що за вмістом найбільш тонкодисперсних

частинок – менш 0,001 мм та менш 0,01 мм досліджені проби глинистої сировини утворюють ряди:

Глина Веско-гранітик < ДН-0 < полозька ПЛГ-1.

Каолін збагачений глуховецький КС-1 < просянський КС-1.

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 < глуховецький КССК < обознівський К0-1.

Властивості поверхні і гідрофільність дослідної сировини. Отримані нами результати експериментів свідчать (табл. 1), що за показниками коефіцієнту ліофільності [8, 9], досліджені проби сировини утворюють певні ряди гідрофільності:

Глина Веско-Гранітик < ДН-0 < полозька ПЛГ-1

Каолін збагачений глуховецький КС-1 < просянський КС-1

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 < обознівський К0-1 < глуховецький КССК.

Таблиця 1

Властивості поверхні глинистих компонентів

Назва проби	Змочування при натіканні		Коефіцієнт ліофільності	Ефективна питома поверхня, м ² /г		Питома поверхня, м ² /г
	вода	бензол		вода	бензол	
Глина Веско-ранітик	0,053	0,276	0,193	52,39	14,68	0,72
ново-райська ДН-0	0,029	0,091	0,316	46,24	14,41	1,93
полозька ПЛГ-1	0,070	0,133	0,529	51,11	25,62	1,26
Каолін збагачений						
глуховецький КС-1	0,024	0,194	0,123	35,97	16,99	1,40
просянський КС-1	0,058	0,236	0,247	49,64	18,70	1,29
Каолін незбагачений	0,039	0,170	0,228	44,58	34,74	1,75
обознівський К0-1						
глуховецький КССК	0,061	0,145	0,418	19,86	14,30	0,75
катеринівський 2013	0,022	0,141	0,153	17,99	14,60	0,52

Відомо [10], що фільтруючі властивості шлікера зростають із зменшенням питомої поверхні сировинних компонентів. Отримані дані дають можливість розташувати дослідні компоненти за фільтруючими властивостями:

Глина Веско-Гранітик > полозька ПЛГ-1 > ДН-0

Каолін збагачений просянський КС-1 > глуховецький КС-1

Каолін незбагачений катеринівський Е2013 > глуховецький КССК > обознівський К0-1

Коагуляційна структура дослідних шлікерних мас.

Викладені результати досліджень хіміко-мінералогічного складу, властивостей поверхні та гідрофільності глинистих компонентів стали основою корегування складів мас для литва санітарної кераміки (табл. 2). При цьому в масі МЗЦ₂ у порівнянні з МЗЦ₁ і в масі ВЦ 5₂ у порівнянні з ВЦ 5 послідовно збільшували вміст глини і каоліну з відносно меншою гідрофільністю і меншою часткою тонкодисперсних фракцій.

Таблиця 2

Склади дослідних мас

Сировинні компоненти	Вміст компонентів, мас. %			
	МЗЦ	МЗЦ ₂	ВЦ 5	ВЦ 5 ₂
Глина Веско-Гранітик	2,98	16,0	13,6	25,8
ДН-0	13,05	-	12,2	-
полозька ПЛГ-1	9,44	9,44	-	-
Каолін збагачений				
глуховецький КС-1	5,2	5,2	6,0	12,0
прослянський КС-1	5,2	5,2	6,0	-
Каолін незбагачений				
обознівський К0-1	8,0	8,0	8,0	8,0
глуховецький КССК	16,0	-	15,0	-
катеринівський Е2013	14,0	30,0	15,0	30,0
Польовошпатова сировина				
Чалм озеро КПШМ 0,2-2	-	-	8,6	8,6
житомирська «горний» ПТ	-	-	4,5	4,5
граносієнітні відсів	13,13	13,13		
бій фарфоровий	13,0	13,0	11,1	11,1

Дослідження деформаційних процесів шлікерних мас [11, 12] виявило (табл. 3 и табл. 4), що за характером розвитку деформацій швидкої еластичної ϵ_0' , повільної еластичної ϵ_2' та пластичної $\epsilon_1'\tau$ вони відносяться до 3-го структурно-механічного типу, коли $\epsilon_0' > \epsilon_1'\tau > \epsilon_2'$. Проте існує певна різниця в кількісних значеннях та співвідношенні вказаних різновидів деформації.

Так шлікерна маса МЗЦ₂ відрізняється від МЗЦ₁ меншим розвитком ϵ_0' і

більшим ε_2' , $\varepsilon_1'\tau$, що становлять $7,14 \cdot 10^8$, $1,75 \cdot 10^8$, $5,49 \cdot 10^8$ проти відповідно $7,97 \cdot 10^8$, $0,82 \cdot 10^8$, $4,82 \cdot 10^8$.

Шлікерна маса ВЦ 5₂ відрізняється від ВЦ 5 більшим розвитком ε_0' , $\varepsilon_1'\tau$ і меншим ε_2' , що становлять $8,70 \cdot 10^8$, $5,99 \cdot 10^8$, $1,32 \cdot 10^8$ проти відповідно $6,10 \cdot 10^8$, $5,52 \cdot 10^8$, $2,47 \cdot 10^8$.

Отже в масі МЗЦ₂ у порівнянні з МЗЦ при збільшенні концентрації глини Веско-гранітик замість ДН-0 і каоліну катеринівського Е 2013 замість КССК зменшується кількість найбільш міцних контактів частинок типу кут-кут, кут – ребро, ребро – ребро та збільшується кількість контактів типу плоскість – кут, плоскість – ребро, плоскість – плоскість. Збільшення пластичної деформації вказує на підвищення плинності лікеру.

Таблиця 3

Структурно-механічні характеристики шлікерних мас

Назва проби	модуль швидкої еластичної деформації $E_1 \cdot 10^{-4}$, Па	модуль повільної еластичної деформації $E_2 \cdot 10^{-4}$, Па	умовна статична межа плинності P_{k1} , Па	найбільша пластична в'язкість $\eta_1 \cdot 10^{-2}$, Па·с	еластичність, λ	статична пластичність $\frac{P_{k1}}{c} \cdot 10^2 \eta_1$, с ⁻¹	період істинної релаксації θ_1 , с	умовний модуль деформації $E_e \cdot 10^{-3}$, ерг/см ³
МЗЦ	2,51	24,4	11,87	41,5	0,09	0,29	1830,8	1,47
МЗЦ ₂	2,80	11,4	12,18	36,4	0,20	0,33	1616,3	1,39
ВЦ 5	3,28	8,11	8,16	36,2	0,29	0,23	1552,6	1,42
ВЦ 5 ₂	2,30	15,20	16,12	33,4	0,13	0,48	1671,9	1,25

В масі ВЦ 5₂ у порівнянні з ВЦ 5 при збільшенні концентрації глини Веско-гранітик замість ДН-0 і ПЛГ-1, каоліну Е 2013 замість КССК збільшується кількість найбільш міцних контактів частинок типу кут – кут, кут – ребро, ребро – ребро та зменшується кількість контактів типу плоскість – кут, плоскість – ребро, плоскість – плоскість. Збільшення пластичної деформації також вказує на підвищення плинності лікеру.

Незалежно від вказаних відмінностей у кількісному співвідношенні швидкої та повільної еластичної деформації лікерні маси МЗЦ₂ і ВЦ 5₂ характеризуються меншим від мас МЗЦ і ВЦ 5 умовним модулем деформації E_e , що відображує ступінь сил молекулярної взаємодії і енергії зв'язку частинок дисперсної фази.

Структурно-механічними факторами зменшення стійкості глинистих суспензій є зменшення найбільшої пластичної в'язкості η_1 , періоду істинної релаксації θ_1 та збільшення статичної пластичності. Згідно з цим за кінетичною стійкістю лікерних мас визначається, що МЗЦ₂ < МЗЦ і ВЦ 5₂ < ВЦ 5.

Аналіз реологічних властивостей показує зменшення в'язкості η_m^x і підтверджує зростання плинності у випадку мас МЗЦ₂ і ВЦ 5₂.

Таблиця 4

Реологічні властивості дослідних лікерних мас

Назва проби	Умовна динамічна межа плинності P_{k2} , Па	Найменша пластична в'язкість $\eta_m^x \cdot 10^{-2}$, Па·с	Динамічна пластичність $\Psi \cdot 10^4$, с ⁻¹	Плинність $1/\eta_m^x \cdot 10^2$
МЗЦ	417,7	0,24	17,40	4,17
МЗЦ ₂	407,8	0,19	21,46	5,26
ВЦ 5	277,2	0,34	8,15	2,94
ВЦ 5 ₂	438,6	0,29	15,12	3,45

Проведені тестування показали кореляцію вказаних вище параметрів коагуляційного структуроутворення і технології литва виробів, при цьому підвищення фільтраційних властивостей лікерних мас МЗЦ₂ і ВЦ 5₂ з рівною вологістю підтверджує зменшення плинності на гіпсовій дошці і збільшення маси відливки за одиницю часу (в 1,1 – 1,2 раза через 10 хв.).

Висновки:

1. Необхідними умовами визначення складів мас для виготовлення санітарної кераміки є досягнення певних параметрів коагуляційного структуроутворення при формуванні методом литва і кристалізаційного структуроутворення фарфору при випалі виробів.

2. Хіміко-мінералогічний склад маси є вагомим фактором структуроутворення будівельного фарфору, при цьому параметри коагуляційної структури шлікеру суттєво залежать від дисперсності, властивостей поверхні і гідрофільності сировинних компонентів.

3. Відповідна заміна глини і каоліну на близькі за хімічним складом, але більш грубодисперсні і менш гідрофільні – сприяє зменшенню кінетичної стійкості і підвищенню фільтраційних властивостей шлікерних мас, що має особливе значення при застосуванні технології литва під тиском.

Список літератури: 1. Бледных В.Н., Бутылева Е.С., Ширинских В.Д. Опыт производства санитарно-строительных изделий из фарфоровых масс. – М.: ВНИИЭСМ, 1974. – 27 с. 2. Белостоцкая Н.С., Шейнин Е.И. Современное оборудование и технология производства санитарных керамических изделий. – М.: ВНИИЭСМ, 1978. – 50 с. 3. Гаврилова И.А., Белякова Е.С. Совершенствование технологии производства и внедрение КСУКП на Славутском заводе «Стройфарфор» // ВНИИ-ЭСМ. Сер. Керамическая промышленность. – 1978. – Вып.10. – С. 3 – 6. 4. Сальник В.Г., Свидерський В.А., Черняк Л.П. Особливості формування структури і технологія виробництва санітарної будівельної кераміки // Вісник НТУ “Харківський політехнічний інститут”. – Харків: НТУ “ХПІ”. – 2006. – № 13 – С. 120 – 123. 5. Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н., Тарасевич Ю.И., Ничипоренко С.П. Лиофильность и физико-химическая механика дисперсий глинистых минералов // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 3 – 13. 6. Куковский Е.Г. Роль поверхности глинистых минералов во взаимодействии с дисперсионной средой // Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. – К.: Наукова думка. – 1968. – С. 14 – 19. 7. Пащенко А.А., Крупа А.А., Свидерский В.А. К вопросу определения гидрофобности пористых дисперсных материалов // Докл. АН УССР. – Сер. Б. – 1974. – № 10. – С. 913 – 916. 8. Гидрофобный вспученный перлит / А.А. Пащенко, М.Г. Воронков, А.А. Крупа, В.А. Свидерский. – Киев: Наукова думка, 1977. – 204 с. 9. Высоцкая Н.И. Интенсификация процесса получения санитарных керамических изделий на основе исследования структурно-механических свойств литейных масс: Автореф. дис... канд. техн. наук: 05.17.11 / ВНИИстром. – Красково, 1983. – 22 с. 10. Физико-химическая механика дисперсных минералов. Под общ. ред. Ничипоренко С.П. / Ничипоренко С.П., Круглицкий Н.Н., Панасевич А.А., Хилько В.В. – К.: Наукова думка, 1974. – 246 с.

Надійшла до редколегії 22.01.08

Ю.О. КАРТАШОВА, студент, **О.І. ПИЛИПЕНКО**, студент,
О.П. ПОСПЄЛОВ, канд. техн. наук,
Б.І. БАЙРАЧНИЙ, докт. техн. наук,
Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, канд. техн. наук НТУ «ХП», м. Харків,
Г.В. КАМАРЧУК, канд. фіз.-мат. наук, ФТІНТ НАНУ, м. Харків.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СРІБНИХ НАНОСТРУКТУР

Запропоновано новий спосіб створення металевих наноструктур у вигляді дендритних точкових контактів. Основним призначенням цих нанооб'єктів є використання у якості чутливих елементів газових сенсорів. У роботі, користуючись хронорезистометричними характеристиками автоколивального процесу утворення та руйнування срібних наноструктур при різних рівнях сили струму, було оцінено розміри точкових контактів. Досліджено деякі динамічні характеристики формування твердої фази з розвиненою поверхнею в умовах підвищеної густини силових ліній електричного поля. Вивчалась реакція срібних точкових контактів на дію деяких газів, у тому числі газової суміші, що видихає людина. Зміна опору срібних наноструктур у газових експериментах на декілька порядків свідчить про можливість створення на їх основі надчутливих газових сенсорів нового типу.

The new way of creation metal nanostructures in the form of dendritic dot contacts is offered. The basic scope of these nanoobjects is use as sensitive elements of gas sensor controls. In work, using characteristics of self-oscillatory process of occurrence and destruction silver nanostructures at different levels of force of a current, have been estimated the sizes of dot microcontacts. Some dynamic characteristics of formation of a firm phase with the developed surface in conditions of the raised density of power lines of an electric field are investigated. Reaction silver dot contacts on action of some gases, including the gas mix exhaled by the person was studied. Change of resistance silver nanostructures in gas experiments on some orders testifies to an opportunity of creation on their basis of supersensitive gas sensor controls.

Постійно зростаючий рівень забруднення довкілля та все більш чутливий вплив екологічних факторів на живу природу призводить до виникнення нагальної потреби у досконалому і оперативному відслідковуванні якомога більшої кількості параметрів стану навколишнього середовища. Всі живі істоти, в тому числі й людина, можуть комфортно існувати у порівняно вузькому концентраційному інтервалі щодо основних компонентів атмосфери. Пагубний вплив на природу можуть мати навіть незначні концентрації токсикантів. Це обумовлює підвищені вимоги до чутливості та надійності газових сенсорів.

На даний момент найбільш поширені напівпровідникові газові сенсори, чутливий елемент в яких змінює свої резистивні властивості під впливом адсорбції речовини, що аналізується. Цей принцип дії покладено в основу сенсорів на основі таких наноструктур, як наноплівки та нанодропи, що обумовило якісний стрибок у напрямку створення полісенсорних систем (наприклад, „електронний ніс”, „електронний язик”). Новим імпульсом для розвитку таких аналітичних приладів може стати відкритий нещодавно ефект підвищеної газової чутливості точкових контактів, який поклав початок створенню нового класу надчутливих сенсорних пристроїв [1]. В основі дії цих сенсорів лежать унікальні нелінійні властивості мікроконтактів, урахування яких призвело раніше до відкриття мікроконтактної спектроскопії [2]. Завдяки адсорбції аналіту на мікроконтакті виникає перерозподіл його поверхневої електронної густини, що у свою чергу обумовлює зміну опору елементу. У випадку точково-контактної структури завдяки високій питомій поверхні ця зміна максимальна, що дає змогу говорити про можливість безпрецедентної чутливості сенсорів цього типу. Експериментальні дослідження у напрямку аналізу деяких донорних та акцепторних газів повністю підтверджують цей прогноз.

Розробка і впровадження сенсорних пристроїв нового класу передбачає технологічність виготовлення їхньої основи – точкових контактів. Одним з найбільш перспективних шляхів вирішення цієї проблеми є використання електрохімічних прийомів при створенні контакту на базі класичного методу „голка - ковадло”. Ці прийоми при простоті обладнання можуть забезпечити високу швидкість виготовлення і можливість тонкого регулювання процесу. Застосування електрохімії дає змогу замінити механічне зведення голки з протилежним електродом, що має місце у класичному варіанті, на вирощування металевого кристалу в електричному полі. Найбільш привабливим для цієї мети матеріалом може стати срібло, бо відома його підвищена схильність до дендритоутворення [3]. Все це обумовило доцільність розробки основних технологічних прийомів отримання срібних дендритних точкових контактів та вивчення їх газової чутливості.

У якості електродів для одержання точкових контактів використовувалися срібний дріт діаметром 0,3 мм, електрохімічно заточений у вигляді голки, та срібна пластина діаметром 14 мм. Поряд із стандартними прийомами виготовлення точкових контактів за технологією “голка – ковадло” [4] було вжито додаткові засоби хімічної обробки срібла. Зразки срібного дроту дов-

жиною 1,5 см електрохімічно травились у 3 %-му розчині HNO_3 при напрузі 5,0 – 5,5 В впродовж декількох десятків секунд. В процесі обробки конфігурація вістря періодично контролювалась під мікроскопом. Після цього зразок промивався у дистильованій воді, етиловому спирті та просушувався. Для підвищення якості геометрії вістря проводилось його електрохімічне полірування у електроліті складу (г/дм³) : HClO_4 – 200, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 70, $(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})_3$ – 100 при напрузі 9,0 В впродовж 30 – 40 секунд. Після цього зразок знову ретельно промивався у дистильованій воді, спирті та просушувався. Отримана голка кріпилася на штативі спеціального приладу, який дозволяє тонко регулювати відстань між голкою та противоелектродом (т.зв. ковадлом) (рис. 1).

На початку вимірів при шунтованих електродах задавався необхідний струм. Після відключення шунту голку та ковадло обережно приводили в електричний контакт, а потім розводили до його зникнення. Таким чином досягалась мінімальна міжелектродна відстань, у яку вносили краплину розчину азотнокислого срібла (0,1 моль/дм³).

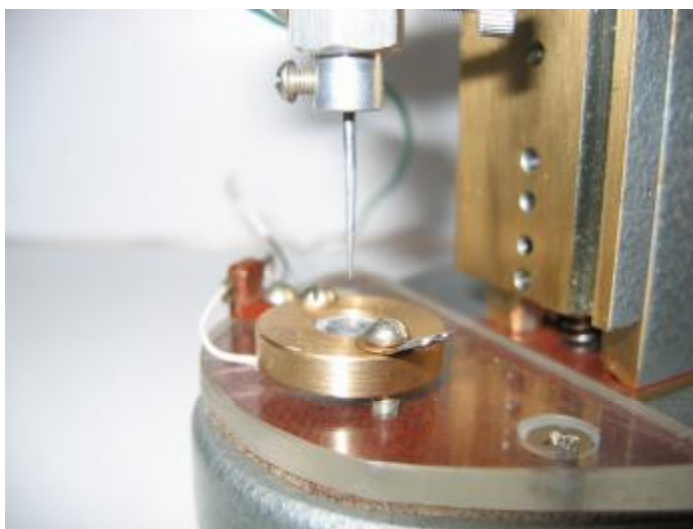


Рис. 1. Установка для створення точкового контакту методом “голка-ковадло”

При подачі на систему струму починався автоколивальний процес поперемінного утворення та руйнування точкових контактів. Оскільки срібний катод виготовлений у вигляді голки і розташований перпендикулярно до поверхні срібного анода, на вістрі голки має місце підвищення концентрації силових ліній електричного поля і, внаслідок цього, висока катодна густина струму. Це обумовлює зародження та ріст нитковидних утворень, т.з. дендритів. Відомо, що такі утворення можуть формуватись і в еквіпотенціальних

умовах [5], однак електричне поле значно стимулює цей процес, забезпечуючи максимальну швидкість росту дендритів в напрямку, перпендикулярному поверхні протилежного електрода. Через певний час вершина одного із дендритів торкається протилежного електрода, та в місці торкання утворюється точковий контакт. Однак в момент утворення цей контакт стає анодно поляризованим по відношенню до ділянки поверхні голки, зануреної у електроліт. Це приводить до розчинення срібла в точковому контакті, тобто до його руйнування. Такий ефект вперше фіксувався у вигляді коливань опору електрохімічної комірки, які обумовлені процесом дендритного комутування - розкомутування міжелектродного простору у електричному полі (рис. 2).

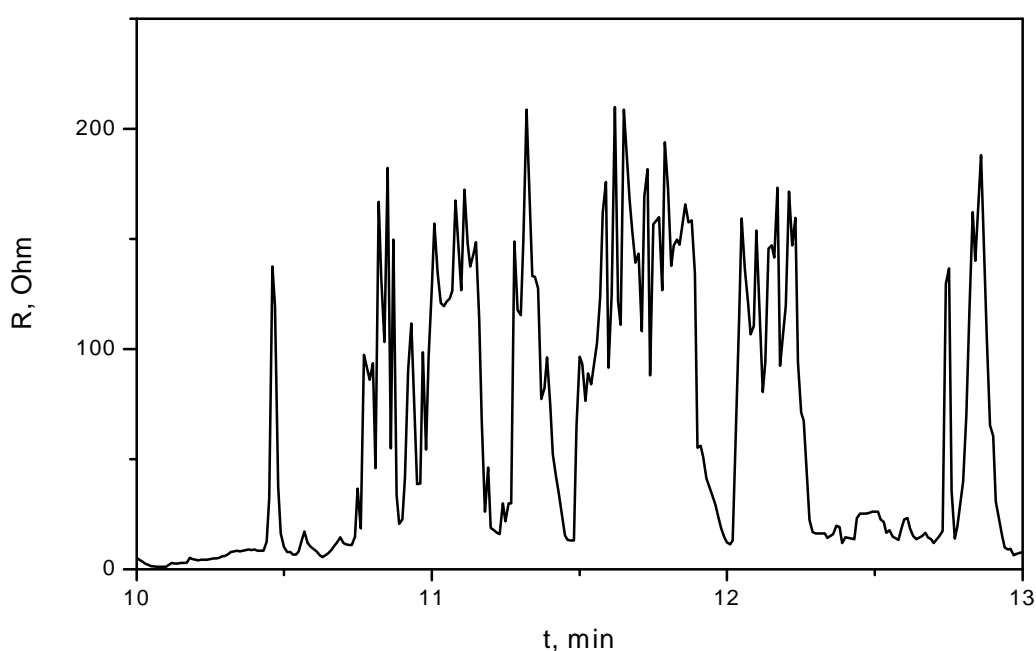


Рис. 2. Фрагмент хронорезистометричної характеристики автоколивального процесу утворення срібних наноструктур. Струм 50 мкА

Спостерігалось, що збільшення сили струму приводило до більш довготривалого руйнування верхів дендритів, які утворюють точкові контакти, і до зниження інтенсивності автоколивань. Вочевидь, форсована комутація приводить до формування точкових контактів з більшими діаметрами каналів провідності, руйнування яких потребує більшої кількості електрики. Ця ідея знайшла експериментальне підтвердження в резистометричних дослідженнях, внаслідок чого було виявлено, що при підвищених струмах утворюються більш низькоомні точкові контакти.

Аналізуючи хронорезистометричні характеристики автоколивального процесу, можна отримати інформацію про динаміку росту полідендритної структури в міжелектродному просторі, формування та руйнування точкових контактів. Координати максимумів цих характеристик можуть відповідати двом станам електрохімічної системи. Якщо наступний за максимумом різкий спад опору супроводжується зсувом потенціала вершини дендрита в бік більш позитивних значень, має місце передкомутаційний стан. Поперемінні цикли «комутація – розкомутація» міжелектродного простору являються автоколивальним процесом, які супроводжуються принциповою зміною архітектури системи й природи домінуючого типу провідності. При незначних зсувах потенціалу вершини або їх відсутності в момент спаду опору спостерігається гіллястий вид дендритної структури й розвинення її поверхні. В цьому стані проявляється здатність системи до самоорганізації: підвищенню густини струму протипоставляється збільшення активної границі розділу, що призводить до стабілізації питомої швидкості електрохімічних реакцій. Мінімуми хронорезистометричної характеристики, як і максимуми, відповідають двом станам системи. При комутуваному стані мінімум, як правило, більш глибокий, відповідає локальному максимуму потенціалу вершини дендрита, що обумовлено його анодною поляризацією. Крутизна фронту наступного зростання опору залежить від опору точкового контакту (його розмірів) та від величини анодної поляризації, що визначає швидкість його розчинення. В той самий час, в залежності від закономірностей функціонування елемента в гальваностатичних умовах [6], чим вище опір контакту, тим більший ступінь його поляризації. Мінімум опору в стані розгалуження дендритів характеризує миттєвий максимум поверхні катода. Наступне за цим збільшення опору обумовлено зниженням активної поверхні в процесі росту нового дендрита, й, як наслідок, збільшення катодної поляризації.

Виходячи з цього та користуючись поляризаційною характеристикою відповідного електрода, можна знайти деякі параметри дендритної структури, яка формується в електричному полі високої напруги. Так, розрахована за даними одного з експериментів активна площа катодної поверхні приблизно склала 140 мкм^2 . Згідно з теорією мікроконтактної спектроскопії, користуючись опором точкового контакту (R) та формулою Шарвіна, адаптованою до срібла $d = 30 / \sqrt{R}$, можна оцінити його ефективний діаметр (d), в нанометрах.

Відповідні розрахунки на базі характерних хронорезистограм показали,

що діаметри наноструктур знаходяться на рівні 5 – 10 нм.

Використовуючи значення швидкості зміни напруги в моменти комутації і розкомутації з урахуванням величини встановленого струму, можна оцінити ємність подвійного шару границь розподілу фаз. Приймаючи до уваги, що питома ємність подвійного шару на границі розподілу „метал – електроліт” дорівнює приблизно 20 мкФ/см^2 [7], отримуємо величину сумарної електродної поверхні, яка дорівнює 1 см^2 . Це значення свідчить про розвиненість поверхні дендритної структури.

Якщо у момент утворення точкового контакту процес автоколивань перервати, можна отримати наноструктуру з високим рівнем порядку в кристалічній ґратці. Була вивчена газова чутливість отриманих таким засобом точкових контактів. Результати наведені на рис. 3 – 5. При дії на срібний точковий контакт суміші газів, що видихає людина, виникало різке збільшення опору системи (більш, ніж на три порядки), яке характеризувалося крутим фронтом зростання сигналу та малим часом релаксації.

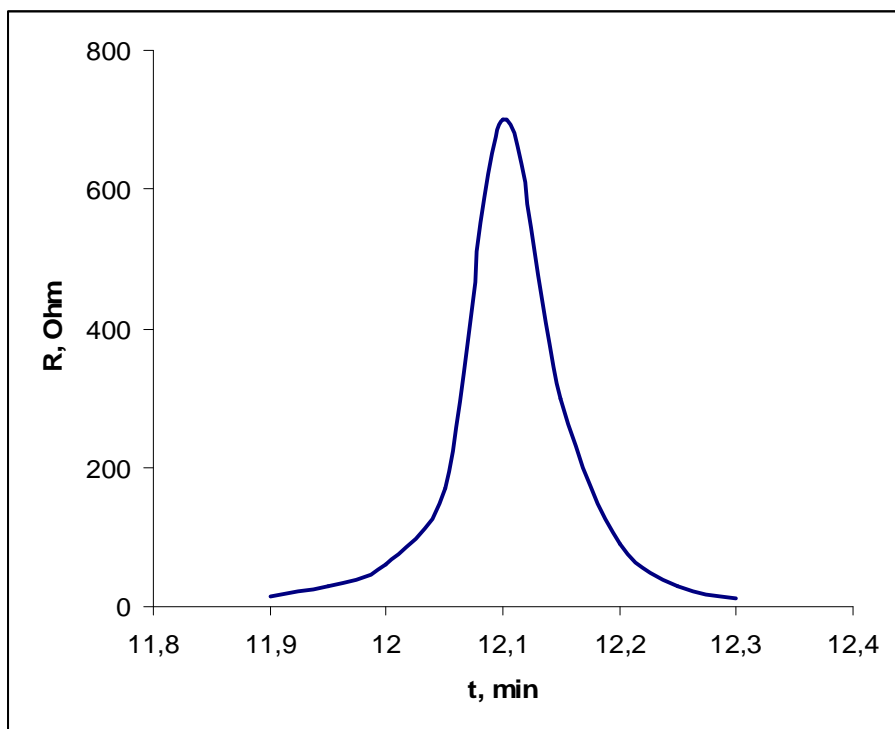


Рис. 3. Відгук срібного точкового контакту ($R = 12 \text{ Ом.}$) на дію газової суміші, що видихає людина

При дії сірководню, азотної кислоти, аміаку отримували відгук, який характеризувався одним або декількома максимумами (рис. 3 – 5), що говорить про складний характер адсорбційних процесів.

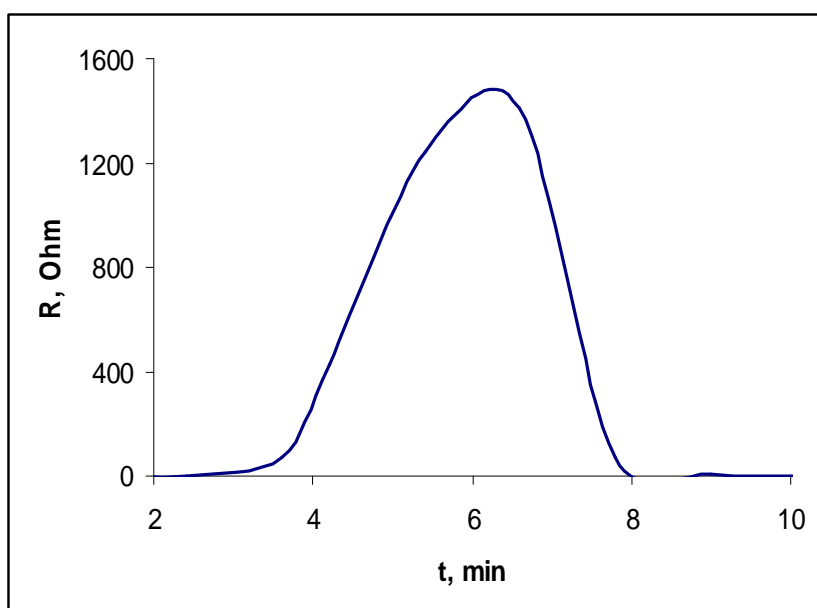


Рис. 4. Відгук срібного точкового контакта ($R = 10 \text{ Ом}$) на дію аміака

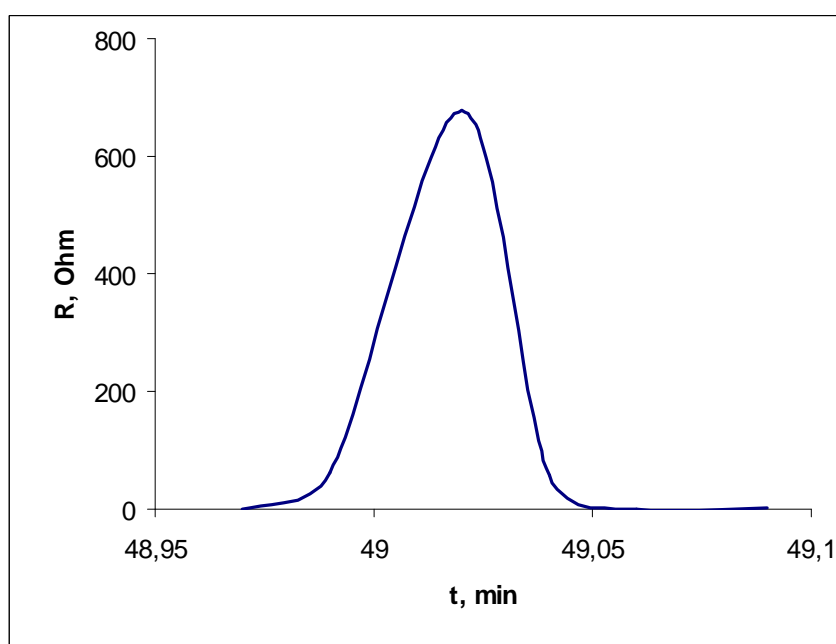


Рис. 5. Відгук срібного точкового контакта ($R = 20 \text{ Ом}$) на дію сірководню

Таким чином, в даній роботі були виготовлені дендритні точкові контакти та проаналізовано процес їх формування. Запропоновано принципово новий підхід до створення чутливих елементів сенсорів. Сенсорні пристрої на базі цих елементів можуть забезпечити неінвазивну експрес-діагностику захворювань людини, а також оперативне високоточне виявлення низьких концентрацій високотоксичних газоподібних речовин в атмосфері, що має особливе значення для екомоніторингу території житлових масивів, які

розташовані поблизу промислових об'єктів. Конструкційно - технологічне вирішення проблем точково-контактної сенсоріки може лягти в основу створення нового покоління газоаналітичних пристроїв та приладів.

Список літератури: 1. *Kamarchuk G.V., Pospelov O.P., Yeremenko A.V., Faulgues E., Yanson I.K.* Point-Contact Sensors: New Prospects for a nanoscale Sensitive Technique // *Europhys. Lett.* - 2006.- Vol. 76, № 4(4), P/575-581. 2. *Янсон И.К.* Нелинейные эффекты в электропроводности точечных контактов и электрон-фононное взаимодействие в нормальных металлах // *ЖЭТФ.*- 1974.- № 66, вып 3 - С 1035. 3. *Ваграмян А.Т., Жамагорцяц М.А.* Электроосаждение металлов и ингибирующая адсорбция. М., Наука, 1969. - 199 с. 4. *Naidyuk Yu.G. and Yanson I.K.,* Point-Contact Spectroscopy (Springer Verlag, New York) 2004. - 581с. 5. *Груев И.Д., Матвеев Н.И., Сергеева Н. Г.* Электрохимические покрытия изделий радиоэлектронной аппаратуры. М., "Радио и связь", 1988, - 304 с. 6. *Поспелов О.П., Козачков О.Р., Камарчук Г.В.* Спосіб електролізу. Деклараційний патент на винахід. 61417 А, 7 С25В11/00. Опубл. 17.11.2003. Бюл. № 11. 7. *Феттер К.* Электрохимическая кинетика. М., "Химия", 1967, - 856 с.

Надійшла в редколегію 22.11.07

УДК 658. 562

А.Д. БОЛЫЧЕВЦЕВ, докт. техн. наук,
Н.А. ЛЮБИМОВА, канд. техн. наук, **А.А. ЧУРСИН**, аспирант,
Украинская инженерно-педагогическая академия

ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. ЕГО ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ

Приведені та проаналізовані деякі характерні риси функціонального контролю безперервних виробничих та екологічних об'єктів. Ці риси мають відношення до його опису, побудови та його дослідження. Встановлено та на конкретних прикладах наведена теоретико-методологічна суцільність його основних різновидів.

Some characteristic lines of the functional control of continuous industrial and ecological objects are stated and analysed. These lines concern its description, construction and research. It is established and on concrete examples the theoretical and methodological generality of its basic versions is shown

Функциональный контроль – сравнительно новая и быстроразвивающаяся ветвь технического контроля. Многие его понятия и представления

еще не устоялись или находятся в стадии разработки. В данной статье, в развитие работы [1], освещаются некоторые характерные черты функционального контроля, относящиеся к его описанию, построению и исследованию.

Объекты функционального контроля. Метрологическая норма.

Как научное направление теория функциональный контроль изучает контроль непрерывных объектов. Чаще всего ими являются физические, технологические, биологические и другие процессы, описываемые непрерывными реализациями $x(t)$ случайных (в общем случае векторных) функций времени. Множество всех возможных реализаций (в том или ином конкретном рассмотрении) можно трактовать как *линейное пространство*, т.е. некое функциональное множество G , в котором определены операции сложения его элементов и умножения их на действительное число. Причем эти операции не выводят результат их действия за пределы множества G и удовлетворяют законам коммутативности, ассоциативности и дистрибутивности [2].

Когда говорят о функции времени (в частности, реализации случайного процесса), ее соотносят с областью ее задания. Применительно к функциональному контролю область задания функции соответствует отрезку контроля – интервалу времени $[t_0, t_n]$, в течение которого наблюдается реализация. Длительность $T = t_n - t_0$ этого интервала строго не регламентирована и выбирается более или менее произвольно. Ею может быть время непрерывного существования контролируемого процесса, время изготовления определенного продукта, длительность отдельной технологической операции, шаг опроса контролируемого параметра, некоторая условная единица времени (час, смена, сутки) и т.п.

Среди всех возможных реализаций $x(t)$ имеются допустимые (разрешенные) реализации, образующие в своей совокупности метрологическую норму контролируемого объекта (процесса). Математически она описывается некоторым подмножеством N множества G , обладающим одним из следующих характеристических свойств:

$$a(t) \leq x(t) \leq b(t), \quad t \in [t_0, t_n] \quad (1)$$

или

$$A \leq Jx(t) \leq B, \quad t \in [t_0, t_n]. \quad (2)$$

В первой записи $a(t)$ и $b(t)$ суть граничные элементы метрологической нормы, выступающие как известные векторные функции. Чаще всего они не зависят от времени t и представляют собой постоянные уровни. Во второй записи символом J обозначен заданный на отрезке контроля интегральный функционал или совокупность интегральных функционалов. Параметры A и B – известные скалярные величины или числовые векторы, определяющие поле допуска функционалов.

Подклассы функционального контроля.

Свойства (1) и (2) выделяют два характерных подкласса функционального контроля. Первое из них является отличительным признаком *текущего* функционального контроля, второе – *свернутого* функционального контроля. (В дальнейшем при обращении к этим терминам слово «функциональный» опускается).

Деление функционального контроля на два подкласса – текущий и свернутый контроль – пришло из реальной производственной практики и отражало качественное различие контролируемых параметров его объектов. По характеру влияния их выхода из нормы, они подразделяются на две группы – аварийные и режимные параметры [3, 4].

Любые отклонения аварийных параметров от нормы влекут за собой необратимые изменения в объекте контроля – неисправимый брак, аварию и т.п. Опасны и недопустимы даже кратковременные отклонения таких параметров. Слежение за ними и предупреждение их аварийных отклонений возлагается на текущий контроль.

Нежелательность отклонения от нормы режимных параметров растет вместе с длительностью и интенсивностью выброса параметра за граничные уровни. Что же касается их незначительных отклонений, то они практически не сказываются на экономическом эффекте производства. Такие параметры обслуживаются свернутым контролем.

Иллюстрирующим примером объекта функционального контроля может служить процесс компримирования (сжатия) природного газа на компрессорной станции. Применительно к одному нагнетателю, он характеризуется давлением и температурой газа на входе нагнетателя, давлением и температурой газа на его выходе, расходом газа и другими физическими величинами. Эти меняющиеся во времени величины играют определяющую роль в формировании режимов работы станции и могут быть отнесены к ее режим-

ным параметрам. Некоторые из названных величин (например, давление и температура газа на выходе нагнетателя) выступают также и в роли аварийных параметров. Превышение ими порогового значения чревато аварийными последствиями.

Система контроля процесса сжатия газа выполняет две взаимосвязанные функции. Первая – слежение за текущим состоянием нагнетателя для предотвращения выходов его аварийных параметров из нормы. Она осуществляется подсистемой текущего контроля путем периодического измерения этих параметров и сопоставления результатов измерения с границами контрольной нормы (верхним и нижним предупредительными уровнями). При обнаружении выхода параметра из контрольной нормы выдается соответствующий сигнал на управляющее устройство для возвращения отклонившегося параметра в нормальное русло.

Вторая функция системы контроля – установление соответствия режима работы компрессорной станции заданным на него техническим требованиям. Последние описываются конкретными допусками на обобщенные показатели компрессорной станции. К ним относятся объемная и коммерческая производительность, эффективная и располагаемая мощность, политропический к.п.д. и др. Эта функция выполняется подсистемой свернутого контроля путем периодического измерения режимных параметров, расчета текущих и усредненных значений обобщенных показателей, проверки их соответствия допуску.

Типовые алгоритмы.

Контролируемый параметр объекта функционального контроля представляет собой некоторый конкретный, априори неизвестный элемент-реализацию $x(t)$ функционального пространства G . Контроль объекта, выясняющий, принадлежит или не принадлежит его конкретное состояние метрологической норме, сводится к установлению истинности высказывания:

$$x(t) \in N \quad (3)$$

Для практической реализации такого установления необходимо соответствующее методическое и техническое обеспечение. С точки зрения специфики разновидностей контроля основной интерес представляет первая (мето-

дическая) составляющая. Она выливается в алгоритм (план действий), позволяющий опытным путем решить альтернативу (3) – «да» или «нет».

Состояние объектов функционального контроля, особенно объектов производственной сферы, описывается, как правило, многокомпонентными функциями. В этих условиях обеспечить экономичную организацию самой процедуры контроля возможно через ее централизацию. Именно поэтому современные методики функционального контроля построены на дискретных принципах, обеспечивающих временную селекцию каналов.

Текущий контроль – это контроль процесса, качество которого определяется непосредственно самой реализацией $x(t) \in G$. Если на отрезке контроля $[t_0, t_n]$ (без нарушения общности можно положить $t_0 = 0$) все компоненты реализации $x(t) = (x_1(t), \dots, x_m(t))$ находятся в пределах допуска, считается, что процесс протекает правильно. Если хотя бы одна из компонент вышла из поля допуска, состояние процесса оценивается как неудовлетворительное.

При данном подходе к оценке качества контролируемого процесса алгоритм его контроля обычно сводится к такой последовательности действий:

– измеряются значения x_{ij} компонент $x_j(t)$ в дискретные моменты времени с некоторым шагом дискретизации Δt :

$$x_{ij} = x_j(i \Delta t + j d t), \quad j = 1, 2, \dots, m; \quad i = 0, 1, \dots, n = t_n / \Delta t,$$

$d t = \Delta t / m$ – базовый шаг;

– результаты измерений значений x_{ij} сравниваются с контрольными допусками;

– первый же отрицательный исход сравнения считается отрицательным исходом контроля процесса, требующим оперативного вмешательства извне.

Замечания:

1) Любой положительный исход сравнения означает, что на соответствующий ему (исходу) текущий момент времени контролируемый процесс протекает нормально. Эта информация не несет функциональной нагрузки и представляет сугубо «наблюдательный» интерес («все благополучно»). Ее можно донести до оператора системы контроля, например, с помощью инди-

каторной подсветки, выступающей в роли элемента наблюдения за течением процесса.

2) При выполнении описанной совокупности действий возможны ошибки контроля. Они появляются за счет неточностей измерений или «пропусков перехода» (выходов контролируемого процесса из нормы в интервале между смежными измерениями). Поэтому контрольные допуски обычно устанавливаются уже исходных (нормативных) допусков, с тем чтобы обеспечить так называемые «запасы нормы» [5].

3) Приведенный выше алгоритм позволяет трактовать описываемую разновидность контроля как «наблюдение плюс выявление отклонений» [6]. Эта трактовка может быть принята за «конструктивное» определение текущего контроля [7].

Свернутый контроль – это контроль процесса, качество которого характеризуется некоторой совокупностью показателей, являющихся на отрезке контроля интегральными функционалами от реализации $x(t) \in G$. Нахождение каждого из показателей в пределах поля допуска соответствует нормальному протеканию процесса. Выход хотя бы одного из них из допуска расценивается как нарушение режима функционирования объекта.

При такой постановке задачи алгоритм контроля процесса выглядит следующим образом:

- как и в предыдущем случае, измеряются значения x_{ij} компонент $x_j(t)$ в дискретные моменты времени $i\Delta t + jdt$, $j = 1, 2, \dots, m$; $i = 0, 1, \dots, n$;
- по совокупности дискретных отсчетов x_{ij} численными методами [2] оцениваются показатели качества $Jx(t)$ процесса;
- полученные оценки сравниваются с контрольными допусками A и B (см. (2));
- для положительных исходов сравнения используется логическая схема «И», сигнал с выхода которой принимается за исход контроля процесса.

Замечания:

1) Совпадение всех результатов сравнения соответствует положительному, несовпадение – отрицательному исходу контроля.

2) Если отрицательный исход текущего контроля формируется в текущий момент времени t – момент перехода контролируемым процессом гра-

ницы нормы, то отрицательный исход свернутого контроля выдается в момент времени t_n – по окончании процедуры контроля.

Метрологическая норма объектов функционального контроля.

Несмотря на принципиальное различие объектов разных подклассов функционального контроля, их метрологическая норма может быть представлена в такой общей записи:

$$N = \{ x(t) \in G : \|Kx(t)\| \leq 1 \}, \quad (4)$$

где K – некоторый воздействующий на $x(t)$ оператор, а $\|Kx(t)\|$ – норма (в математическом значении этого термина) элемента $Kx(t)$.

Приведем несколько примеров, иллюстрирующих это положение. Для определенности будем полагать, что отрезком контроля является промежуток $[0,1]$. Если это не так и отрезком контроля является произвольный интервал $[t_0, t_n]$, его всегда можно преобразовать в промежуток $[0,1]$, введя новую переменную:

$$t = (t - t_0)/(t_n - t_0).$$

Пример 1. Пусть G – множество ограниченных скалярных функций $x(t)$, а $N \subset G$ – множество функций, не выходящих из зоны $\pm e$: $|x(t)| \leq e$ (e – вещественное положительное число). Тогда, приняв:

$$Kx(t) = (1/e) x(t),$$

$$\|Kx(t)\| = (1/e) \sup |x(t)|, \quad t \in [0,1],$$

убеждаемся в справедливости (4).

Пример 2. Пусть G – множество непрерывных скалярных функций $x(t)$, а $N \subset G$ – подмножество функций, лежащих в полосе между двумя заданными границами $a(t)$ и $b(t)$. Очевидно, эта норма становится представимой в форме (4), если положить:

$$Kx(t) = V(t) = \frac{2x(t) - b(t) - a(t)}{b(t) - a(t)},$$

$$\|Kx(t)\| = \max |V(t)|, \quad t \in [0,1].$$

Пример 3. Пусть G – множество непрерывных векторных функций $x(t)$, а $N \subset G$ – подмножество функций, удовлетворяющих условию:

$$a(t) \leq x(t) \leq b(t), \quad t \in [0,1]$$

(неравенства понимаются покомпонентно; $a(t)$ и $b(t)$ – заданные непрерывные векторные функции). Положив:

$$Kx(t) = V(t) = (V_1(t), \dots, V_m(t)),$$

где

$$V_j(t) = \frac{2x_j(t) - b_j(t) - a_j(t)}{b_j(t) - a_j(t)}, \quad j = 1, \dots, m,$$

и определив математическую норму как:

$$\|Kx(t)\| = \max (\max |V_1(t)|, \dots, \max |V_m(t)|)$$

(внутренние максимумы берутся по t , внешний максимум – по j), вновь приходим к записи (4).

Пример 4. Пусть G – функциональное гильбертово пространство, а $N \subset G$ – ϵ – окрестность нуля в пространстве G , т.е.

$$N = \{ x(t) \in G: \|x(t)\| = \left(\int_0^1 x^2(t) dt \right)^{1/2} < \epsilon \}.$$

Очевидно, в этом случае норму N можно записать в форме (4), если положить:

$$Kx(t) = (1/\epsilon) x(t),$$

$$\|Kx(t)\| = (1/e) \|x(t)\|.$$

Пример 5. Пусть G – множество векторных функций $x(t)$ с непрерывными компонентами, а норма N задается соотношением:

$$N = \{x(t) \in G: A < Jx(t) < B\},$$

в котором $J = (J_1, J_2, \dots, J_p)$ – совокупность известных интегральных функционалов, а A и B – заданные числовые векторы, удовлетворяющие неравенству $A < B$ (понимается покомпонентно). Положив в качестве величины $Kx(t)$ вектор V

$$Kx(t) = V = (V_1, V_2, \dots, V_p)$$

с компонентами

$$V_j = \frac{1}{B_j - A_j} (2J_j x(t) - A_j - B_j), \quad j = 1, 2, \dots, p$$

и задав ее математическую норму как

$$\|Kx(t)\| = \max(|V_1|, |V_2|, \dots, |V_p|),$$

также обнаружим справедливость (4).

В рассмотренных примерах приведены наиболее характерные (с точки зрения количественного описания) примеры объектов функционального контроля и технические требования к их качеству. Первые три примера относятся к текущему, два оставшихся – к свернутому контролю. Опорные записи (3) и (4) отражают теоретико-методологическую общность этих несходных в научных исследованиях и практической реализации разновидностей функционального контроля.

Список литературы: 1. *Болычевцев А.Д.* Функциональный контроль // Измерительная техника. – 1992. – № 10. – С. 15–17. 2. *Волков Е.А.* Численные методы. – М.: Наука, 1982. – 431. 3. *Шенброт И.М., Гинзбург А.Я.* Расчет точности систем централизованного контроля. – М.: Энергия, 1970. – 408 с. 4. *Болычевцев А.Д.* Статистические критерии эффективности управления // Автоматизация производственных процессов. – 1972. – № 12. – С. 18–24. 5. *Болычевцев А.Д.* Централизо-

ванный контроль качества // Стандарты и качество. – 1970. – № 11. – С. 39 – 42. **6. Кнеллер В.Ю.** Об определении и специфике автоматического контроля // Автоматика и телемеханика. – 1962. – № 4. – С. 509 – 518. **7. Болычевцев А. Д.** О категориях метрологии и их трактовках // Измерительная техника. – 1990. – № 5. – С. 69 – 70.

Поступила в редколлегию 17.03.08

УДК 543.426:547.53

Н.А. АВРАМЕНКО, В.А. ДИОРДИЦА, А.П. ОМЕЛЬНИК,
В.В. ЛЕВЕНЕЦ, канд. физ.-мат. наук,
Н.П. УСИКОВ, Институт физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Показано застосування вдосконаленого аналітичного спектрально-люмінесцентного комплексу "Арома-34" для визначення поліциклічних ароматичних вуглеводнів (ПАВ), і в першу чергу забруднювача I класу небезпеки бенз-3,4-пирена (головного індикатора вмісту ПАУ в екологічному моніторингу навколишнього середовища), з використанням методу квазілінійчастих спектрів (КЛС). З метою поліпшення метрологічних характеристик установки враховувалося накладення аналітичних ліній різних порядків дифракції у видимій області фотолюмінесценції для установок подібного класу. Визначені інтенсивності ліній бенз-3,4-пирену й 1,12-бензперилену у другому порядку дифракції, які можуть впливати на ідентифікацію й точність визначення інших речовин.

Application of perfected analytical spectral-luminescence complex «Aroma-34» for determination of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH), earliest pollutant of I class of danger benz-3,4-pierene (the main indicator of maintenance PAH at the ecological monitoring of environment) with using methods of quasilinear spectrum (QLS) is shown. In aim of improvement metrological description of setting imposition analytical lines different order of diffraction of visible regions photoluminescence for similar settings is take into account. Intensity of lines benz-3,4-pierene and 1,12-benzperilene at diffraction order two having an influence at the identification and accuracy adjectives at the other substances is determination.

Введение.

Усиление внимания к проблемам окружающей среды и сохранения здоровья населения вызывает необходимость постоянного мониторинга загрязнителей, среди которых большую опасность представляют органические вещества – полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) [1 – 3]. Ос-

новным источником поступления ПАУ в биосферу является сжигание органического топлива. Заметный вклад в загрязнение атмосферы больших городов вносит автотранспорт, основу которого в Украине в настоящее время составляют автомобили с бензиновыми карбюраторными двигателями. Все это приводит не только к загрязнению воздуха, воды, почвы, но и к таким последствиям, которые в дальнейшем могут привести и к изменениям климата.

ПАУ по степени убывания канцерогенности располагаются в ряд, первые места в котором занимают бенз-3,4-пирен, дибенз-1,2,5,6-антрацен, дибенз-1,2,5,6-фенантрен, дибенз-1,2,3,4-фенантрен, дибенз-1,2,3,4-пирен, дибенз-3,4,9,10-пирен и другие. Наиболее опасным ПАУ признан бенз-3,4-пирен (вещество I класса опасности) из-за степени его влияния на здоровье и практически постоянного присутствия в воздухе, почве, воде открытых водоемов. Именно поэтому на бенз-3,4-пирен прежде всего разработаны предельно допустимые концентрации (ПДК), которые составляют для атмосферного воздуха $0,001 \text{ мкг/м}^3$, воздуха рабочей зоны – $0,15 \text{ мкг/м}^3$, воды – $0,005 \text{ мкг/л}$, почвы – 20 мкг/кг [3, 4]. Причины канцерогенности ПАУ связаны с известными локальными областями активности молекул этих веществ [5].

Одним из наиболее эффективных аналитических методов, описанных в [6 – 8], для исследования тонкой структуры сложных органических молекул в задачах исследования канцерогенности, а также надежного мониторинга окружающей среды, является метод измерения флуоресценции и фосфоресценции, индуцированных внешним излучением. В настоящее время широкое распространение получил метод на основе эффекта Шпольского [9, 10] – измерения квазилинейчатых спектров (КЛС) флуоресценции и фосфоресценции сложных молекул в твердых растворах при низких температурах (например, температурах жидкого азота и гелия). На основе этого эффекта некоторыми авторами составлены справочные данные по длинам волн и интенсивностям флуоресценции и фосфоресценции для многих типов органических молекул [11]. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят уточнить энергии и интенсивности аналитических линий при разных условиях измерений, то есть в разных растворителях и совокупностях самих растворенных органических веществ.

Для проведения таких исследований нами был использован модернизированный аналитический спектральный комплекс “Арома-34”. Перед проведением систематических измерений были определены особенности установ-

ки при измерении флуоресценции и фосфоресценции ПАУ при низких температурах, имеющие общий характер для установок такого типа и влияющие на метрологические характеристики.

Экспериментальная часть.

В первом варианте измерительный комплекс был создан на основе установки КСВУ-23. Затем в процессе модернизации с целью улучшения параметров измерений в систему возбуждения была установлена дополнительно еще одна установка КСВУ-23, монохроматор которой

МДР-23 выполняет роль эффективного узкополосного фильтра. В модернизированный комплекс входят следующие основные узлы: ультрафиолетовый источник ДРТ-230 или аналогичный ему; стеклянный сосуд Дьюара; два монохроматора МДР-23; фотоэлектронные умножители типа ФЭУ-100 и ФЭУ-62; источники питания; контроллер связи и управления с помощью ПК блоков питания, исполнительных механизмов и регистрации сигнала; регистрирующие блоки и ПК. Весь оптический путь от источника возбуждения до детектора полностью экранируется от случайных засветок. Минимальный шаг сканирования при измерении составляет 0,1 нм. Разработанный и введенный в действие в процессе модернизации комплекса контроллер позволяет автоматизировать измерения и эффективно управлять всеми периферийными устройствами комплекса, оптимально обрабатывать сигнал с ФЭУ с помощью ПК. При необходимости для очень малых концентраций на уровне предела обнаружения предусмотрено оперативное увеличение времени экспозиции на каждом шаге сканирования и увеличение чувствительности к сигналу. Схема комплекса приведена на рис. 1.

Растворы ПАУ готовятся для анализа путем экстрагирования в н-гексане в аппарате Сокслета, концентрированием и окончательным растворением в растворителе до необходимого объема 4 мл [12]. Пробирка с образцом помещается в жидкий азот и выдерживается 2 – 3 мин. до полного устойчивого замерзания.

Необходимая для анализа спектральная полоса возбуждения от источника выделяется первым монохроматором и фокусируется на образце. Индуцированное и рассеянное излучение регистрируется на выходе второго монохроматора с полным исключением фоновой засветки от случайных источников.

В связи с применением различных дифракционных решеток на разных диапазонах длин волн при измерениях необходимо знать, особенно при ис-

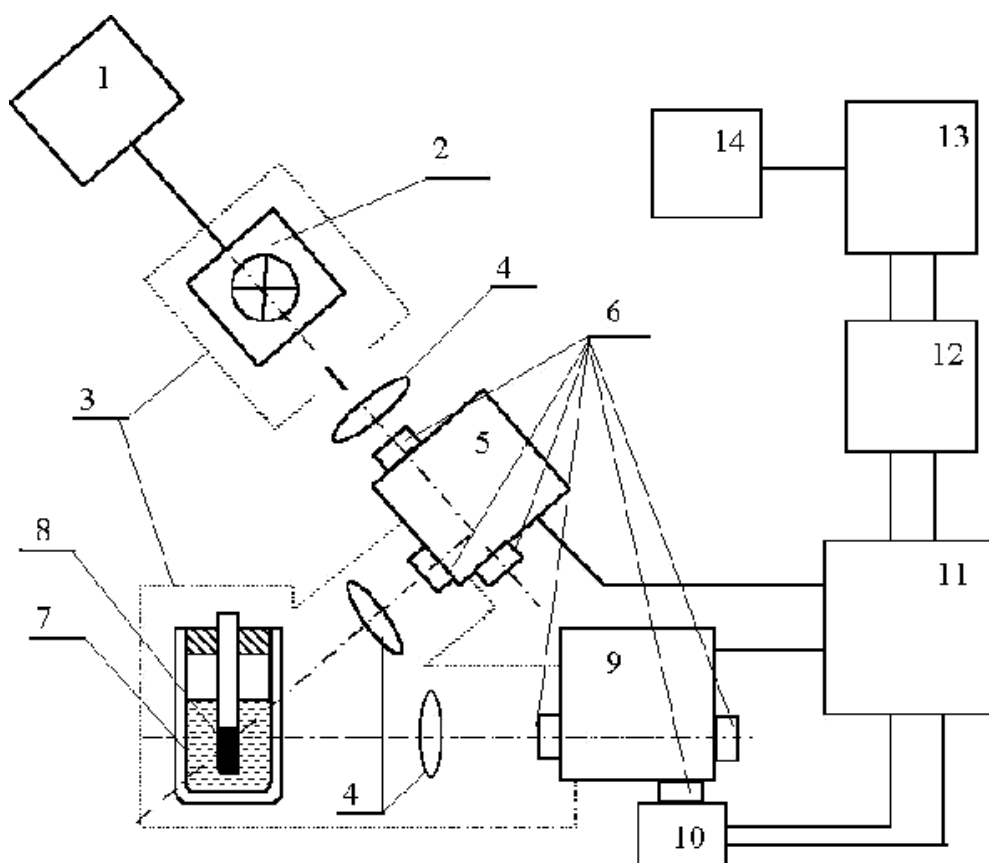


Рис. 1. Схема комплекса:

- 1 – блок питания источника; 2 – источник возбуждения;
 3 – экран; 4 – линзы; 5 – первый монохроматор; 6 – щели монохроматоров;
 7 – сосуд Дьюара с жидким азотом; 8 – пробирка с образцом;
 9 – второй монохроматор; 10 – ФЭУ; 11 – электронная стойка; 12 – контроллер;
 13 – персональный компьютер; 14 – печатающее устройство.

пользовании двух монохроматоров, интервалы порядков дифракции для данного типа дифракционной решетки. Использовались три типа дифракционных решеток:

– 1200 штр./мм (1200-I) – рассчитана на спектральное разложение по длине волны фотонов с преимущественной интенсивной концентрации энергии в диапазоне $\lambda \sim 200 - 500$ нм с максимальной интенсивностью при $\lambda \sim 250$ нм;

– 1200 штр./мм (1200-II) – диапазон $\lambda \sim 350 - 1000$ нм с максимальной интенсивностью при $\lambda \sim 500$ нм;

– 600 штр./мм – диапазон $\lambda \sim 700 - 2000$ нм с максимальной интенсивностью при $\lambda \sim 1000$ нм.

Анализ спектральных свойств дифракционных решеток, проведенный на

основе измерений спектра источника с непрерывным излучением, установил следующие интервалы разных порядков дифракции для фотонов видимой области люминесценции.

Решетка 1200-I:

1-й порядок дифракции – $\lambda \sim 390 - 840$ нм;

2-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 790 \dots > 1020$ ($N_{\text{счет.}}$ – показания счетчика монохроматора, $N_{\text{счет.}} = 1020$ – максимально возможное положение счетчика).

Решетка 1200-II:

1-й порядок дифракции – $\lambda \sim 390 - 840$ нм;

2-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 790 \dots > 1020$ ($N_{\text{счет.}}$ – показания счетчика монохроматора, $N_{\text{счет.}} = 1020$ – максимально возможное положение счетчика).

Решетка 1200-III:

1-й порядок дифракции – $\lambda \sim 390 - 840$ нм;

2-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 770 \dots > 1020$.

Решетка 600 штр./мм:

1-й порядок дифракции – $\lambda \sim 400 - 800$ нм;

2-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 780 - 1400$;

3-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 1340 \dots > 2040$;

4-й порядок дифракции – $N_{\text{счет.}} \sim 1760 \dots > 2040$; (для решетки 600 штр./мм показания счетчика умножаются на два).

Проведенный анализ показывает, что уже для видимого диапазона существует перекрывание различных порядков дифракции. Так, для дифракционной решетки 1200-II перекрывание первого и второго порядков составляет значительный диапазон $\Delta\lambda \sim 70$ нм. Поэтому при реальных измерениях всегда необходимо учитывать возможность появления пиков иных, кроме первого, порядков дифракции от аналитических линий. С другой стороны, в случае исследования многокомпонентных проб часто происходит наложение аналитических линий (к тому же, очень разных интенсивностей) флуоресценции разных ПАУ в первом порядке дифракции. В таких случаях может оказаться целесообразным проводить измерения более длинноволновой фосфоресценции. Согласно [11] линии фосфоресценции многих ПАУ имеют длины волн более 600 нм. Кроме того, линии флуоресценции и фосфоресценции других органических веществ находятся еще ближе к ИК области [13]. Поэтому на примере данной установки рассмотрим роль вторых

порядков дифракции линий источника возбуждения и флуоресценции ПАУ для области фосфоресценции органических веществ.

На рис. 2а показан спектр линий ртути источника возбуждения в первом порядке дифракции при применении одного монохроматора [3] и широкополосного фильтра УФС-6. Спектры источника получены при измерении рассеянного от пробирки с образцом и сосуда Дьюара излучения источника возбуждения. На рис. 2б – спектры источника возбуждения во втором порядке дифракции при этих же условиях и при применении двух монохроматоров, когда первый из них применяется в качестве эффективного узкополосного фильтра.

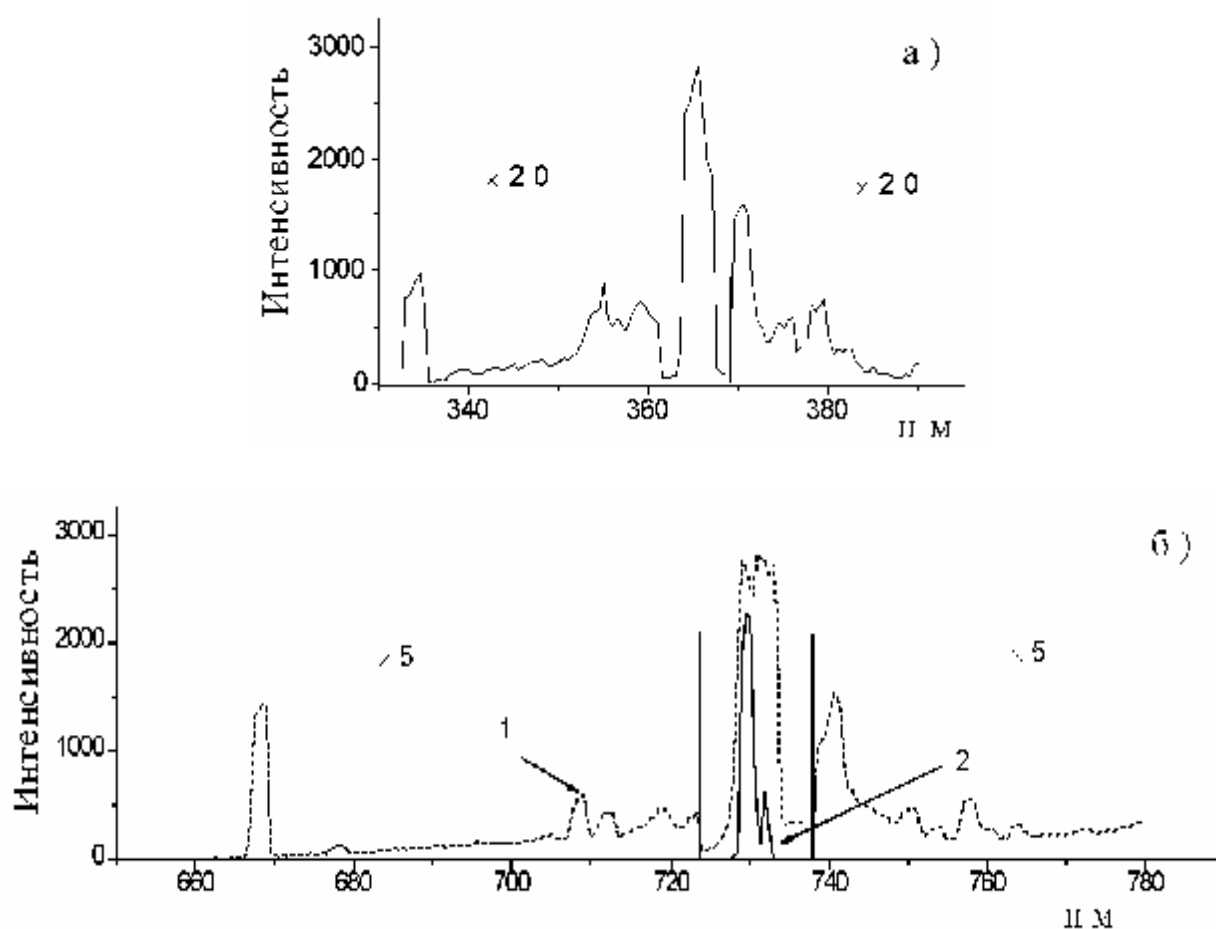


Рис. 2. Спектр рассеянного излучения источника возбуждения:

- а) в первом порядке дифракции для схемы с одним монохроматором;
- б) во втором порядке дифракции, 1 – схема с одним монохроматором, 2 – схема с двумя монохроматорами.

На рисунке видно, что в случае широкополосного фильтра и одного монохроматора ширина полосы пропускания составляет $\sim 330 - 400$ нм ($\Delta\lambda \sim 70$ нм) в первом порядке дифракции, что приводит к очень широкой

«паразитной» с точки зрения возможного появления линий флуоресценции веществ многокомпонентной пробы полосе $\sim 660 - 800$ нм ($\Delta\lambda \sim 140$ нм – в два раза более широкой) во втором порядке дифракции в этой области спектра.

Применение первого монохроматора в качестве фильтра приводит к резкому сужению в 28 раз «паразитной» полосы $\sim 728 - 733$ нм ($\Delta\lambda \sim 5$ нм). Величина «освобожденного» диапазона составляет, таким образом, ~ 135 нм в той области, в которой могут быть аналитические линии триплетных уровней флуоресценции. Отметим также, что второй порядок дифракции дает возможность лучше идентифицировать линии в мультиплете источника возбуждения.

Негативную роль второго порядка дифракции можно оценить при измерении спектров флуоресценции ПАУ. Так, на рис. 3а представлены спектры бенз-3,4-пирена и 1,12-бензперилена в первом порядке дифракции, на рис. 3б – спектры бенз-3,4-пирена и 1,12-бензперилена во втором порядке дифракции (концентрация обоих веществ в н-гексане равна 0,5 мкг/4 мл). Видно, что «паразитная» по отношению к линиям флуоресценции полоса во втором порядке дифракции составляет для этих ПАУ $\sim 800 - 870$ нм ($\Delta\lambda \sim 70$ нм) со значительной интенсивностью главных линий мультиплета.

Для данного комплекса были определены метрологические параметры для определения содержания бенз-3,4-пирена. Для этого использовался метод внешнего стандарта, а градуировочная прямая строилась по стандартным растворам в диапазоне концентраций 0,01 – 0,5 [мкг/4 мл] бенз-3,4-пирена в н-гексане. Индуцированное излучение после рассеяния на дифракционной решетке 1200-И регистрировалось с помощью ФЭУ-100.

По полученным значениям интенсивностей на линии 402,1 нм по методу наименьших квадратов была рассчитана линейная зависимость «концентрация (С) – интенсивность (I)»:

$$C[\text{мкг/4 мл}] = (1,802 \cdot I + 769,1) \cdot 10^{-5}$$

Относительное стандартное квадратическое отклонение рассчитывалось по 4 – 7 измерениям для каждого образца (при 5 – 6 образцах в каждой точке концентрации) и составляет не более 6 % в выбранном диапазоне концентраций [12]. Предел обнаружения методики на данном комплексе составляет $\sim 10^{-10}$ г/мл.

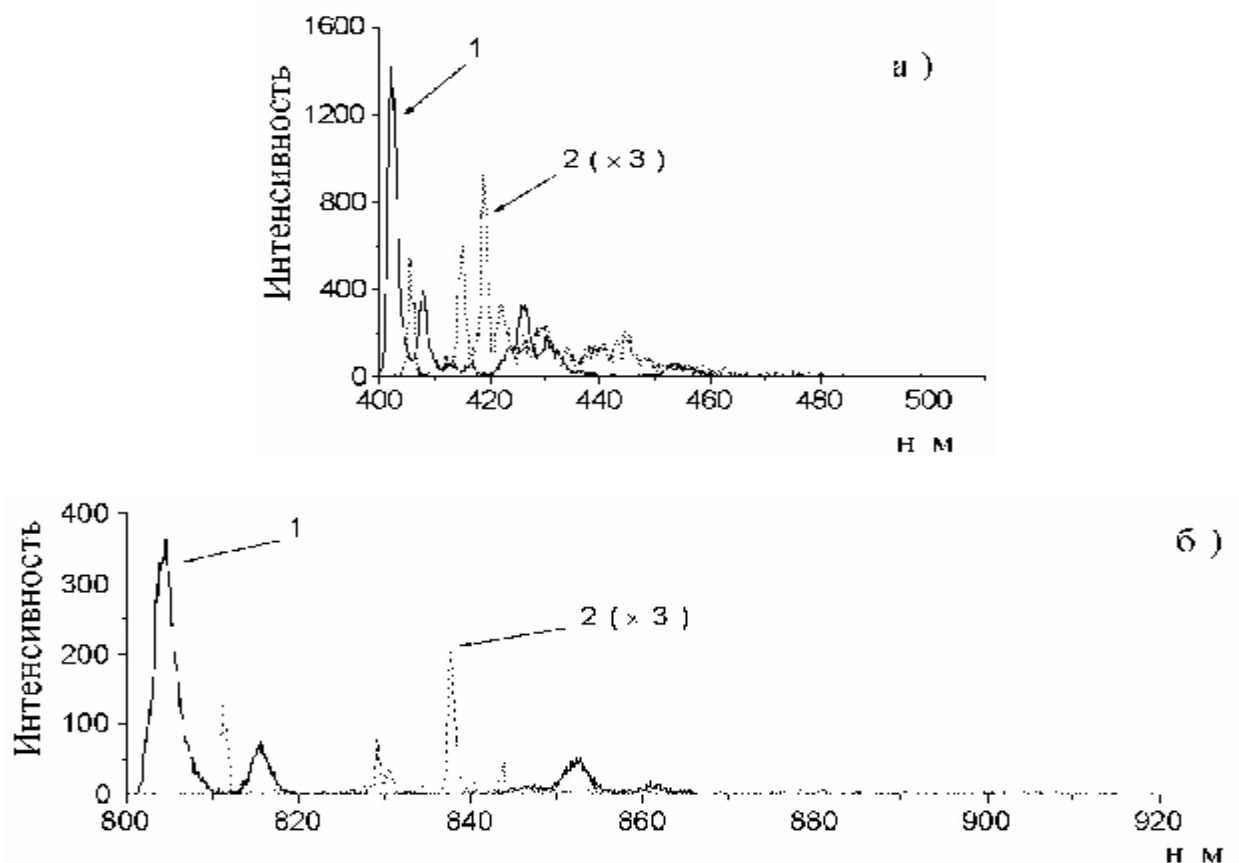


Рис. 3. Спектр флуоресценции бенз-3,4-пирена (1) и 1,12-бензперилена (2):
а) в первом порядке дифракции; б) во втором порядке дифракции.

Выводы.

Применение в методе определения КЛС флуоресценции и фосфоресценции ПАУ и других органических веществ при низких температурах двух монохроматоров, первый из которых является эффективным узкополосным фильтром, приводит к значительному уменьшению «паразитного» диапазона в области фосфоресценции ПАУ и других органических веществ по сравнению с применением одного монохроматора и широкополосного фильтра, что улучшает метрологические возможности анализа в задачах экологии, медицины и биофизики. Однако появление в этой же области достаточно интенсивных линий второго порядка дифракции части самих анализируемых веществ в случае многокомпонентной пробы требует учитывать это при идентификации и количественном определении веществ.

Список литературы: 1. Методические рекомендации по исследованию выбросов канцерогенных углеводородов в атмосферу от парогенераторов тепловых электростанций. / М.Г. Шандала. – МЗ УССР. – К., 1982. – 16 с. 2. Санитарно-химические исследования на промышленных предприятиях / Методические указания МЗ СССР. – М., 1976. – 295 с. 3. Диордица В.А., Левенец В.В.

Бенз(а)пирен и другие циклические ароматические углеводороды как загрязнители окружающей среды. Х.: ННЦ ХФТИ, 2004. – 18 с. – (Препринт ННЦ ХФТИ; 2004-03). **4.** Усиков Н.П., Авраменко Н.А., Левенец В.В., Колот В.Я. Спектрально-люминесцентный анализ бенз(а)пирена. // ВАНТ. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 1998. – № 5(71). – С. 97. **5.** Пюльман Б. Электронная биохимия / Пер. с франц. Д. Арнольд. – М.: Наука, 1966. – 104 с. **6.** Владимиров Ю.А., Потапенко А.Я. Физико-химические основы фотобиологических процессов. – М.: Наука, 1989. – 199 с. **7.** Спектроскопия фотопревращений в молекулах. // И.А.Акимов, Ф.И. Вилесов и др. – Л.: Наука, 1977. – 312 с. **8.** Булычев А.А., Верхотуров В.Н., Гуляев Б.А. и др. Современные методы биофизических исследований. М.: Высшая школа, 1988. – 360 с. **9.** Шпольский Э.В., Ильина А.А., Климов Л.А. Спектр флуоресценции коронена в замороженных растворах. // ДАН СССР. – 1952. – Т. 87, № 6. – С. 935 – 938. **10.** Романовская Г.И., Королев С.В., Узикова О.А. Определение ароматических соединений в бинарных смесях по синхронным, асинхронным и контурным спектрам флуоресценции. // ЖАХ. – 1992. – Т. 47, № 12. – С. 1976 – 1982. **11.** Теплицкая Т.А., Алексеева Т.А., Вальдман М.М. Атлас квазилинейчатых спектров люминесценции. М.: Изд-во МГУ, 1978. – 177 с. **12.** СТП ННЦ ХФТИ 74.3-027. Методика определения содержания 3,4-бензпирена в выбросах предприятий и атмосферном воздухе. – Х.: ННЦ ХФТИ, 2006. – 13 с. **13.** Соловьев К.Н., Шкирман С.Ф. Дискретные спектры люминесценции больших органических молекул и их применения. // Журнал прикладной спектроскопии. – 1991. – Т. 54, № 3. – С. 383 – 395.

Поступила в редколлегию 05.03.08

УДК 504

О.М. ПРОСКУРНЯ, канд. техн. наук,
І.В. ГУРЕНКО, канд. техн. наук, НТУ «ХПІ»,
Ю.М. ЛАНТУХ, ВАТ «Фармак»

ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕДУРИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ НА ПІДПРИЄМСТВІ ПРИ ФОРМУВАННІ ЕКОЛОГІЧНОЇ ПОЛІТИКИ

У статті наведено опис основного елементу системи екологічного управління підприємством – визначення та ідентифікації екологічних аспектів підприємства як причин утворення різного характеру впливів на навколишнє середовище й робочу зону при виробництві продукції.

Description of basic element of the system of ecological management an enterprise is resulted in the article – determination and authentication of ecological aspects of enterprise as reasons of formation of different character of influences on an environment and working area at the production of goods.

У промислово розвинутих країнах політика в сфері використання відходів, головним чином, орієнтована на зменшення кількості відходів, що утво-

рюються, і на розвиток методів їхньої утилізації, що може до 40 % знизити потік відходів, які направляються на поховання, при порівняно невеликих витратах.

На сучасному етапі розвитку людства одним з основних вимог стає ресурсозберігаюче відношення до природи. У зв'язку з чим, утилізація відходів, що утворюються в сфері виробництва і споживання, має найважливіше значення для вирішення екологічних проблем, а також раціонального ресурсоспоживання [1]. Широке застосування у всіх галузях народного господарства ресурсозберігаючих технологій, які окупаються в короткий термін, може стати вирішальним фактором поліпшення екологічної обстановки в країні.

Зараз зростає кількість підприємств, які не тільки займаються утилізацією відходів, а й планують свою діяльність по мінімізації шкідливого впливу на навколишнє середовище згідно стандартів серії ISO 14000. Одним з основних елементів системи екологічного управління є формування екологічної політики підприємства [2, 3]. Для її формування самим важливим є правильне визначення та ідентифікація екологічних аспектів підприємства як причин утворення різного характеру впливів на навколишнє середовище й робочу зону при виробництві продукції.

Визначення екологічних аспектів проводиться один раз на рік в межах процесу планування для підрозділів, діяльність яких впливає або може впливати на навколишнє середовище.

Екологічному аналізу з метою визначення екологічних аспектів та їх впливів на навколишнє середовище підлягають [2]:

1) всі види поточної діяльності по виробництву продукції;

2) проекти (технічні завдання, пропозиції):

- розробка та впровадження нових технологічних процесів виробництва;
- закупка або модернізація технологічного і енергетичного обладнання;
- будівництво або реконструкція будівель, споруд, приміщень;
- постановка на виробництво нової продукції.

При визначенні екологічних аспектів необхідно брати до уваги:

- зберігання та використання сировини та матеріалів, у т.ч. небезпечних хімічних речовин;
- використання енергоресурсів;
- викиди у атмосферне повітря;
- утворення стічних вод;

- утворення відходів;
- інші забруднення, тощо.

Впливи на навколишнє середовище можуть включати:

- забруднення атмосферного повітря;
- забруднення води;
- забруднення ґрунту;
- використання природних ресурсів;
- зміни природних ландшафтів, тощо.

Визначаються аспекти, що стосуються нормальної діяльності та за нестандартних умов діяльності (надзвичайні та аварійні ситуації), а також під час пуску та зупинки обладнання.

Нами пропонується схема-алгоритм порядку проведення процедури визначення екологічних аспектів промислового підприємства з визначенням основних документів, які повинні бути оформлені на підприємстві.

Скорочення : СТП СЕМ, СТП СМЯ - стандарти підприємства по екологічному менеджменту та системи менеджменту якості.

Перегляд екологічних аспектів відбувається за рішенням уповноважених осіб з системи екологічного управління разом з представниками ВОП та НПС та начальниками структурних підрозділів при умовах:

- зміні законодавчих вимог, що застосовуються на підприємстві;
- зміні екологічної політики, цілей та задач підприємства;
- зміні інтересів зацікавлених сторін;
- при впровадженні нових технологічних процесів виробництва та енергетичних проектів;
- при виникненні екологічно небезпечних подій або невідповідностей.

Визначення екологічних аспектів для підрозділу проводить робоча група, очолювана керівником підрозділу. Склад групи визначається керівником підрозділу. В групу також входять спеціалісти ВОП та НПС та головні спеціалісти підприємства, а саме: головний енергетик, головний механік, начальник ВОВ.

В рамках визначення екологічних аспектів виконуються такі роботи:

- визначення всіх видів діяльності, об'єктів, продукції та послуг підрозділу, що мають або можуть мати вплив на навколишнє середовище;
- аналіз всіх матеріальних і енергетичних “входів”, перетворень і “виходів” в межах діяльності підрозділу;

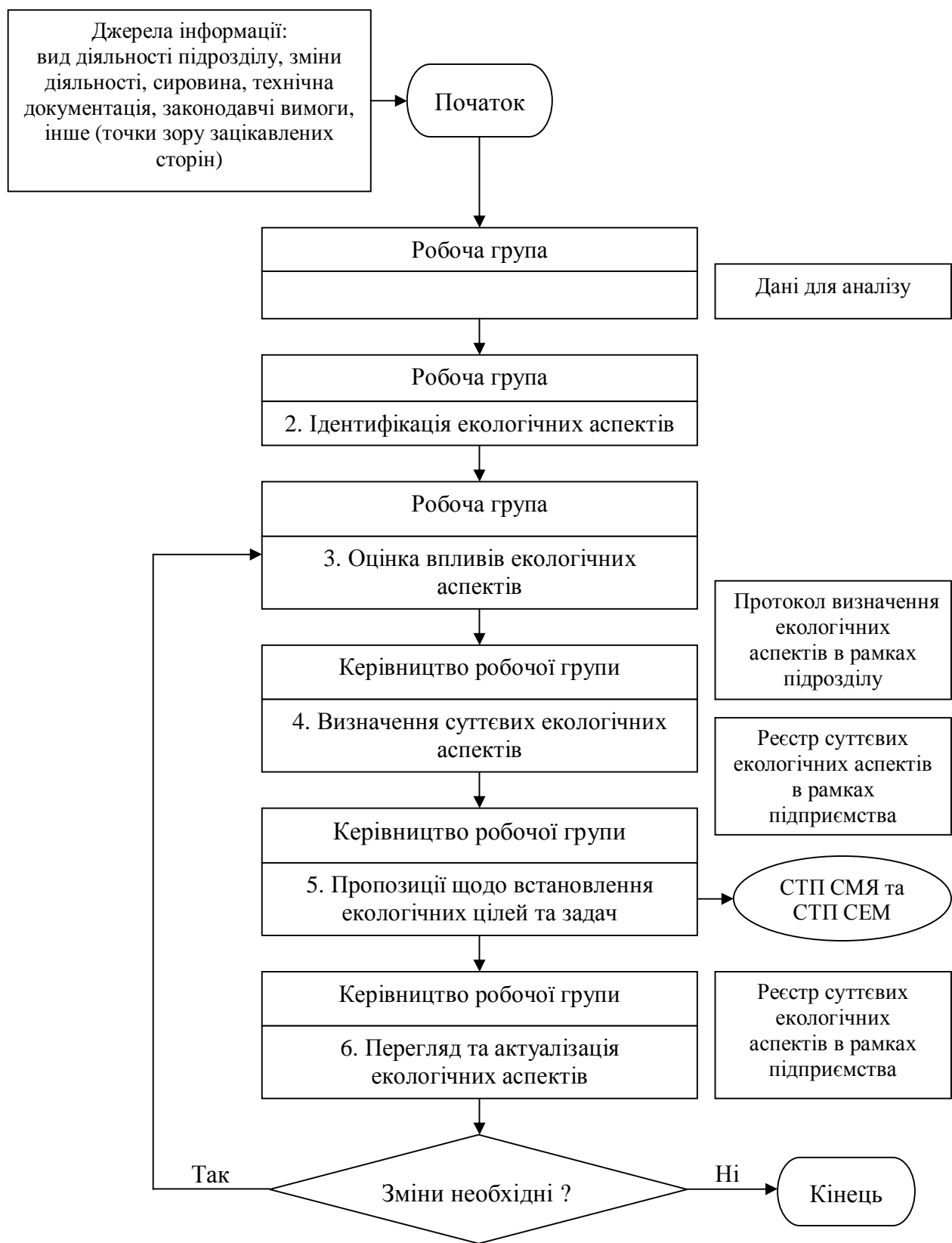


Схема – алгоритм.

Порядок проведення процедури визначення екологічних аспектів.

- ідентифікація екологічних аспектів, що стосуються діяльності підрозділу;
- визначення впливів кожного з аспектів на навколишнє середовище;
- оцінка рівня значущості кожного з аспектів за визначеними критеріями.

По результатам оцінювання робоча група визначає необхідність розробки коригувальних та запобіжних дій, потрібних для управління екологічними аспектами в цілому по підприємству враховуючі данні по всім підрозділам.

Таким чином на підприємстві створюється програма дій по зменшенню негативного впливу підприємства на навколишнє середовище.

Список літератури: 1. Екологічне право України / за ред. Попова В. К., Гетьмана А. П. – Харків., 2001. – 480 с. 2. Андрейцев В. І. Право екологічної безпеки: навчальний та науково-практичний посібник. – К.: Держстандарт, 2002. – 332 с. 3. ДСТУ ISO 14001-06 Системи управління навколишнім середовищем. Склад та опис елементів і настанови щодо їх застосування. – К.: Держстандарт, 2007.

Надійшла до редколегії 15.04.08.

УДК 621.357.12

О.О. СМІРНОВ, аспірант,

Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ, докт. техн. наук, НТУ “ХП”

УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ NaClO

Досліджено електрохімічний синтез водного розчину NaClO з концентрацією 20 ... 60 г/дм³. Запропоновано конструкцію діафрагмового електролізера, яка запобігає відновленню NaClO на катоді. Встановлено вплив рН на електрохімічне одержання NaClO. Визначено, що при рН = 4 ... 5 вихід за струмом NaClO найбільший. Визначені технологічні показники електрохімічного синтезу.

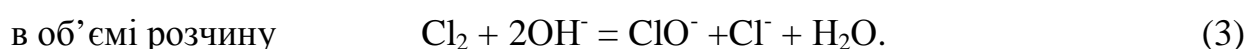
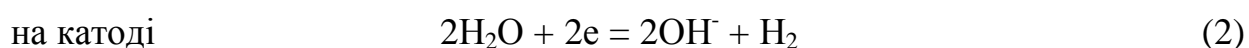
The electrochemical synthesis of solution NaClO with concentration 20 ... 60 г/дм³ has been researched. The design diaphragm electrolyzer has been offered. It allows to prevent recovery NaClO on the cathode. Effect pH on electrochemical reception NaClO is established. It is certain, that at pH = 4 ... 5 exit on current NaClO maximum. Technological parameters of an electrochemical synthesis are established.

Вступ. В теперішній час розчини гіпохлориту натрію (NaClO) широко використовують в процесах очищення стічних вод, водопідготовки, відбілю-

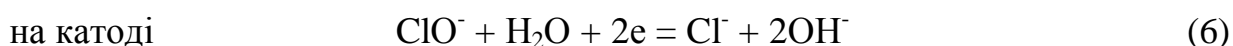
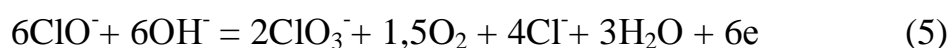
вання тканин та паперу. Враховуючи нестабільність розчинів NaClO великий інтерес визиває електрохімічний метод, який дозволяє створювати установки різної продуктивності з використанням місцевої вихідної сировини у вигляді морської води, природних розсолів або промислових стоків, що містять хлорид натрію [1 – 5].

В існуючих на теперішній час технологічних схемах застосовують бездіафрагмовий метод електролізу, перевагами якого є простота конструкції та її експлуатації. Недоліком – максимальний вміст NaClO не перевищує 12 – 14 г/дм³ [2, 6]. Тому для удосконалення технології електрохімічного способу одержання NaClO перспективним є застосування електролізу з розділенням анодного і катодного простору електролізера напівпроникненими або непроникненими для розчину перегородками.

Механізм процесу. Процеси, що протікають при електролізі водних розчинів NaCl можна описати наступними реакціями:



Побічні процеси:



Напрямок перебігу анодних і катодних процесів значно залежить від концентрації хлорид-іону, рН розчину, температури та конструкції електролізера.

Методика експерименту. Експериментальна установка складалась з електролізера, реактора, дозаторів аноліту та католіту, джерела постійного струму СИП-35. Змінюючи рН аноліту одержували різні продукти перебігу анодного процесу. Реактор використовувався при одержанні в анодній камері

електролізу хлору. В реакторі відбувалась взаємодія продуктів анодної і катодної реакцій.

Електролізер складався з анодної та катодної камер. Анодна камера від катодної відокремлювалась діафрагмою або мембраною. Простір катодної та анодної камер обмежений анодом, катодом та гумовими прокладками. З боків аноду та катоду розташовані охолоджуючі камери. Вони забезпечують відвід тепла яке утворилося під час електролізу та сприяють охолодженню гіпохлориту натрію що утворився в реакторі. В якості аноду застосовували ОРТА, а катоду Ті.

Результати дослідження та їх обговорення. З літературних джерел та результатів попередніх дослідів, для довгострокової роботи аноду густина струму обрана в діапазоні 1000 ... 1200 А/м². Для цього діапазону густини струму була визначена оптимальна концентрація NaCl, що склала 180 г/дм³.

Перші 2 ... 3 години роботи електролізер виходить на стаціонарний режим. Концентрація цільового продукту регулюється швидкістю подачі вихідного розсолу. Під час випробувань електролізера були отримані розчини NaClO з концентрацією 20 ... 60 г/дм³, що повністю задовольняє вимогам споживачів.

Основним напрямком дослідження було встановлення впливу рН на кінетику процесу утворення NaClO. В залежності від рН процес утворення гіпохлориту натрію відбувався або у електролізері або в реакторі.

При рН = 4,5 на аноді утворюється газоподібний хлор, а в прикатодному просторі NaOH, які потім змішуються в реакторі з утворенням NaClO у відповідності до реакції (3). По мірі збільшення рН = 5 ... 7 хлор гідролізується в анодній камері з утворенням хлорноватистої кислоти. HClO – це термодинамічна нестійка сполука, яка розкладаючись призводить до зниження продуктивності електролізеру та відповідно виходу за струмом. При рН = 7 ... 10, все більша частка HClO йде на утворення NaClO підвищуючи продуктивність і вихід за струмом. Але при значному залуженні розсолу значно знижується вихід за струмом виділення хлору, реакція (1) та зростає вихід за струмом кисню, реакція (4).

Такий перебіг процесу електролізу в залежності від рН підтверджується графіком залежності продуктивності установки по розчину гіпохлориту натрію в залежності від тривалості електролізу (рис. 1). При рН = 4,5 продуктивність зростає протягом 3 годин, після чого робота установки стабілізується і складає 8,95 г/год з виходом за струмом 96 %. При

pH = 5 ... 7 продуктивність установки знижується в наслідок утворення НСЮ і складає 5,75 ... 6 г/год з виходом за струмом 36 ... 60 %.

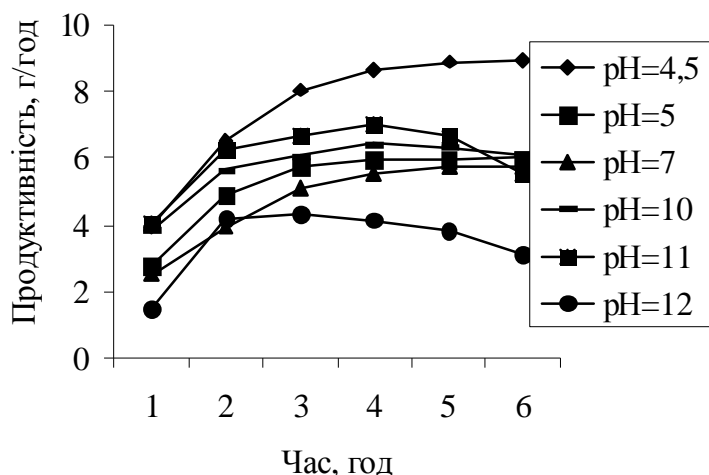


Рис. 1. Зміна продуктивності електролізера в залежності від часу

зу наведені на рис. 2 і підтверджують механізм перебігу процесів при діафрагмовому електролізі водного розчину NaCl. Збільшення виходу за струмом при зниженні рН менш 7 має обмеження при рН = 4. Так як при рН < 4 знач-

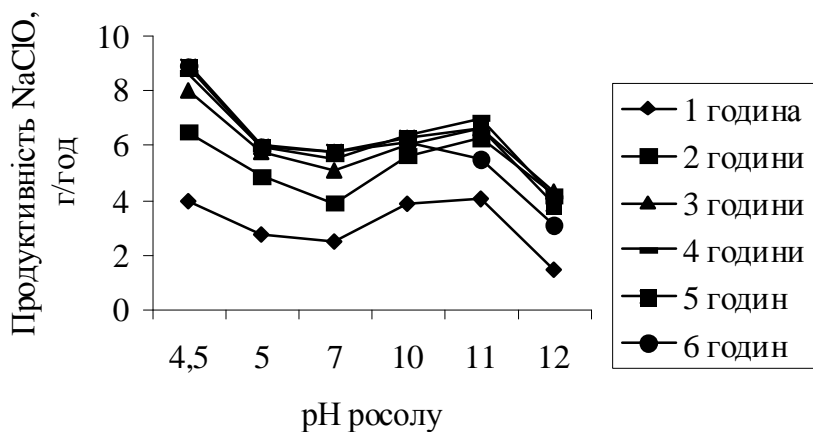


Рис. 2. Залежність продуктивності NaClO від рН розсолу

При збільшенні рН з 10 до 11 продуктивність установки зростає в наслідок утворення NaClO в анодній камері електролізу. Але при рН = 11 після 4 годин роботи спостерігається зниження концентрації гіпохлориту в наслідок підлучення аноліту OH^- з катодного простору.

Залежність продуктивності установки від рН анолізу та тривалості електролі-

но зростає агресивність аноліту, що призводить до корозії титанового анодного струмопідводу. Діапазон кислих рН також привабливий так як на нього не впливає міграція OH^- через діафрагму з катодного простору.

Висновки. Визначена концентрація NaCl для даного типу установки, що складає 180 г/дм³. Встановлено вплив рН на електрохімічне одержання NaClO. Визначено, що при рН = 4 ... 5 вихід за струмом NaClO найбільший. Однак підкислювання розсолу до рН нижче 4,5 призводить до значного під-

кислювання при анодного шару електроліту і як наслідок того руйнування поверхневого шару ОРТА та зниження його селективних властивостей.

Список літератури: 1. Яковлев С.В., Краснобородько И.Г., Рогов В.М. Технология электрохимической очистки воды. – Л.: Стройиздат, 1987. – 312 с. 2. Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. – Л.: Стройиздат, 1988. – 194 с. 3. Мазанко М.Ф., Новиков Е.А., Эбериль Е.А. Металлоксидные аноды в хлорной промышленности: достижения, проблемы, перспективы // Научные труды НИИ “Синтез” – М.: Московская типография № 11, 1996. – С. 28 – 155. 4. Слипченко А.В., Максимов В.В., Кульский Л.А. Современные малоизнашиваемые аноды и перспективы развития электрохимических технологий водообработки // Химия и технология воды. – 1993. – Т. 15, № 3. – С. 180 – 231. 5. Гевод В.С., Решетняк И.Л., Гевод С.В. и др. Национальные санитарно-гигиенические требования к качеству питьевой воды и проблема ее вторичного загрязнения в водопроводах крупных городов // Вопросы химии и химической технологии. – 2001. – № 2. – С. 112 – 116. 6. Горбачев А.К., Тульский Г.Г., Бровин А.Ю., Куликова Т.П. Влияние различных факторов на электрохимический синтез дезинфицирующих растворов гипохлорита // Вестник Харьковского государственного политехнического университета. – Харьков: ХГПУ. – 2000. – Вып. 115. – С. 43 – 46.

Надійшла до редколегії 15.04.08

УДК 666.762.11:666.762.8

Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, докт. техн. наук,
С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, НТУ «ХПИ»,
В.Н. СИДОРОВ, канд. техн. наук, УИПА

ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОРУНДОГРАФИТОВЫХ КАРБИДКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ

Представлено результати вивчення зміни уявної щільності, відкритої пористості і межі міцності при стиску після термічної обробки розроблених $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ -композитів, модифікованих введенням фосфатної добавки і комплексного антиоксиданту ($\text{Al} + \text{Si} + \text{фосфатна добавка}$). Встановлено, що введення фосфатної добавки разом з комплексним антиоксидантом $\text{Al} + \text{Si}$ до складу корундографітового SiC -вмісного вогнетриву на етилсилікатній зв'язці приводить до підвищення їх інгібруючої дії.

The results of study of green density, open porosity and strength after thermal processing for developed $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ - composites modified by introduction of phosphate additive and complex antioxidant ($\text{Al} + \text{Si} + \text{phosphate additive}$) has been given. It has been established, that the introduction of phosphate additive together with complex antioxidant $\text{Al} + \text{Si}$ in composition of alumina-graphite SiC -containing refractory on ethylsilicate binder results in increased inhibitor action.

Широкое применение графитсодержащих изделий в металлургической промышленности объясняется рядом их положительных свойств, повышенной шлако- и металлоустойчивостью, высокими теплопроводностью, огнеупорностью и температурой начала деформации под нагрузкой [1 – 3].

Отмечается [4], что к основным параметрам, влияющим на процесс окисления углеродсодержащих материалов, относятся тип окисляющего реагента (O_2 , H_2O , CO_2), температура окисления и время обработки [5]. Окисление протекает через хемосорбцию газообразного реагента, образование и разрушение углеродсодержащего соединения на поверхности изделия, при этом только часть поверхности принимает участие в реакции. Одновременно в процессе службы огнеупоров протекают сложные физико-химические процессы образования жидкой фазы, изменения химического и фазового состава, а также структуры огнеупоров, что существенно влияет на степень выгорания графита [6].

При нагревании от 800 до ~ 1100 °С окисление графита интенсифицируется в условиях отсутствия или низкого содержания жидкой фазы по реакции:



Подвод кислорода к чешуйкам графита происходит путем нормальной и молекулярной диффузии, скорость которой возрастает с повышением температуры, и поверхностной диффузии, скорость которой уменьшается с повышением температуры. Выше 1000 °С также протекает реакция



В интервале температур 1100–1350°С снижается скорость диффузии кислорода воздуха через сужающиеся каналы пор, скорость реакции (2) при повышении температуры падает из-за увеличения количества жидкой фазы и накопления продуктов этой реакции. При дальнейшем повышении температуры происходит изменение свойств жидкой фазы (уменьшение вязкости и поверхностного натяжения) при относительно постоянном ее содержании. Газовыделение при этом приводит к вспучиванию [7, 8].

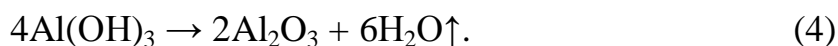
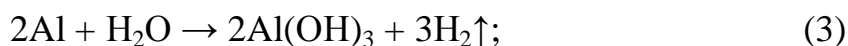
С целью защиты графита от выгорания применяются различные антиокислительные добавки, выбор которых осуществляют с учетом их участия в процессах, снижающих парциальное давление кислорода, но и в приповерх-

ностном фазообразовании, обеспечивающем формирование структуры с повышенными прочностными и коррозионными характеристиками [9, 10].

В данной работе представлены результаты изучения изменения кажущейся плотности, открытой пористости и предела прочности при сжатии после термической обработки разработанных огнеупорных материалов $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$, модифицированных введением фосфатной добавки (далее ФД) и комплексного антиоксиданта ($\text{Al} + \text{Si} + \text{ФД}$).

Составы разработанных $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ материалов следующие, мас. %: составы №9 и №14, соответственно, Al_2O_3 90 и 75; SiC 5 и 20; графит в обоих случаях 5; антиоксидантная добавка 1–10 (сверх 100 %); этилсиликатное связующее = 10 (сверх 100 %).

Увеличение содержания антиоксиданта $\text{Si} + \text{Al}$ до 5 мас. % вызывает разрыхление структуры в результате протекания реакций:



При этом максимальное разуплотнение материала на основе базового состава №9 наблюдается при введении 5 мас. % ФД, для базового состава №14 при введении ее в количестве 1 мас. % (рис. 1).

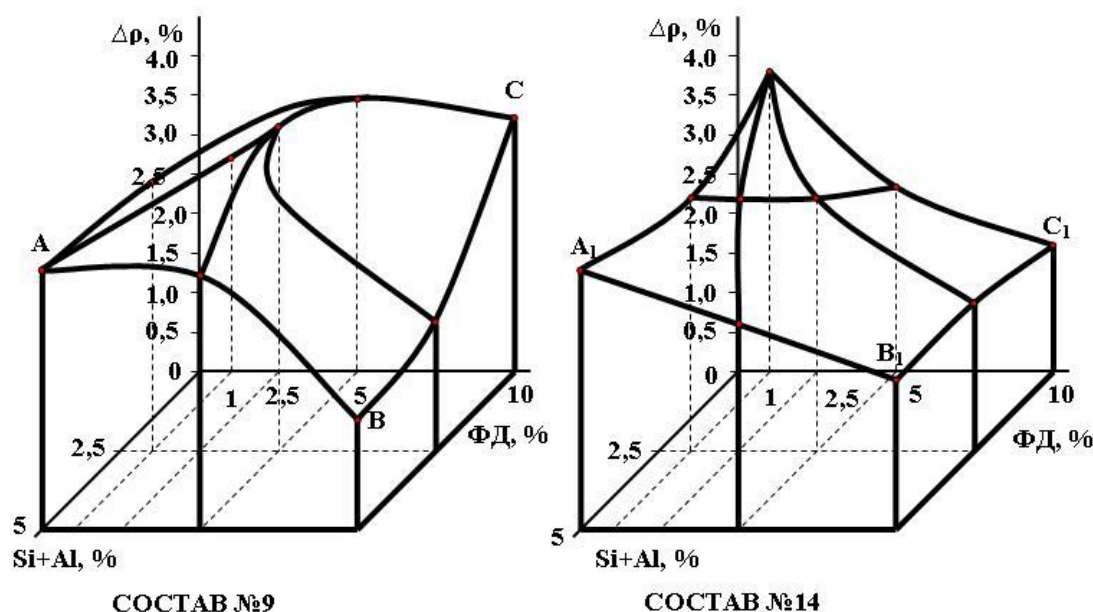


Рис. 1. Зависимость снижения плотности модифицированных корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов от количества ФД и антиоксиданта $\text{Si} + \text{Al}$

После 4-ч изотермической выдержки при 800 °С наиболее плотными являются материалы, содержащие максимальное количество комплексной антиоксидантной добавки – (5 мас. % Si + Al и 10 мас. % ФД), способствующей снижению окисления графита за счет образования большого количества стеклофазы.

Разупрочнение модифицированных комплексной антиоксидантной добавкой корундографитовых SiC-содержащих огнеупоров (рис. 2) носит несколько иной характер по сравнению с зависимостью для кажущейся плотности. Для точек А, В и С сравнение изменения величины изменения $\rho_{\text{каж}}$ и $\sigma_{\text{сж}}$ приведено в таблице. Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о том, что плотность и прочность для точек с максимальным содержанием антиоксидантов (т.А – Si + Al; т.В – Si + Al + ФД; т.С – ФД) имеют обратно пропорциональную зависимость: чем больше падение кажущейся плотности, тем меньше падение предела прочности при сжатии и наоборот. То есть установлено, что для более плотных термообработанных Al_2O_3 – SiC – C-материалов характерна меньшая прочность, чем для тех же материалов, но с более низкой кажущейся плотностью, в состав которых введено меньшее количество комплексной антиоксидантной добавки.

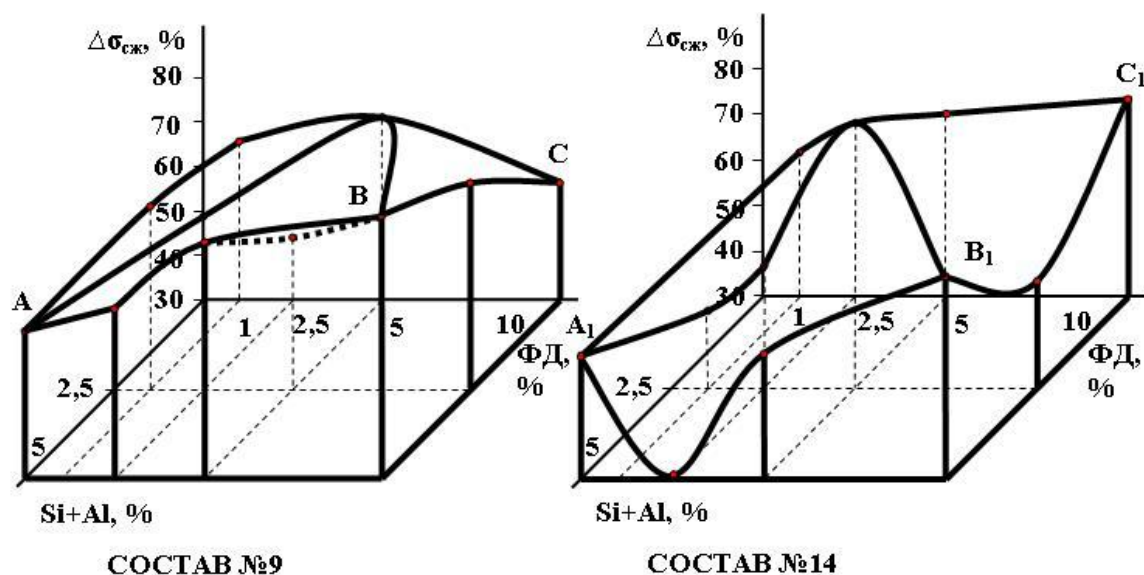


Рис. 2. Разупрочнение модифицированных корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов

Это объясняется следующим: уплотнению способствует образование стеклофазы, которая, являясь нетермостойкой, вызывает хрупкий характер разрушения по границам зерен огнеупорного наполнителя. Поэтому самые

плотные композиты с наибольшим количеством стеклосвязки имеют более низкую механическую прочность.

Таблица

Изменение физико-механических свойств модифицированных корундографитовых материалов

Состав	Точка	Количество антиоксиданта, % (сверх 100%)		Уменьшение плотности $\Delta\rho$, %	Падение прочности, $\sigma_{сж}$, %
		Si + Al	Фосфатная добавка		
9	A	5	–	3,27	63,16
	B	5	10	1,37	89,65
	C	–	10	3,23	56,14
14	A ₁	5	–	3,38	57,12
	B ₁	5	10	1,89	74,74
	C ₁	–	10	1,61	73,20

Величина ингибирующего коэффициента (I_k), показывающего, во сколько раз потеря массы в исследуемом образце меньше потери массы образца базового состава, растет с увеличением количества ФД, особенно при росте содержания от 5 до 10 мас. %. Зависимость I_k от количества вводимого комплексного антиоксиданта (Si + Al + ФД) имеет несколько иной характер: при введении 2,5 мас. % ФД значение ингибирующего коэффициента незначительно снижается по сравнению с I_k базовых составов, модифицированных только ФД. Далее с увеличением количества ФД от 5 до 10 мас. % величина I_k растет по сравнению с I_k базовых составов (рис. 3).

В результате проведенных исследований установлено, что введение фосфатной добавки в составе комплексного антиоксиданта совместно с Al + Si в корундографитовый SiC-содержащий огнеупор на этилсиликатной связке приводит к повышению их ингибирующего действия, на что указывает увеличение значения ингибирующего коэффициента более чем в 2 раза, а это способствует повышению стойкости к окислению этих материалов. Шлакоустойчивость разработанных материалов обеспечивается при введении антиоксидантов Al + Si в сочетании с ФД, взятой в количестве 5 мас. % [11].

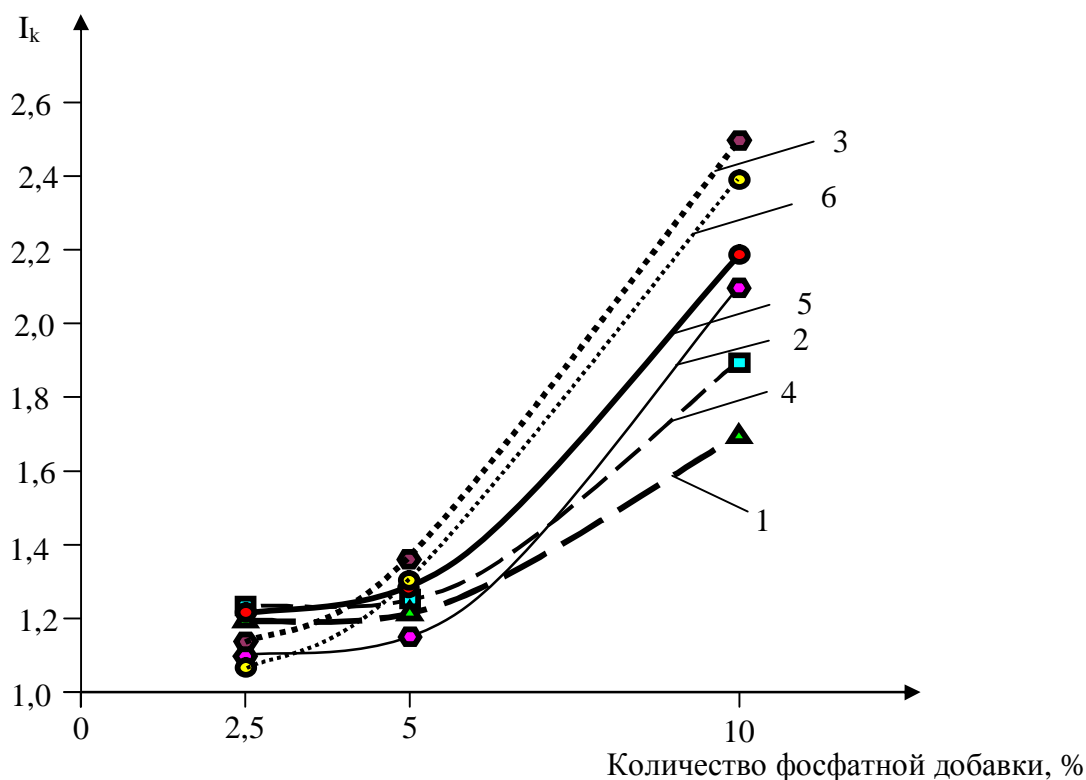


Рис. 3. Зависимость ингибирующего коэффициента от количества фосфатной добавки:

- 1 – базовый состав № 9;
- 2 – базовый состав № 9, модифицированный 2,5 масс. % добавки Al + Si;
- 3 – базовый состав № 9, модифицированный 5 масс. % добавки Al + Si;
- 4 – базовый состав № 14;
- 5 – базовый состав № 14, модифицированный 2,5 масс. % добавки Al + Si;
- 6 – базовый состав № 14, модифицированный 5 мас. % добавки Al + Si

Выводы

Моделирование физико-механических свойств модифицированных корундографитовых SiC-содержащих огнеупоров путем введения и варьирования количества компонентов комплексной антиоксидантной добавки позволяет влиять на процессы, происходящие в материалах при температурном воздействии и вызывающие термическое разрушение, в основе которых лежит возникновение напряжений в изделиях. Так как способность огнеупоров сопротивляться внешнему воздействию связана с механизмом взаимодействия структурных элементов, с их размерами, свойствами, прочностью сцепления, то разупрочнение корундографитовых карбидкремнийсодержащих материалов с использованием комплексного антиоксиданта (Al + Si + ФД) может быть объяснено терморазрушением стекловидного вещества, образующегося в результате взаимодействия компонентов шихты композиции

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiC} - \text{C}$ и SiO_2 . Количество ФД в составе комплексного антиоксиданта не должно превышать 5 масс. % для обеспечения необходимого эксплуатационного ресурса разработанного материала.

Список литературы: 1. Анголенко Л.А., Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Старолат Е.Е., Слюсарев Р.Б. Термомеханические свойства корундографитовых материалов с добавкой карбида кремния // Вестник НТУ "ХПИ". – № 25. – С. 7 – 12. 2. Факторы, влияющие на высокотемпературные свойства огнеупоров $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ -углерод. Liu Minsheng, Ma Aiqiong, Ma Lin (Китай, Xi'an University of Architecture and Technology). Naihuo cailiao = Refractories. – 2002. – 36. – № 3. – С. 148 – 150. 3. Углеродсодержащий огнеупор: Пат. 2151124 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035, 35/443 / Можжерин В.А., Саккулин В.Я., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Аксельрод Л.М., Штерн Е.А.; ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118178/03; Заявл. 02.10.1998; Оpubл. 20.06.2000. 4. Федосеев А. С. Окислительное модифицирование поверхности углеродных волокон: возможности и перспективы // Процессы и материалы химической промышленности. Сборник научных трудов. – Вып. 178. – Рос. хим.-технол. ун-т. – М.: Изд-во РХТУ. – 2000. – С. 85 – 93. 5. Влияние содержания углерода на свойства $\text{MgO} - \text{C}$ -огнеупоров // Новости черной металлургии за рубежом. – 2001. – №1. – С.113 – 114. 6. Formation of spinel—carbon composite clinker. Faghihi-Sani Mohammad-Ali, Yamaguchi Akira (Япония, Department of Materials Science and Engineering, Nagoya Institute of Technology. Gokisocho, Showaku, Nagoyashi 466-8555). Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi = J. Ceram. Soc. Jap. – 2001. – 109. – № 1274. – С. 851 – 857. 7. Карасик В.Л., Москаленко В.Г. Кинетика выгорания углерода в графитошамотных изделиях // Огнеупоры. – 1986. – №10. – С.19 – 21. 8. Усатиков И.Ф., Корнев В.В., Гальченко Т.Г. Исследование окисления углеродистых и графитированных блоков // Огнеупоры. – 1975. – № 7. – С. 59 – 64. 9. Способ изготовления антиоксиданта: Пат. 2147565 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/035 / Можжерин В.А., Саккулин В.Я., Мигаль В.П., Новиков А.Н., Салагина Г.Н., Александров Б.П., Аксельрод Л.М., Штерн Е.А.; ОАО «Боровичский комбинат огнеупоров». – № 98118179/03; Заявл. 02.10.1998; Оpubл. 20.04.2000. 10. Углеродсодержащий огнеупорный материал: Пат. 2214380 Россия, МПК⁷ С 04 В 35/52, 35/528. ОАО "Челяб. электрод, з-д", Нонишинева Н. П., Ружевская Л. П., Подкопаев С. А., Свиридов А. А., Шеррлюбе В. Г. № 2002104335/03; Заявл. 18.02.2002; Оpubл. 20.10.2003. 11. Анголенко Л.А., Семченко Г.Д., Тищенко С.В., Степанюк О.В. Шлакоустойчивость материалов на основе композиции $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiC}-\text{C}$ // Тезисы докл. Междунар. науч.-техн. конф. "Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности". – Харьков: Каравелла. – 2007. – С. 13–14.

Поступила в редколлегию 13.04.08

Содержание

1.	В.О. КУЛІК, А.А. САЛЄЙ, Л.В. ЗАХАРОВА, О.О. СІГУНОВ, Н.П. ПЄСКОВА ВІВЧЕННЯ ВПЛИВУ ДИСПЕРСНОСТІ СІРОВИННОЇ СУМІШІ, ЩО МІСТИТЬ ДОМЕННИЙ ГРАНУЛЬОВАНИЙ ШЛАК, НА МІКРОСТРУКТУРУ ТА БУДІВЕЛЬНО-ТЕХНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТНОГО КЛІНКЕРУ	3
2.	Е.В. КОНДРАЩЕНКО, Т.А. КОСТЮК ВОССТАНОВЛЕНИЕ БЕТОНА И ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ПРОНИКАЮЩЕЙ ГИДРОИЗОЛЯЦИЕЙ	8
3.	С.И. АВИНА, И.И. ГОНЧАРОВ, Л.Н. БОНДАРЕНКО, О.И. ПЛУГАНОВА АНАЛИЗ ПОТЕРЬ ПЛАТИНЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ НЕКОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ	13
4.	А.А. ПЕСТИНА, Е.П. ПИВОВАРОВ КИНЕТИКА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМЕ «АЛЬГИНАТ НАТРИЯ – CaCO ₃ – D-ГЛЮКОНО-δ-ЛАКТОН»	17
5.	Т.С. ТИХОМИРОВА, О.М. РАССОХА ВПЛИВ МОДИФІКАТОРІВ НА ТЕХНОЛОГІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ АДГЕЗИВУ НА ОСНОВІ СЕВІЛЕНУ	23
6.	С.Н. КОЗУБ, А.А. ЛАВРЕНКО, Г.И. ГРИНЬ, П.А. КОЗУБ, Д.Н. ДЕЙНЕКА, Л.Н. БОНДАРЕНКО СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАДМИЯ	28
7.	І.Л. СОЛНЦЕВА, Є.І. ЧЕРНОВ, Є.К. ГРИШКО, Л.О. БЕЛЄВЦОВА, О.В. БЛИЗНЮК МОДИФІКАТОРИ ДЛЯ ПОЛІВІНІЛХЛОРИДНОГО ПЛАСТИЗОЛЯ, ЯКИЙ ВИКОРИСТОВУЮТЬ ПРИ ВИГОТОВЛЕННІ КОСМЕТИЧНИХ КИСТЕЙ РУК	36
8.	В.И. УБЕРМАН, Л.А. ВАСЬКОВЕЦ НОРМИРОВАНИЕ И КОНТРОЛЬ СОДЕРЖАНИЯ КОАГУЛЯНТОВ ПРИ ОТВЕДЕНИИ ЛОКАЛЬНО ОЧИЩЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД В ЦЕНТРАЛИЗОВАННУЮ КАНАЛИЗАЦИЮ	41
9.	О.Н. БЛИЗНЮК, А.С. САВЕНКОВ, В.А. ЯКОВИШИН, Н.М. УШАКОВА КИНЕТИКА ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ	56
10.	Э.Б. ХОБОТОВА, В.И. ЛАРИН, Л.М. ЕГОРОВА, М.А. ДОБРИЯН РЕШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ТРАВЛЕНИЯ МЕДИ	63
11.	Ю.Б. ДАНИЛОВ, В.Н. КОЛОМИЕЦ, М.А. ХАРЧЕНКО, С.А. ЛАДЧЕНКО ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ОТБЕЛКИ КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ПУТЕМ ПРИМЕНЕНИЯ ФТОРОПЛАСТОВЫХ ТЕПЛОМАСООБМЕННЫХ АППАРАТОВ	68
12.	А.П. МЕЛЬНИК, В.Ю. ПАПЧЕНКО, О.М. ГЕТМАНЦЕВ ДОСЛІДЖЕННЯ КІНЕТИКИ РЕАКЦІЇ АМІДУВАННЯ СОНЯШНИКОВОГО ФОСФАТИДНОГО КОНЦЕНТРАТУ	74
13.	Л.А. ФРОЛОВА, А.Т. КОЛОДЯЖНЫЙ, Ю.Н. КОЛОТУХИНА ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА ОСАЖДЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ГЕТИТА	78
14.	О.О. ГОРБЕНКО, С.В. СОРОКІНА РОЗРОБКА ДОДАТКОВИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КЕРАМІЧНИХ ГОРЩИКІВ ДЛЯ КВІТІВ	82

15.	А.Н. СУЛИМА, И.А. СУЩЕНКО, Л.И. БАКШЕЕВА, И.П. ШЕПОТЬКО, Л.С. МОЛОДЦОВА, М.Ю. ВАСЮК ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ ПРОЦЕССА ЭКСТРАКЦИИ В КОЛОННЫХ АППАРАТАХ	85
16.	І.М. ЛУЦЕНКО, С.В. СОРОКІНА ВПЛИВ РІЗНИХ ВИДІВ ДОБРІВ НА ДЕКОРАТИВНІСТЬ ГОРЩИКОВОЇ КВІТКОВОЇ ПРОДУКЦІЇ	89
17.	Д.В. БОГЛАЄНКО ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ЗНЕШКОДЖЕННЯ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК ПАРОГАЗОВОЇ СУМІШІ В ПРОЦЕСІ ВИРОБНИЦТВА ХЛОРВІНІЛОВИХ ШПАЛЕР	93
18.	А.А. НЕСТЕР ВТІЛЕННЯ І ІНТЕНСИФІКАЦІЯ ФАЗОВО-ДИСПЕРСНИХ ПЕРЕТВОРЕНЬ В ЗАМКНЕНИХ СИСТЕМАХ ВОДНОГО ГОСПОДАРСТВА	99
19.	И.В. УДАЛОВ, О.А. ШЕСТАКОВА РАЦИОНАЛЬНОЕ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ И ОХРАНА ВОДНЫХ РЕСУРСОВ ХАРЬКОВСКОЙ ОБЛАСТИ	108
20.	В.Н. НАЗАРОВ, Я.С. МАРЧЕНКО, С.В. ТАРАН СИНТЕЗ ЗАМЕЩЕННЫХ ГИДРАЗОНОВ 9-ГИДРОКСИ-9-ФЛУОРЕНКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ	116
21.	Р.Н. ШЕВЦОВ, Ю.Ю. ТРЕТЬЯКОВА, Л.Д. ПИЛИПЧАТИН АНДАЛУЗИТ, КАК ДОБАВКА В БЕЗУСАДОЧНЫЕ ВЫСОКОГЛИНОЗЕМИСТЫЕ НАБИВНЫЕ МАССЫ	119
22.	В.Г. САЛЬНИК, В.А. СВІДЕРСЬКИЙ, Л.П. ЧЕРНЯК ВДОСКОНАЛЕННЯ СКЛАДУ ШЛІКЕРНИХ МАС ДЛЯ ВИГОТОВЛЕННЯ САНІТАРНОЇ КЕРАМІКИ	127
23.	Ю.О. КАРТАШОВА, О.І. ПИЛИПЕНКО, О.П. ПОСПЄЛОВ, Б.І. БАЙРАЧНИЙ, Ю.Л. АЛЕКСАНДРОВ, Г.В. КАМАРЧУК ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ ТА ФУНКЦІОНАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ СРІБНИХ НАНОСТРУКТУР	135
24.	А.Д. БОЛЫЧЕВЦЕВ, Н.А. ЛЮБИМОВА, А.А. ЧУРСИН, ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ КОНТРОЛЬ НЕПРЕРЫВНЫХ ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ И ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТОВ. ЕГО ОТЛИЧИТЕЛЬНЫЕ ПРИЗНАКИ	142
25.	Н.А. АВРАМЕНКО, В.А. ДИОРДИЦА, А.П. ОМЕЛЬНИК, В.В. ЛЕВЕНЕЦ, Н.П. УСИКОВ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	151
26.	О.М. ПРОСКУРНЯ, І.В. ГУРЕНКО, Ю.М. ЛАНТУХ ПРОВЕДЕННЯ ПРОЦЕДУРИ ВИЗНАЧЕННЯ ЕКОЛОГІЧНИХ АСПЕКТІВ НА ПІДПРИЄМСТВІ ПРИ ФОРМУВАННІ ЕКОЛОГІЧНОЇ ПОЛІТИКИ	159
27.	О.О. СМЕРНОВ, Г.Г. ТУЛЬСЬКИЙ УДОСКОНАЛЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНОГО СПОСОБУ ОДЕРЖАННЯ ВОДНИХ РОЗЧИНІВ NaClO	163
28.	Л.А. АНГОЛЕНКО, Г.Д. СЕМЧЕНКО, С.В. ТИЩЕНКО, Е.Е. СТАРОЛАТ, В.Н. СИДОРОВ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОРУНДОГРАФИТОВЫХ КАРБИДКРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ОГНЕУПОРОВ	167

НАУКОВЕ ВИДАННЯ

ВІСНИК

НАЦІОНАЛЬНОГО ТЕХНІЧНОГО
УНІВЕРСИТЕТУ “ХПІ”

Тематичний випуск
“Хімія, хімічна технологія та екологія ”

Збірник наукових праць

Випуск № 10

Науковий редактор д.т.н., проф. М.І. Рищенко

Технічний редактор С.З. Зеленцов

Відповідальний за випуск к.т.н. І.Б. Обухова

Обл.-вид. № 100-08

Підп. до друку 05.05.2008. Формат 60x84 1/16. Папір офісний.
RISO-друк. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. 10. Обл.-вид. арк. 10.
Наклад 300 прим. Перший завод 1-100. Зам. № 358. Ціна договірна.

Видавничий центр НТУ “ХПІ”.

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 116 від 10.07.2000 р.
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21

Надруковано у СПДФО Ізрайлев Є.М.
Свідоцтво № 04058841Ф0050331 від 21.03.2001 р.
61002, м. Харків, вул. Фрунзе, 16